

文件编号: WU-ISCMS-QM 2024B820

版本号: V1.0

受控状态:

分发号:

分子科学公共实验平台

质量管理文件

连续波电子顺磁共振波谱仪

Bruker E500 标准操作规程

2024 年 10 月 28 日发布

年 月 日实施

分子科学公共实验平台 发布

修订页

[illegible]

目 录

1. 目的	1
2. 范围	1
3. 职责	1
4. 磁共振实验室安全管理规范	2
5. 磁共振实验室设备管理规范	6
5.1. 使用制度	6
5.2. 预约制度	7
5.3. 培训考核制度	8
6. 实验内容	8
6.1 仪器介绍	9
6.2 样品的准备	9
6.2 实验准备	13
6.3 1D CW EPR 实验	29
6.3.1 1D Field Sweep	29
6.3.2 1D Time Sweep	33
6.4 2D CW EPR 实验	37
6.4.1 2D Field-Power Sweep 实验	37
6.4.2 2D Field-Delay Sweep 实验	39
6.4.3 2D Field-Modul.Amp. Sweep 实验	42
6.4.4 2D Time-Field Sweep 实验	44
6.5 重要功能及附件使用	46
6.5.1 Iris Down	46
6.5.2 常温/低温转角实验	48
6.5.3 自旋数计算	53
6.5.4 低温附件的使用	54
6.5.5 高温附件使用	63
6.5.6 快扫实验模式	66
7. 记录	68

1. 目的

建立立式连续波电子顺磁共振波谱仪标准操作规程, 使其被正确、规范地使用。

2. 范围

本规程适用于所有使用电子顺磁共振波谱仪的用户。

3. 职责

3.1. 用户: 严格按本程序操作, 发现异常情况及时汇报实验室技术员。

3.2. 实验室技术员: 确保操作人员经过相关培训, 并按本规程进行操作。

3.3. 文章致谢格式

根据学校指导意见, 使用各校级平台仪器设备表征产生的科研成果必须致谢平台。如果您在文章成果中使用了光谱、色质谱、磁共振波谱以及其他属于分子科学平台的仪器设备, 请务必在文末致谢分子科学公共实验平台。

英文文章致谢:

①Acknowledgement: The author thanks (Dr. XXX from) Instrumentation and Service Center for Molecular Sciences at Westlake University for (the assistance/discussion/supporting in) ... measurement/data interpretation.

②Coauthorship on the resulting publications would be appreciated if our staff make technical contributions (including but not limited to critical sample preparation, novel experiment designation and comprehensive data analyzation).

Affiliation address: "Key Laboratory of Precise Synthesis of Functional Molecules of Zhejiang Province, School of Science, Instrumentation and Service Center for Molecular Sciences, Westlake University, 18 Shilongshan Road, Hangzhou 310024, Zhejiang Province, China."

中文文章致谢:

① 致谢: 感谢西湖大学分子科学公共实验室平台 XXX 博士(或者 XXX 老师)在.....表征或数据分析上提供的帮助。

② 共同作者: 如果分子科学平台老师在您课题组样品表征或文章发表上有重要技术贡献(包括但不限于关键样品制备、新型实验设计和深度数据分析), 我们感谢您将相关

老师列为共同作者, 作者单位地址如下: 西湖大学, 分子科学公共实验平台, 功能分子与精准合成浙江省重点实验室, 杭州, 310030, 浙江。

4. 磁共振实验室安全管理规范

- 4.1. 进入实验室的所有用户应熟悉消防安全基本知识、化学危险品安全知识以及用电/用水/用气常识。
- 4.2. 严格遵守磁共振实验室的各项安全管理规范, 注意警示标识。
- 4.3. 实验室仪器须经培训考核后方可操作, 并严格遵守仪器常规操作流程进行实验, 未经考核者严禁使用; 未经允许, 严禁进行非 SOP 中规定的其他操作, 或擅自修改仪器、使用非指定部件, 或在拆下安全装置的情况下操作仪器。
- 4.4. 严禁在磁共振实验室各类仪器上使用 USB 拷贝数据, 严禁私自接入网络。
- 4.5. 未经技术负责人同意, 用户不得私自删除测试所得原始数据。若处于数据保密考虑, 不想将原始数据保存在仪器电脑上, 用户需与技术负责人协商后删除仪器操控电脑上数据, 同时平台将定期备份原始数据。
- 4.6. 用户上机实验必须严格按照操作规程进行, 实验室技术员应经常巡视, 及时纠正违规操作, 消除安全隐患; 做完实验后, 应整理好相关实验区域并做好实验记录。
- 4.7. 样品制备、装送样品时必须戴手套; 为防止交叉污染, 严禁戴手套操作仪器操控界面, 严禁戴手套开关门。
- 4.8. 保持实验工作区域整洁, 相关工具放置在指定位置; 严禁摆放与实验无关的个人物品, 严禁在实验室饮食或抽烟。
- 4.9. 严格遵守学校规章制度, 有毒废物、试剂、器皿、利器等分类回收。
- 4.10. 实验室人员离开前必须认真检查实验室的电是否关闭, 离开时随手关门。
- 4.11. 仪器操作过程中出现设备故障、异响、异味、冒烟等异常现象时, 请第一时间联系实验室技术员, 不得擅自修理设备。
- 4.12. 因违规操作或其他失误造成安全事故, 相关责任人将受到通报批评及相应处罚。
- 4.13. 使用环境要求:
 - (1) 保持良好的散热条件。特殊情况下, 室内温度也不可低于 0°C , 最高不超过 35°C 。为避免因电路板过热而损坏, 在使用本仪器的过程中禁止堵住通风口。空气流

通设备或者空调及加热设备, 不要直接对着仪器使用。安装场所不能有振动。若室温超过规定范围, 或散热不良导致仪器过热, 请立即关闭仪器电源, 确保散热条件正常后再开启仪器。

- (2) 请勿在潮湿环境下操作仪器。设备工作湿度必须小于 65%, 不能结霜 (温度超过 30℃ 时, 湿度必须小于 70%)。特别注意雨天仪器运行的环境湿度。湿度过大时, 磁体、微波桥、电流源等需要使用水冷的设备可能会挂水珠, 仪器内部会出现电路短路等危险情况, 导致仪器损坏或使用寿命简短。为避免出现此类危险情况, 请勿在潮湿环境下操作仪器。若磁体等仪器部件表面出现凝水, 请立即关闭仪器电源, 关闭水冷设备, 并及时清理表面凝水, 必要时请在仪器周围配备除湿机。保证室内湿度正常后再使用仪器。
- (3) 严禁将易燃易爆物品带进实验室或者靠近仪器。为避免人身伤害或仪器损坏, 严禁易燃易爆物靠近本仪器。如果一定要使用易燃或毒性样品, 确保在仪器必要处安装排风设备。不要在充满灰尘或腐蚀性气体处安装仪器, 这不利于仪器的稳定运行和操作。
- (4) 注意搬运安全。为避免对仪器面板上的按键、接口、指示灯等部件造成损坏, 请注意搬运安全。请勿私自拆装仪器或部件, 否则造成的仪器损坏或影响仪器正常使用。
- (5) 远离高温环境。为避免发生危险, 严禁在高温环境中放置、安装或使用仪器。
- (6) 远离强磁场环境。本仪器附近不要安装其他产生强磁场的设备。过强的磁场环境会影响仪器的精确测量。
- (7) 远离震动环境。强震动会直接破坏光路系统, 导致谱仪不能正常工作, 避免在强震动噪声环境下长时间使用仪器。
- (8) 水冷机的使用与维护。仪器在使用过程中需要使用水冷设备对电磁体、电流源、微波桥等部件进行冷却。使用仪器前, 请确保水冷系统储水正常、水冷设备已开启并运行至设置的温度范围内。使用仪器时, 请留意水冷机的温度, 若水冷机温度超过设置温度, 出现不制冷情况, 请立即关闭仪器, 防止过热掉电、损伤仪器。水冷系统内的水需要定期更换, 水冷机内部储水结构应定期进行清洁。

水冷机的外机一般安装于室外, 请定期清理外机滤网上的灰尘及杂物, 避免影响水冷机制冷效果。

- (9) 水质要求。更换水冷系统的水时, 需使用去离子水, 以免污染水冷机, 影响制冷效果, 并进一步影响仪器正常使用。

4.14. 电气安全事项:

- (1) 仪器在正常运行时以及在预期的非正常状态下不会危害人体和周围设备。当发生非预期的故障时, 应立即切断电源。
- (2) 所有仪器的金属外壳均有良好的接地装置。未经允许, 请勿拆卸任何仪器的保护盖或面板, 不要靠近或接触任何仪器的带电部分。
- (3) 如需进行谱仪的任何清洁工作, 请先关闭仪器并断开电源。
- (4) 仪器接电工作前, 请确保仪器供电接地正常, 请勿在断开或绕过接地线的情况下操作仪器, 防止仪器浮地引入噪声, 造成仪器损坏。
- (5) 若有需要打开机柜门, 打开之前, 请先关闭仪器电源; 机柜门打开时, 请勿上电, 防止漏电触电。

4.15. 化学安全事项:

- (1) 必须牢固树立安全的意识, 严格规范实验操作, 遵循实验安全守则。在化学实验室中安全非常重要, 您必须保持高度的警惕, 因为它时刻潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性, 稍有不慎, 就容易发生意外事故。
- (2) 实验中如果需要接触危险化学品、有毒物质或封闭液体样品, 必须采取一切必要的安全预防措施, 避免直接接触这些物质。
- (3) 当有任何泄漏、破碎等危险操作时, 须提前做好防护: 戴上安全眼镜、面罩和其他实验防护服。当有爆炸危险时, 还需使用防护屏障。
- (4) 确保工作区域整齐、清洁, 具有良好的通风。禁止在实验台面或其他工作区域使用挥发性、可燃性或酸性液体。
- (5) 熟悉实验样品和化学试剂的物理化学性质, 尤其是使用有机试剂、易燃易爆化学品时, 注意控制温度、气压等安全实验条件。

- (6) 在处理加热和低温的密封样品时, 需要特别小心。注意因温度变化可能造成的样品管破裂, 当心飞溅的液体或气体。
- (7) 压缩气体、易燃易爆试剂需远离热源, 相互反应的化学品应隔离
- (8) 确保所有的化学容器都有正确的标签和分类, 特别是危险物品都有清楚的标签或警告。
- (9) 不要品尝或吸入没有标记的化学物质。
- (10) 实验过程中需要使用液氮、液氦进行低温、或使用可会发性化学气体, 建议时刻注意实验室含氧量监控, 确保实验人员人身安全。
- (11) 对于强酸、强碱、强腐蚀性、产气以及在发生化学反应的样品必须与实验室管理员讨论后测试, 请勿随意自主上机。

4.16. 微波安全事项

- (1) 金属密闭体中的微波是非常安全的。遵循以下注意事项, 避免仪器和实验人员受到微波伤害。
- (2) 当仪器处于工作状态时, 请勿打开微波桥保护壳。
- (3) 当微波电源打开时, 请勿使微波桥输出端口处于开放状态。切忌将输出端正对眼睛, 强信号的输出会定向高压, 对人体, 特别是眼睛造成伤害。
- (4) 仪器安装及更换探头时, 请将谱仪关机。

4.17. 低温安全事项

- (1) 实验前检查使用的低温设备, 确保其各连机件部分无松脱、松动现象, 制冷部分和管道必须密封、无漏现象。
- (2) 使用低温设备时, 请确保实验室通风, 避免实验室空气中氮气或氨气含量过高造成窒息。
- (3) 在操作低温液体时需要穿上合适的个人保护装备。包括特殊的防冷冻剂手套、护目镜、完全脸部护罩、密封的围裙或外套、长裤和高筒鞋。手套要防渗漏并且足够大, 如果低温液体溅出则易脱去。不能戴手表、戒指和其他珠宝等。4. 操作低温设备时, 请先熟悉低温设备具体操作步骤, 且确保有有经验的实验人员在场。新手切勿独自操作设备, 避免造成自身和仪器的损害。

- (4) 低温环境下更换样品时, 请确保低温杜瓦内正压, 并及时用样品塞塞住样品管入口, 防止空气进入低温恒温器造成设备堵塞。
- (5) 低温环境下取出样品前, 请抓牢样品管, 再旋松样品管夹具的螺旋帽防止腔内正压直接将样品崩出腔外, 损坏样品管, 污染样品。
- (6) 低温环境下取出样品前, 请先轻轻转动样品管夹具, 防止样品管和夹具与探头粘连, 若转不动, 请将仪器升温至常温, 再取出样品。
- (7) 低温环境下取出和放入样品时, 请动作缓慢轻柔, 保持样品管夹具与探头样品导入口方向一致, 始终防止样品管在低温环境下破碎, 掉入低温恒温器, 破坏低温系统:
- (8) 低温环境下取出的样品管切勿用手直接接触, 防止冻伤。
- (9) 常温样品放入低温恒温器前, 请先放到液氮中冷冻, 特别是液体样品, 防止降温速度过快导致样品管碎裂, 污染探头及恒温器

4.18. 强磁场安全事项

- (1) 本仪器属于强磁场设备, 一切易受磁场影响或者影响磁场的仪器设备都应该远离本设备。设备周围 1m 内不能存在铁磁性材料以免对磁场产生影响。电磁铁周围 1m 以内不能有放射和易受磁场干扰的仪器 (比如说配电箱、振动设备、X 射线等)
- (2) 严禁体内有铁磁性物质、心脏起搏器或装有其它铁磁性医疗辅助器械或义肢的人员操作本套系统。手机、手表、银行卡或其他磁卡, 硬盘或其他磁存储介质, 都有可能受本套系统的磁场影响而遭到损坏, 操作人员严禁携带上述物品操作本套系统。

4.19. 其他安全事项: 若需要搭配激光、光照等设备使用本仪器时, 请注意激光类仪器使用安全进行光学对准调试和实验过程中, 请注意光源的功率不易过高, 不可将高功率光源直接照射到出探头光学窗口的仪器其他部分。使用过程中, 请戴光学护目镜保护眼睛, 避免直视光源和光路。

5. 磁共振实验室设备管理规范

5.1. 使用制度

该仪器遵从学校“科研设施与公共仪器中心”对大型仪器设备实行的管理办法和“集

中投入、统一管理、开放公用、资源共享”的建设原则，面向校内所有教学、科研单位开放使用；根据使用机时适当收取费用；并在保障校内使用的同时，面向社会开放。

电子顺磁共振样品检测方案分为三类：

- (1) 培训测试：用户负责装样，与技术员共同操作仪器并做数据处理；
- (2) 自主测试：用户负责装样，并独立操作自动进样器控制软件；
- (3) 维护/开发测试：技术员负责装样，定期检测仪器性能、维护设备运行、开发新方法/技术。

该仪器的使用实行预约制度，请使用者根据样品的测试要求在学校“大型仪器共享管理系统”（以下简称大仪共享）进行预约，并按照规定登记预约信息。

5.2. 预约制度

请严格遵守预约时间使用仪器，以免浪费机时。如需调换时间段，在技术员同意下可与其他使用者协商。因故不能在预约时间内测试者，请提前 2 小时取消预约并通知技术员。如无故不遵预约时间，将被取消 1 个月的预约资格。

预约时段		预约时间/每人	测试内容
周一至周日	全天	无限制	自主测试 维护/开发测试 培训测试

- (1) 校内使用者须经过技术员的实验操作培训，考核合格后方可上机使用；
- (2) 实验开始时务必在实验记录本上登记，结束时如实记录仪器状态；
- (3) 严禁擅自处理、拆卸、调整仪器主要部件。使用期间如仪器出现故障，使用者须及时通知技术员，以便尽快维修或报修，隐瞒不报者将被追究责任，加重处理；
- (4) 因人为原因造成仪器故障的（如硬件损坏），其导师课题组须承担维修费用；
- (5) 不可擅自做变温实验，如有需求请务必联系技术员；
- (6) 原始数据不允许在仪器工作站上删改，尤其不允许用 U 盘与移动硬盘直接拷贝。使用者应根据需求与技术员联系传送数据；实验数据在本实验室电脑中保留 2 年。
- (7) 使用者应保持实验区域的卫生清洁，测试完毕请及时带走样品，技术员不负责保

管。使用者若违犯以上条例, 将酌情给予警告、通报批评、罚款及取消使用资格等惩罚措施。

5.3. 培训考核制度

校内教师、研究生均可提出预约申请, 由技术员安排时间进行培训, 培训内容包括仪器使用规章制度、安全规范、基本硬件知识、标准操作规程等。培训结束后, 培训者可预约技术员进行考核。

实验室技术员认为培训者达到独立操作水平后, 给予培训者授权在规定范围内独立使用仪器。如果因为人为操作错误导致仪器故障者, 除按要求承担维修费用之外, 给予降级重考惩罚、培训费翻倍。

仪器使用过程中, 仪器出现故障及错误提示信息时, 应即时通知技术员。

6. 实验内容

***基理系统登陆

接入大仪网的仪器操作电脑均需要登陆基理锁屏界面。

- (1) 如图 (a), 如界面显示“一卡通用户”, 请在 Account 输入预约者的一卡通账户, Password 栏输入相应账户密码, 点击 Submit;

注意: 如账号或密码输入错误, 请按键盘 Delete 键进行删除, 再重新输入; 禁止点击 Cancel, 否则仪器会自行关机。

- (2) 如图 (b), 如界面显示“LIMS User”, Account 显示 Administrator, 请与相关老师联系。



图 6-1 基理登录界面

6.1 仪器介绍

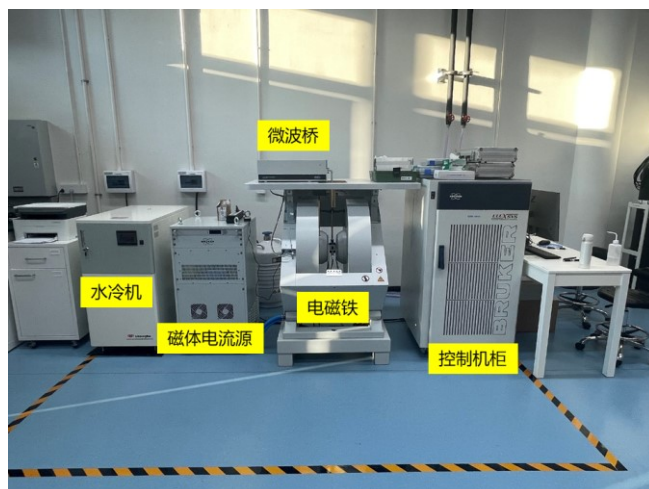


图 6-2 仪器配置及微波桥示意图

6.2 样品的准备

(1) 固体样品

样品夹具（图 6-3）配备多种规格，可以适配不同外径的顺磁管，例如 3 mm 外径顺磁管可使用下图中 2 号尺寸夹具，4 mm 及 5 mm 外径顺磁管可使用下图中 3 号夹具。根据顺磁管的尺寸选择合适的夹具，并替换谐振腔上的堵头。

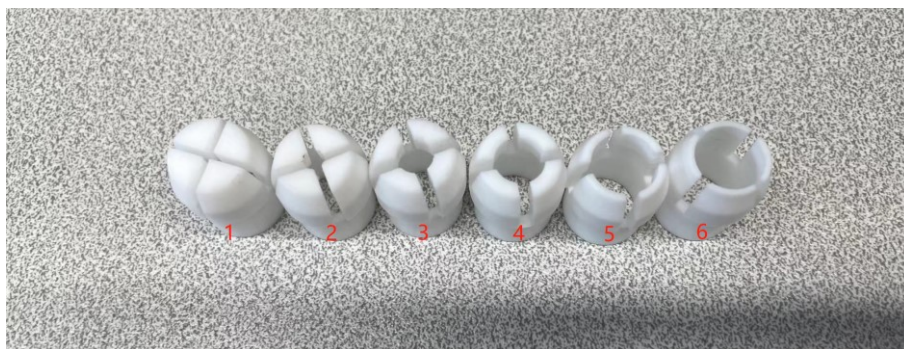


图 6-3 样品管夹具（从左至右对应编号 1-6 号）

固体样品装样尽量选择粉末样品颗粒大小不作特别要求，若为薄膜带衬底样品，宽度 $\leq 2\text{ mm}$ 可保证适配所有顺磁管（最小顺磁样品管内径在 2 mm ）。样品质量依据材料自身性质一般控制在几毫克至 0.2 g 左右。另外，吸波材料不适合做 EPR 测试。样品的高度建议 $\geq 1\text{ cm}$ ，装入顺磁管最低端，样品的中心位置应对齐微波桥上蓝线标记的下沿如图 6-4 红色虚线所示，也可在外部比对谐振腔中心区域直接参照谐振腔深度进行测量。

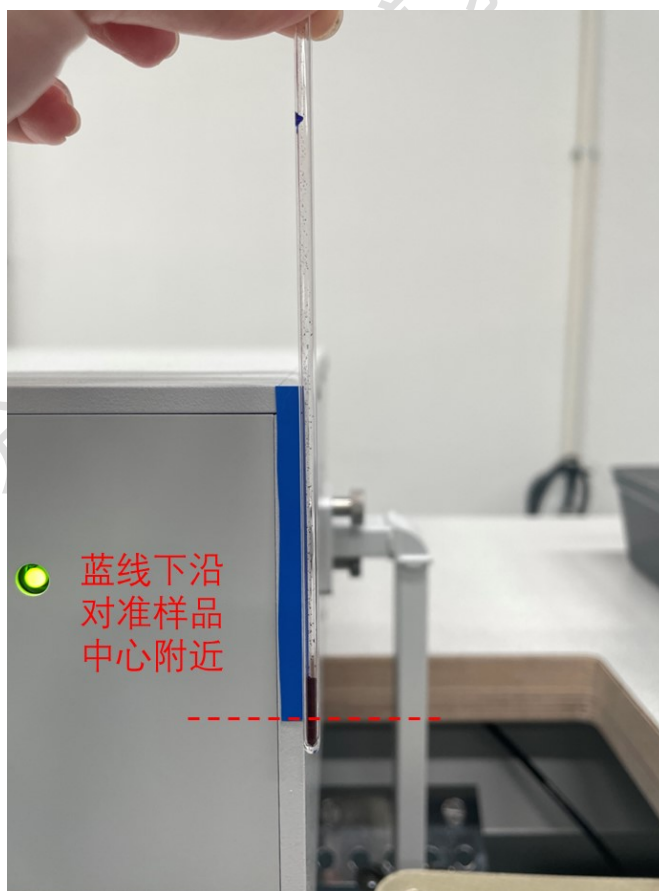


图 6-4 固体样品装样

(2) 液体样品

将毛细管插入液体样品中, 如图 6-5, 吸收液面的高度尽量到黑色细线标识处, 随后将毛细管口用封口泥封住, 用擦镜纸擦干净毛细管口多余封口泥, 确保没有液体渗漏。并将毛细管放入顺磁管中。随后装入样品杆, 装杆及中心位置对齐方式与固体样品相同。



图 6-5 液体样品装样

装样或者换样时需用堵头堵住进样口, 防止空气中的水分或者灰尘进入。样品放入探头之前, 用纸巾擦拭样品管外部, 确保样品管外部无污染。双手拿起样品杆, 小心竖直地将样品杆放入探头内, 确保使用适合样品管尺寸的夹具(夹具选择见 6.2 (1) 固体样品准备)。在拧紧夹头螺母之前, 管子应该稍微松一点, 让样品的底部应该放在底

座上的凹痕中, 这样可以确保样品水平居中。通过松开底部夹头螺母和上下移动底座来调节高度。因为基座可以给出 EPR 信号, 因此要确保基座不在谐振器中, 否则会降低灵敏度。拧紧顶部夹头螺母, 以牢固地固定样管, 拧紧底部夹头的固定底座, 至此完成样品准备。

注意: 此操作过程中须保证电子产品远离磁体。为避免电子产品, 尤其是手表等的损坏, 请先取下电子产品, 然后再将手伸进磁铁间隙中。

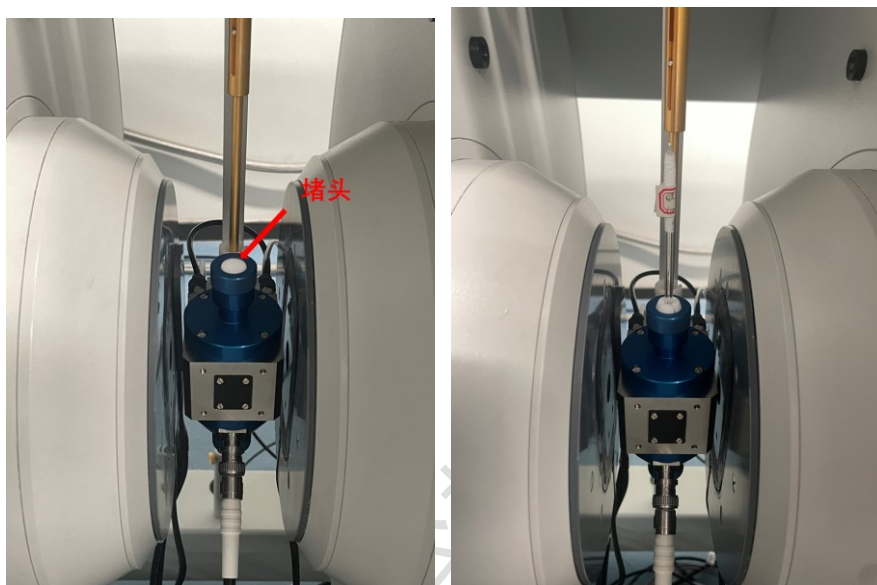
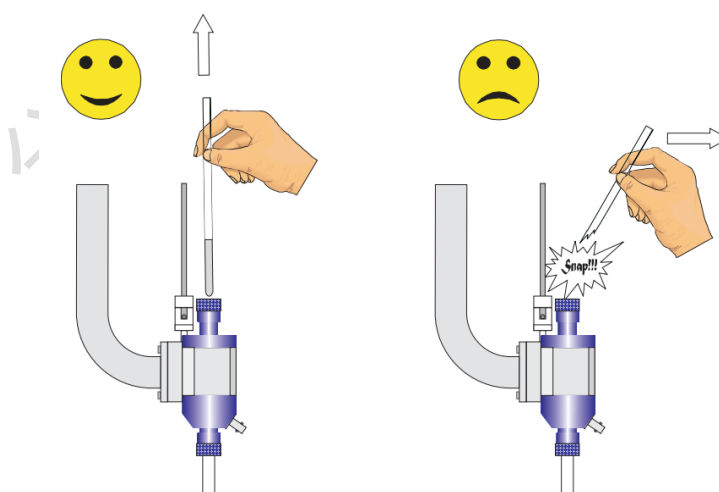


图 6-6 样品准备



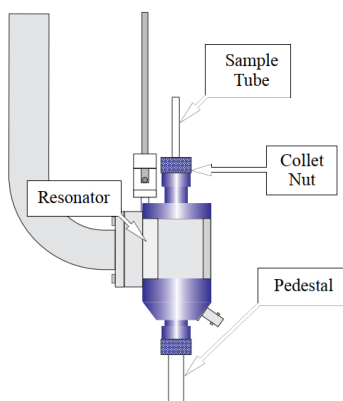


图 6-7 样品正确放置与错误放置示意图

6.2 实验准备

6.2.1 开机准备

开机流程：

- 打开墙上的水冷管路
- 打开仪器水冷机
- 向上打开电流源背后的空开 Main switch
- 打开机柜
- 连接设备 Acquisition>Connect to Spectrometer, 出现 localhost 点 OK
- 调谐完成后点击电流源前部面板上的 Main Power on。

每一步开机操作对应图片详见下文。

Step1: 依次打开墙上水冷管路出水和回水阀门（蓝色），其余阀门尤其是红色阀门的位置禁止轻易改动，请维持现状。

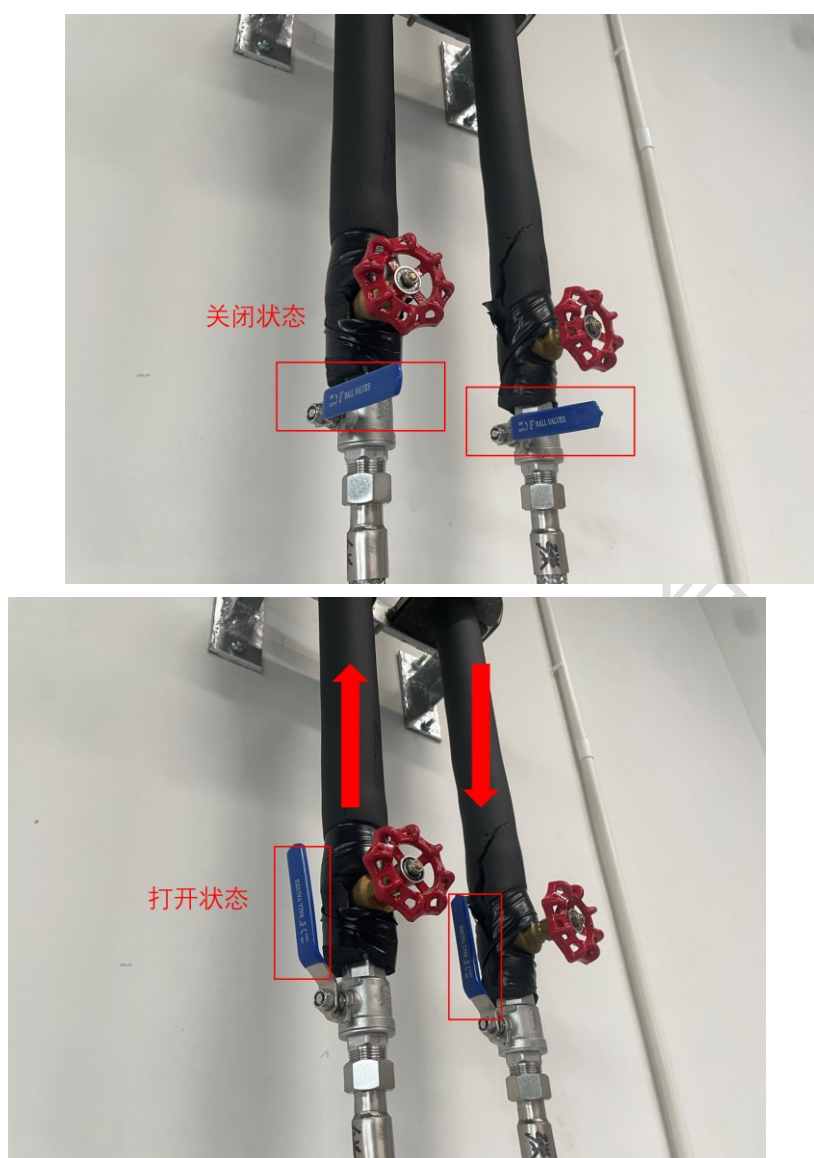


图 6-8 学校水冷管路开启步骤

Step2: 打开水冷机开关。



图 6-9 水冷机开关

Step3: 打开电源背后空开。注意开关是左边第一个 Main Switch, 开关向上打开后处于 Power Off 的状态, 此时可以进行 Main Power On 也可以等调谐之后 Main Power On, 一旦启动则磁体会有磁场。这里介绍调谐之后进行 Main Power On。





图 6-10 电流源开关及打开时的显示

Step4: 打开机柜绿色按钮。为保证机柜内部硬件完全启动，机柜开启后请等待 2 min 再进行软件连接！

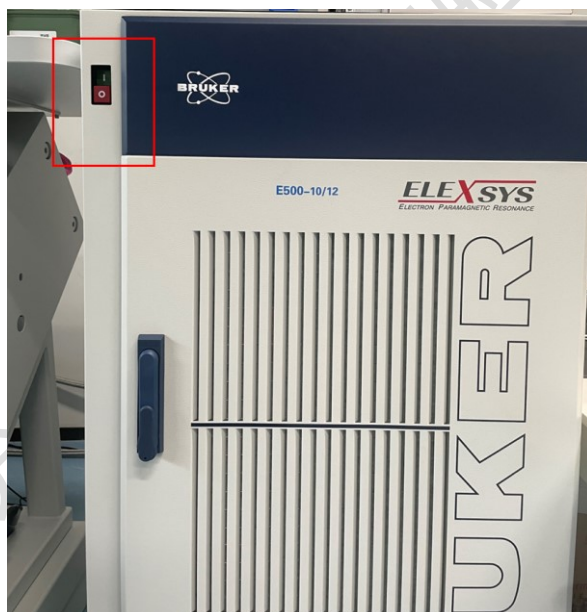
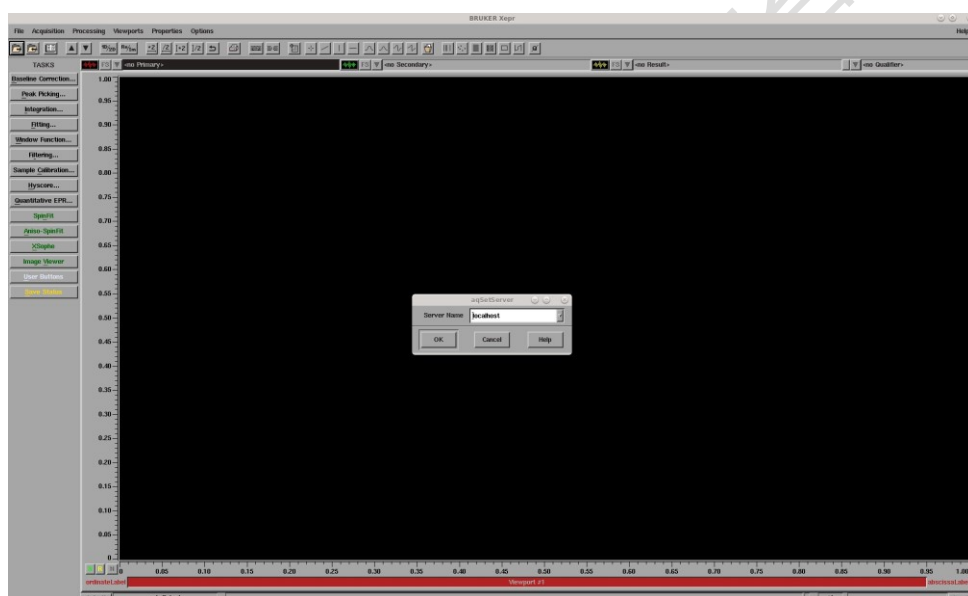
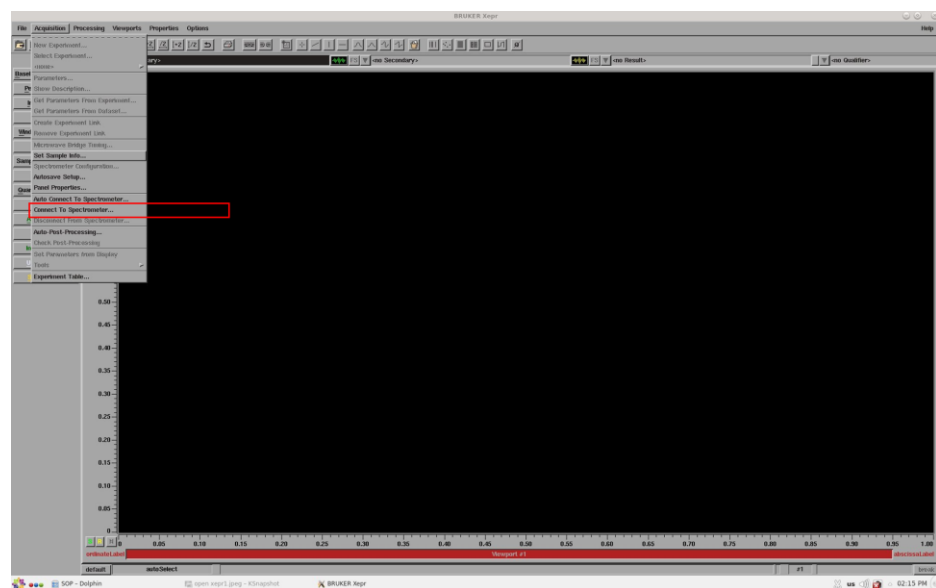


图 6-11 机柜开关

6.2.2 启动软件



双击桌面图标 Xepr 启动软件，进入主界面。软件启动后，Acquisition>Connect to Spectrometer...，随后出现 localhost 点击 OK 连接好光谱仪。连接好后，软件左下角显示绿色“Standby”，见图 6-12。



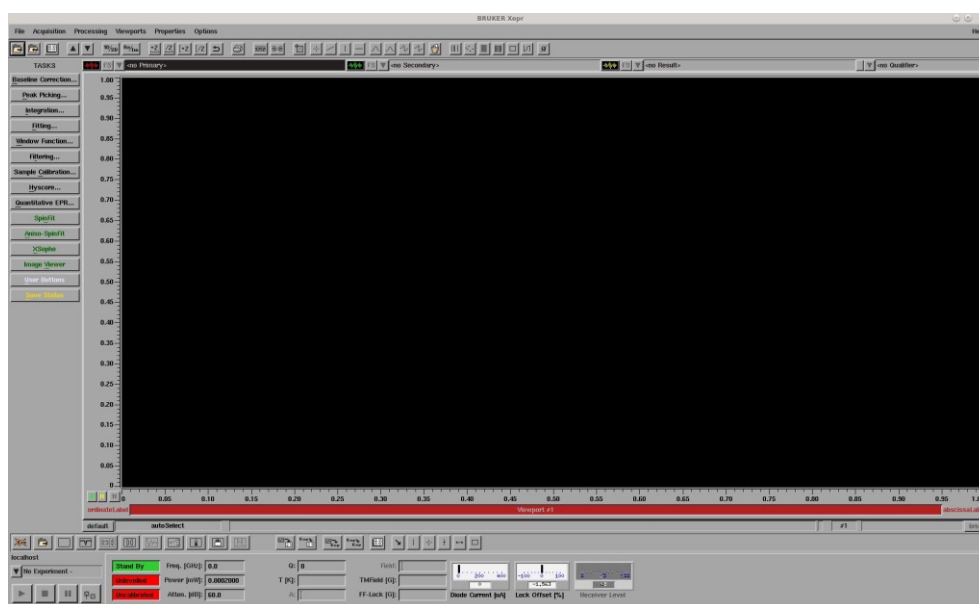


图 6-12 软件界面

6.2.3 调谐

建议所有实验开始前，先放入标样进行调谐并测试谱图，确保仪器状态正常。

启动软件后，打开微波桥调谐对话框：点击光谱仪控制面板上的调谐“Tuning Button”按钮。然后出现调谐对话框。如图 6-13 所示，将“Stand By”模式调到“Tune”模式。

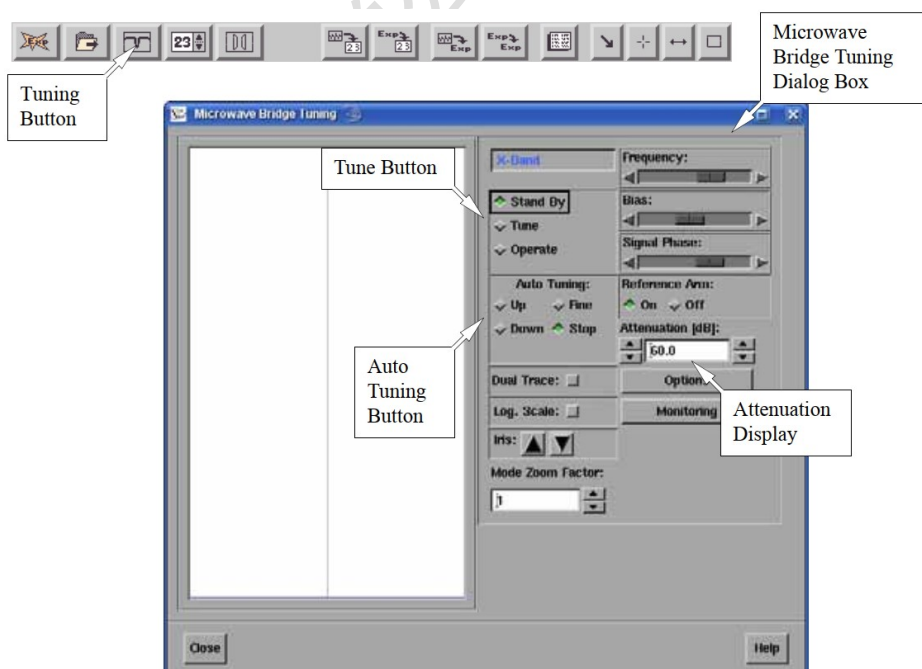


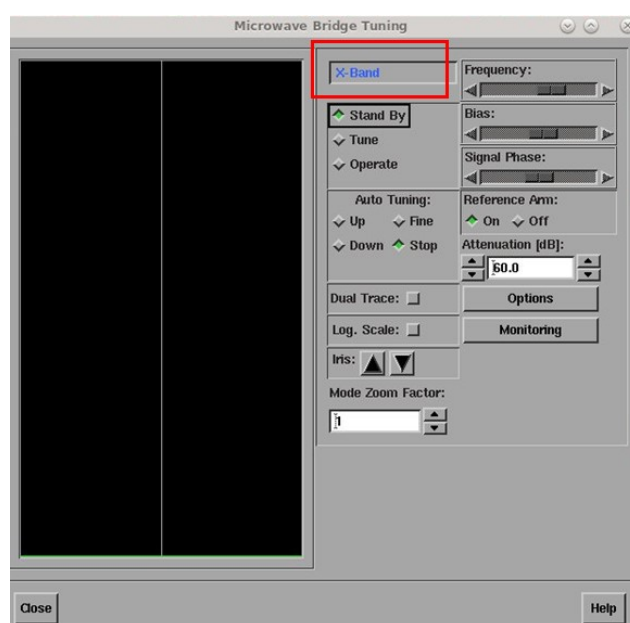
图 6-13 微波桥调谐界面

自动调谐：

内部文件，请勿随意转发、打印、复印

点击 Auto Tuning 面板的按钮【Up】或按钮【Down】启动自动调谐过程。如图 6-13 所示,【Up】按钮开始扫描微波频率向上搜索谐振 dip (谐振器共振的频率);【Down】按钮开始扫描微波频率向下搜索谐振 dip。自动调谐程序调整频率、相位和桥的偏置 bias 以及谐振器耦合 (Matching)。如果出现错误提示,通常可能是因为样品导电或吸波等,请进行手动调谐。单击【Close】按钮,关闭“Microwave Bridge Tuning”对话框。

观察状态栏中的调谐状态,通常包括 AFC Lock、Iris、Phase 等调谐状态,直到出现 X-Band 字样(如下图)说明调谐成功,若调谐出现 Error 说明样品吸波或者导电,请参照手动调谐步骤。



微波桥调谐界面“X-Band”字样

手动调谐:



- 1) 点击软件中的“Tuning Button”按钮打开调谐窗口;
- 2) 将微波模式从Stand By切换到Tune状态;
- 3) 将微波衰减(Attenuation)调节到30 dB。**注意: Tune模式下微波衰减不可低于20 dB, 而且绝对不能设置为0 dB, 否则会烧毁微波桥; 如若不小心点错, 请立即把衰减加到30 dB或以上;**
- 4) 调节微波频率Frequency, 寻找共振点dip (即在窗口左侧的显示屏幕中看到线呈现倒尖峰), 共振频率与共振腔内部空间构造有关, 一般X波段高灵敏度腔在未插入杜瓦的情况下, 共振频率在9.8 GHz左右, 插入杜瓦频率在9.4 GHz左右;

- 5) 调节频率Frequency, 使尖峰dip尽量对准屏幕中心的竖线;
- 6) 通过Signal Phase将dip调节至两边对称;
- 7) 将微波桥模式从Tune切换到Operate;
- 8) 先把微波衰减调节到50 dB, 调节Bias, 使得二极管电流(Diode Current)达到200 μ A;
- 9) 再将衰减按每次降低 10 dB, 直至 10 dB, 即 40、30、20 和 10 dB 依次衰减, 在每一个档位上都需要检查二极管电路是否在 200 μ A, 如果不在 200 μ A, 则调节 Iris 螺丝, 使得所有档位下二极管电路都在 200 μ A;
- 10) 当衰减降到 10 dB 时, 调节完 Iris 后, 再调节 Phase, 使二极管电流指针达到最右, 再调节 Iris, 使二极管电流回到 200 μ A;
- 11) 在 10 dB 下, 检查 Lock Offset (或者 AFC) 是否在最中间, 如果不在, 通过微调 Frequency 将 Lock Offset 锁定在 0 (或者 AFC 锁定在最中间);
- 12) 依次增大微波衰减, 观察二极管电流, 如果所有的衰减下, 二极管电流始终稳定在 200 μ A, 且 Lock Offset 锁定在 0 附近 (或 AFC 锁定在中间位置) 则说明已经调谐好了, 可以开始测试。

完成调谐后记得将电流源开启到 **Main Power on**。即按向下按钮到 Main Power on/off, 点击中间圆圈确定, 选择 Power on, 可看到电流增加至稳定。回到软件检查下方磁场数值为绿色。

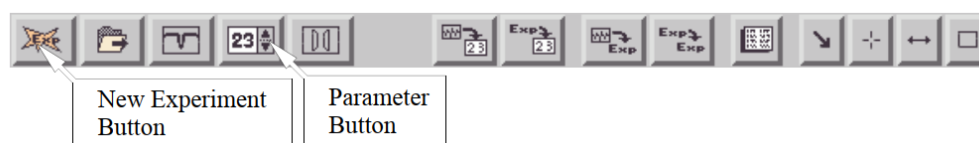




图 6-14 电流源完全启动

6.2.4 创建实验

调谐完成后点击【New Experiment】按钮，在“新建实验”对话框中，输入新实验的名称。若不写，名称为“Experiment”。单击 C.W.选项卡。如果一维扫场实验为横坐标 1（Abscissa 1）选择 Field，横坐标 2（Abscissa 2）选择 None。纵坐标 Ordinate 为 Signal Processing Unit，则是适合一维连续波扫描的模式。如图 6-15 所示，如果【Temp. Unit】，【Goniometer】和【Gradient Unit】按钮处于激活状态（绿色显示），则单击该按钮将其停用。二维实验 Abscissa 1 和 Abscissa 2 均需设置，选择好后点击 Create（见图 6-15）。



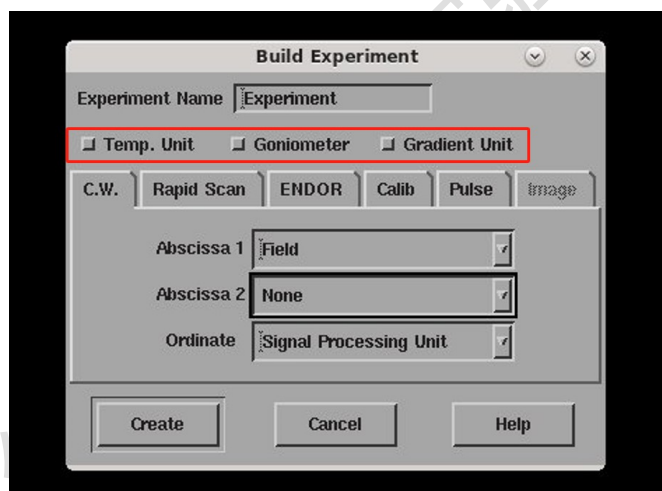
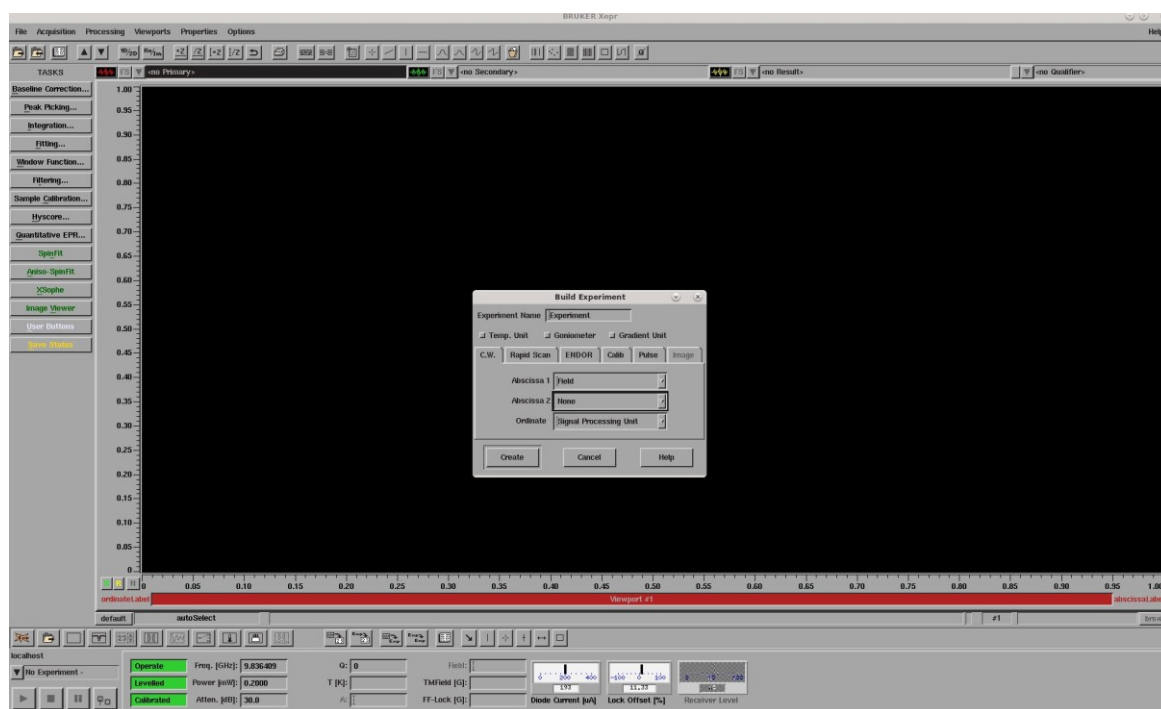


图 6-15 实验模式选择

6.2.5 设置实验参数

在设置实验参数前也可填写一下样品信息，方便记录。菜单栏中单击 Acquisition，然后单击 Set Sample Info。将打开一个示例信息对话框（如图 6-16），可以在其中键入有关示例的信息。输入示例信息，然后单击 OK 关闭窗口。

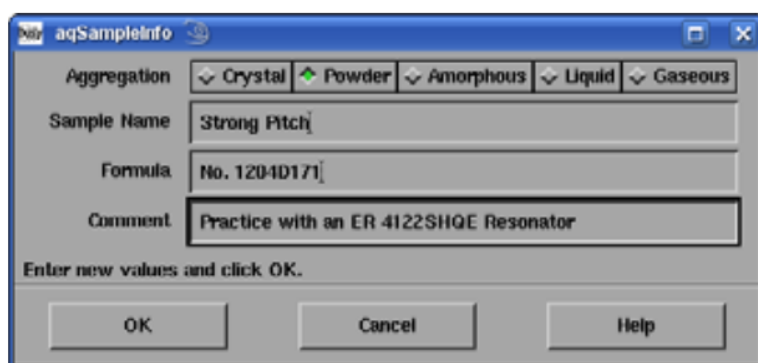


图 6-16 样品信息填写

软件主界面左下角(参见图 6-15)有一个【Activate Button】,如图 6-16,按下【Activate Button】可以将编辑的参数实时更新到仪器;若不按,则在设好之后只有点击【Run Button】参数才会更新到仪器。

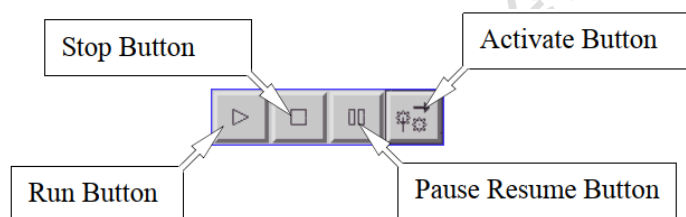


图 6-17 实验进程控制

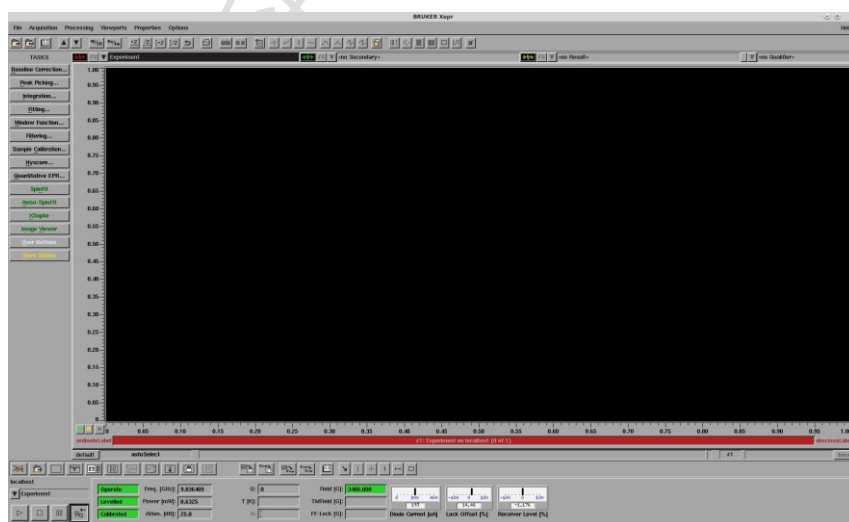


图 6-16 按下 Activate Button

点击图标  打开实验参数面板,对扫描参数、磁场参数、功率参数等进行设置。

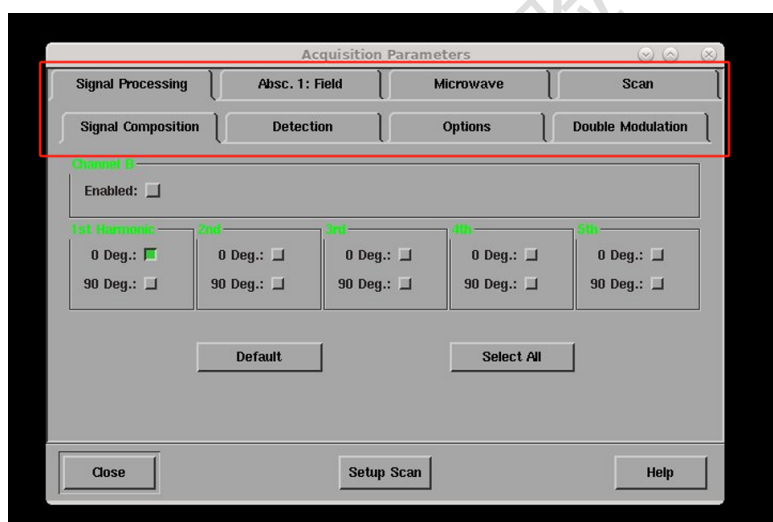
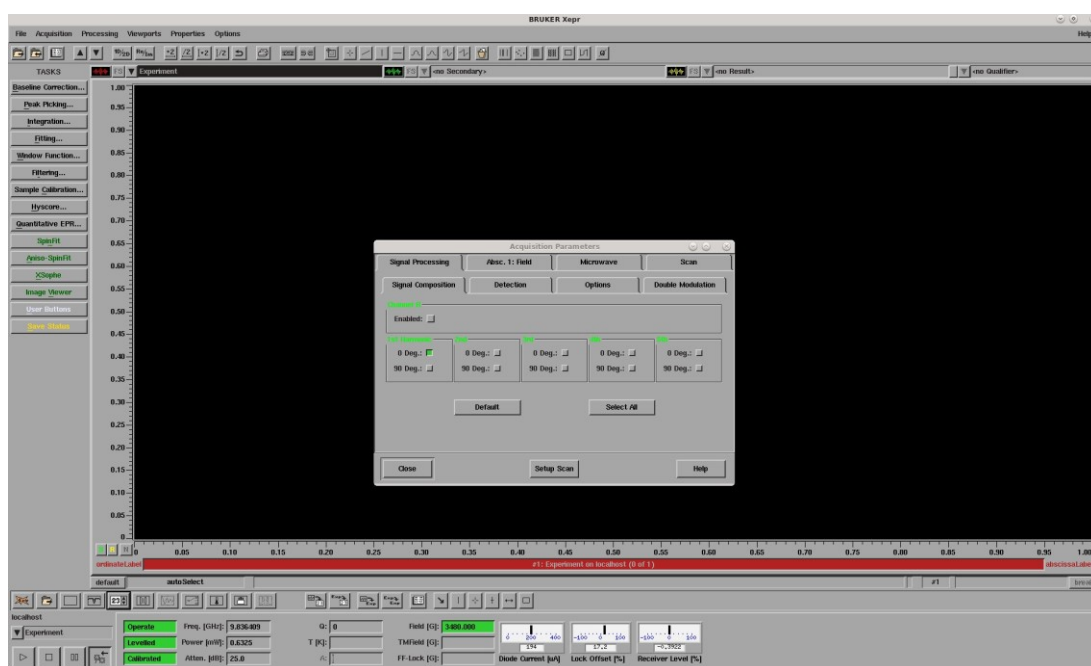


图 6-18 实验参数面板

Signal Processing 面板下的 Detection, 设置扫描参数, 这里的 Receiver Gain 建议在 30-60 dB, Conversion Time 建议在 40-100 ms。

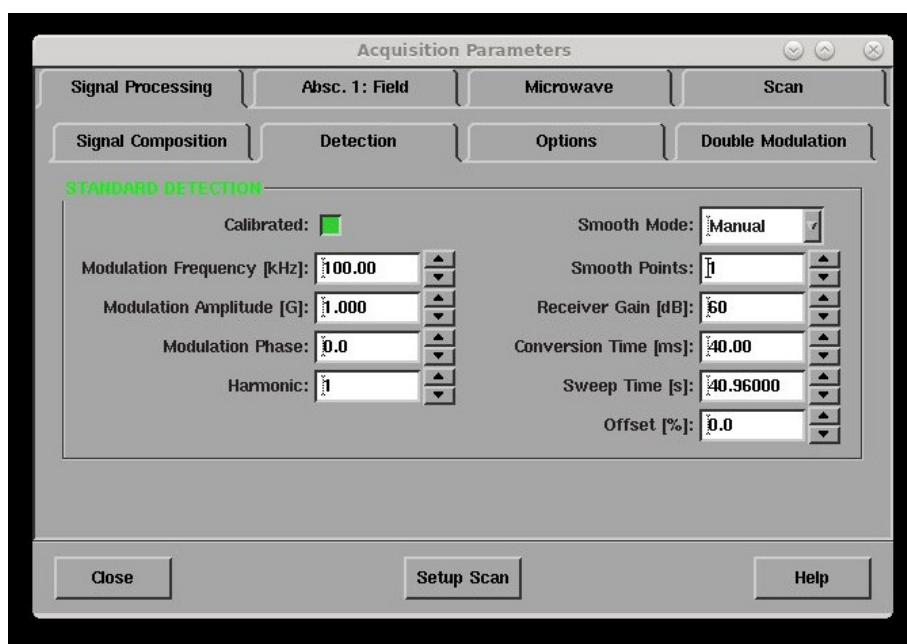


图 6-19 Detection 面板

Absc.1: Field 面板可设置中心磁场、扫描范围、扫描点数等, g 值会根据中心磁场的设置自动计算。这里的扫描点数建议不要太少, 点数太少容易导致测试谱图不够精准。

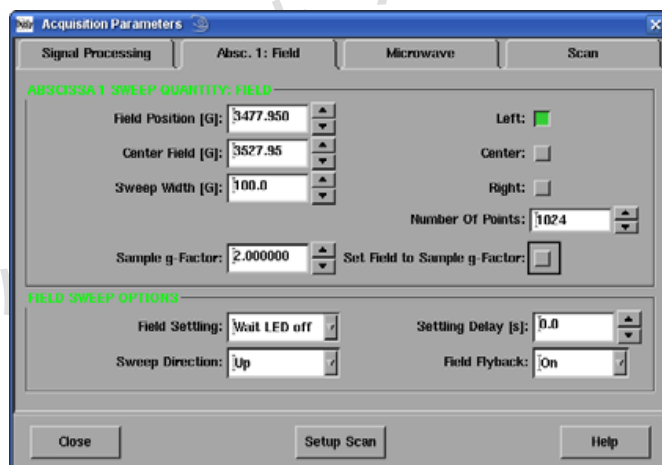


图 6-20 Absc.1: Field 面板

Microwave 面板可以设置微波衰减值 dB 值, 衰减值越大, 微波功率越小, 微波功率会根据设置衰减值进行自动计算。

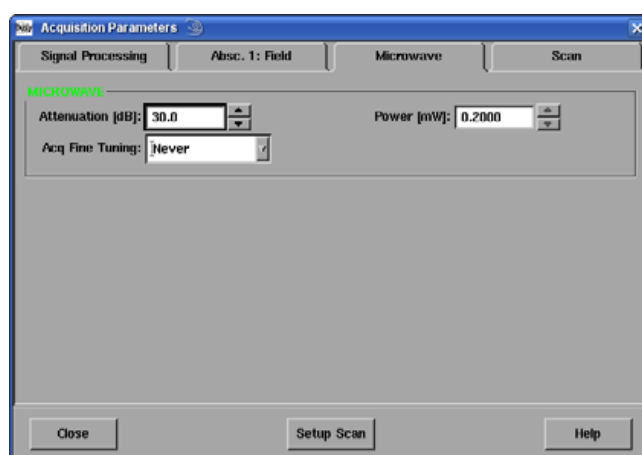


图 6-21 Microwave 面板

Scan 面板可以设置扫描次数，当信噪比较弱的时候通过累加扫描次数是比较有效的提高信噪比的方法。

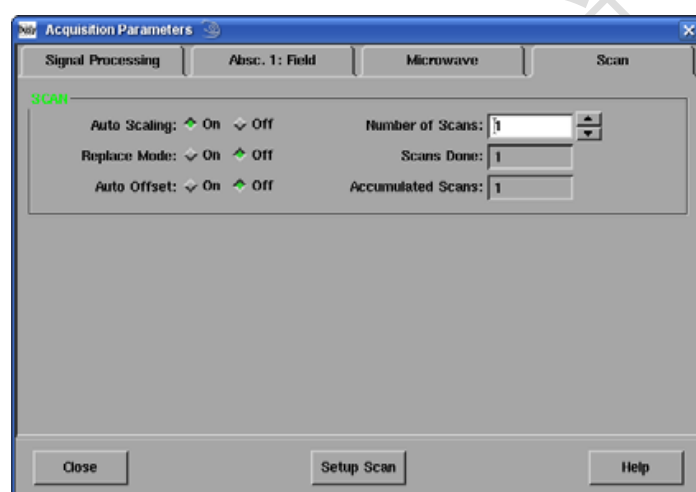


图 6-22 Scan 面板

6.2.6 获取谱线

参数设置完成后，点击主界面实验操作栏中的 Run 按钮开始实验，如图 6-23 所示。

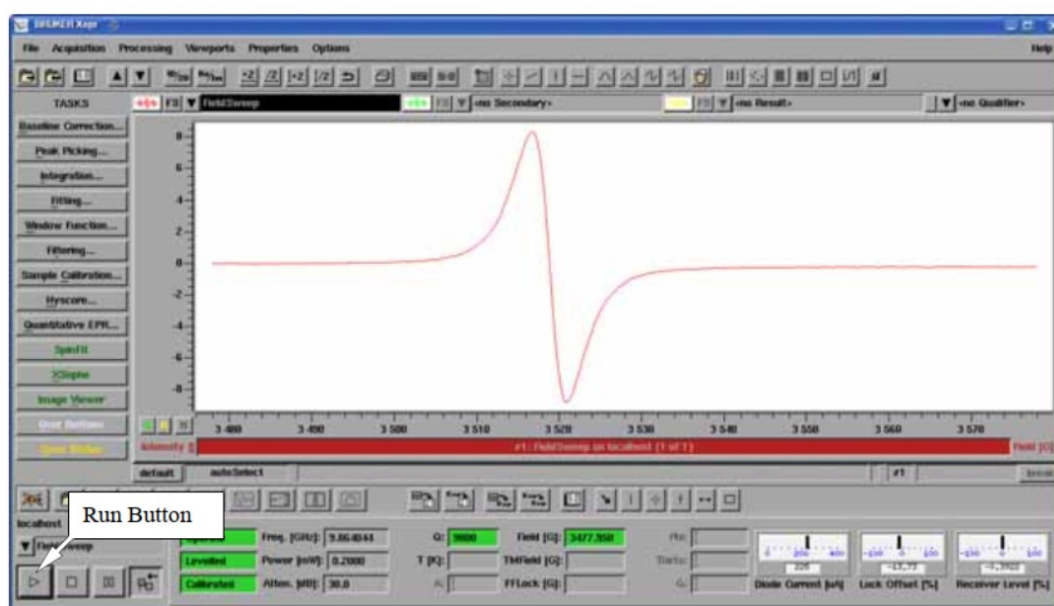


图 6-23 开始实验

如果 EPR 谱没有很好地居中, 扫描宽度也不正确的话, 可以通过“Sweep Tool”进行调整。如图 6-24 所示, 请单击“Sweep Tool”按钮, 然后单击标记方块中心并将其拖动到 EPR 频谱的中心。若要调整扫描宽度, 请单击并拖动扫描工具的末端方块以调整所需的扫描宽度。工具的两端都可以伸缩。此操作将用标记位置替换参数设置中的“Center Field”和“Sweep Width”数值。

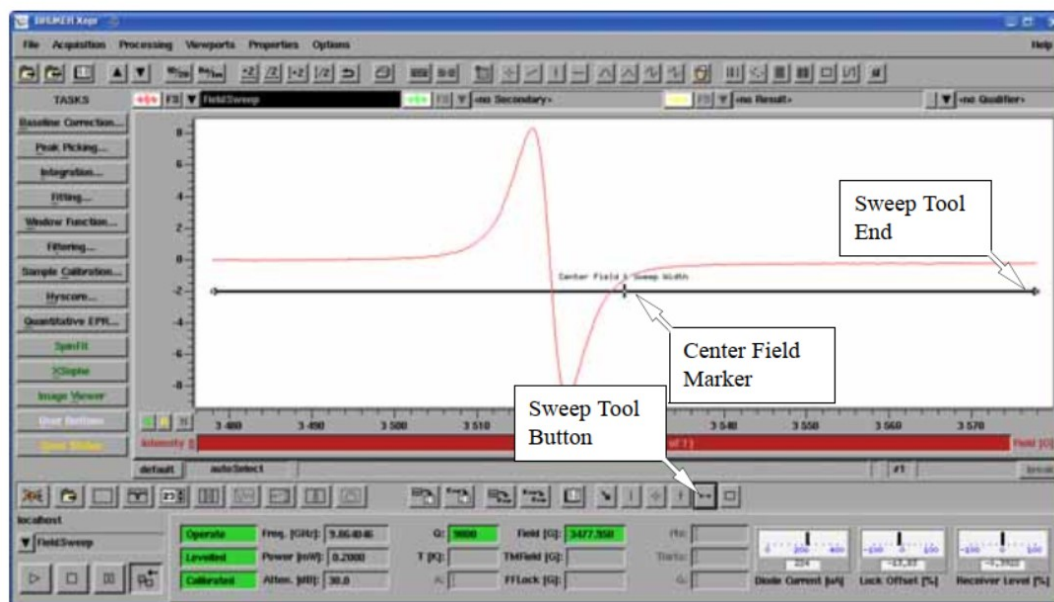
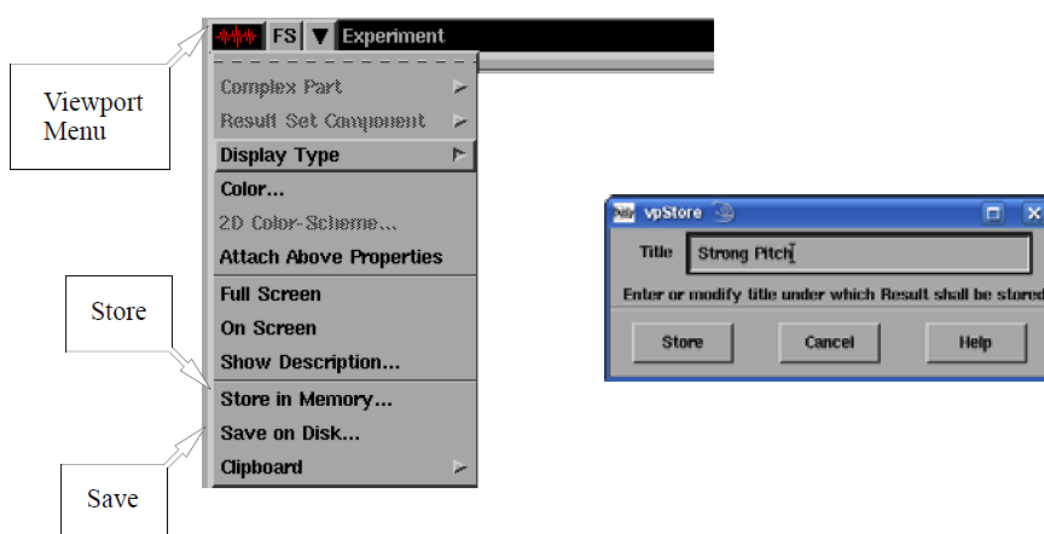


图 6-24 历史清单 Auto Save 状态栏

6.2.7 存储数据

实验完成后, 点击 Save on Disk 按钮来选择实验数据保存的路径以及修改实验保存的文件名称。若需

要导出实验数据自行处理, 可从菜单栏 File-Export 选择导出为 ASCII 文件。



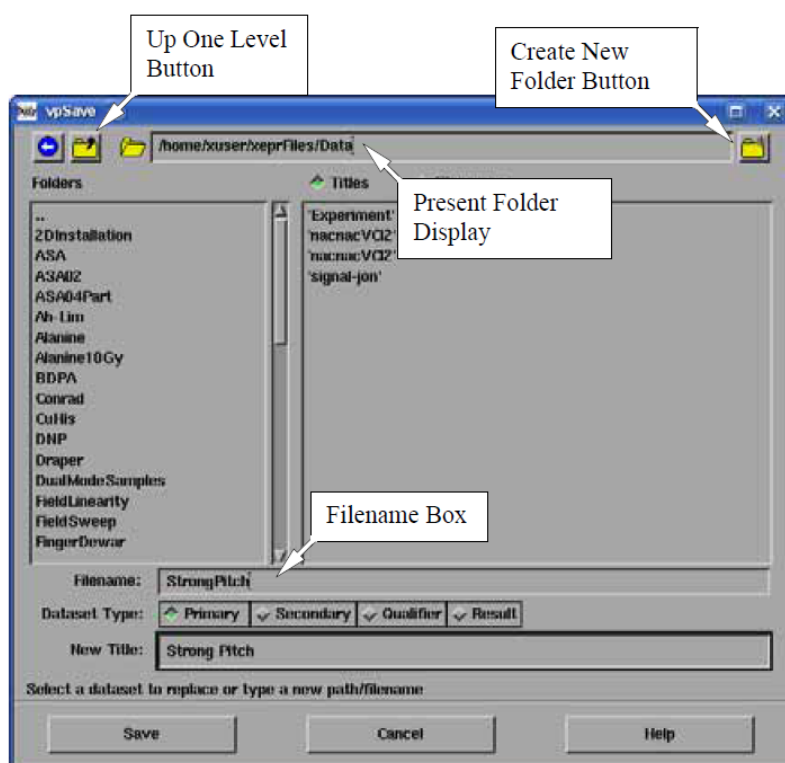


图 6-25 存储数据

6.2.8 关机

- (1) 实验完成后, 将调谐界面从 Operate 调到 Tune, 此时先检查 Attenuation 是不是低于 20 dB, 若低于先输入一个 20 dB 以上的值再调到 Tune, 随后调到 Stand by。
- (2) 在 Acquisition 下选择 Disconnect to Spectrometer 软硬件断开连接。
- (3) 关闭软件。
- (4) 关闭机柜, 按机柜的红色按钮
- (5) 电流源 Main Power off, 向下关闭电流源背后的 Main Switch 开关。
- (7) 关闭水冷机, 开关按到“关/OFF”的位置, 随后关闭墙上的蓝色进出水阀门。

6.3 1D CW EPR 实验

6.3.1 1D Field Sweep

1D Field Sweep 实验为一维磁场扫描实验, 是连续波 EPR 实验中使用最为广泛的实验模式, 观察不同磁场下的样品的 EPR 信号强度变化。

新建 Create , Absc 1 选择 Field, 在参数设置区域  对参数进行设置。

参数设置区域包括: Microwave 区域、Detection 区域、Scan 区域。1D Field Sweep 实验的具体参数如下:

【Microwave】区域:

在调谐时应对 10-50 dB 的微波衰减值都进行调谐。

Power [mW]: 入腔功率, 受 Attenuation 控制, 自动计算。

Attenuation [dB]: 主路径微波功率衰减值, 范围为 0-60 dB。

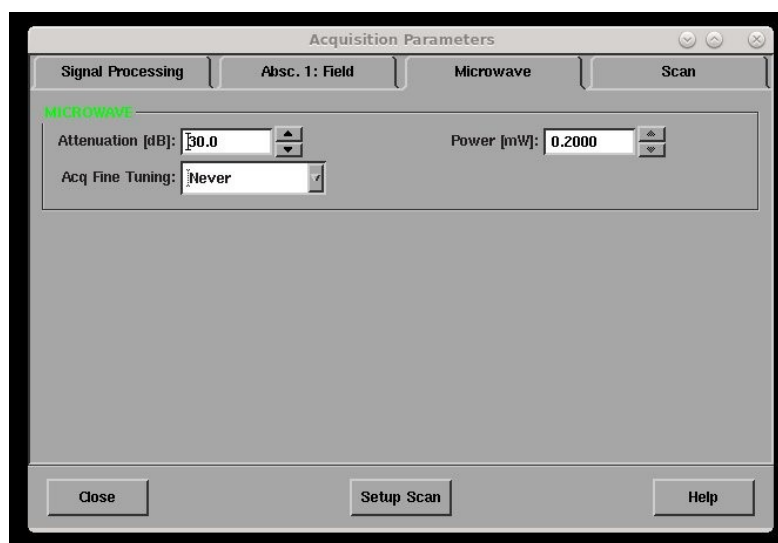


图 6-26 Microwave 区域

【Field】区域:

Field Position [G]即静磁场位置, Center 代表静磁场值为区域中所设置的磁场中心值; Sweep Width [G] 代表磁场扫描范围, 通过设置中心磁场及扫描范围来确定整张谱图的位置。Number Of Points 为扫描点数, 点数不宜过少, 否则容易造成谱图扫描的准确度。当勾选 Set Field to sample g-Factor 时, 可通过当前 g 因子 2.0 计算出样品的中心磁场。

Field Settling 有多种模式可选: 如图 6-27, 常规可用 Wait LED off, 等待下方 Field [G]指示灯变绿, 这个模式不会增加过多测试时间, 但又可以使磁场回到初始扫描位置。在精确测试或者需要扫描更宽范围的谱图时可使用 Wait stable 或 Given delay 模式, 此时需要在【Settling Delay】可以设置一个 10 s 左右的延迟。

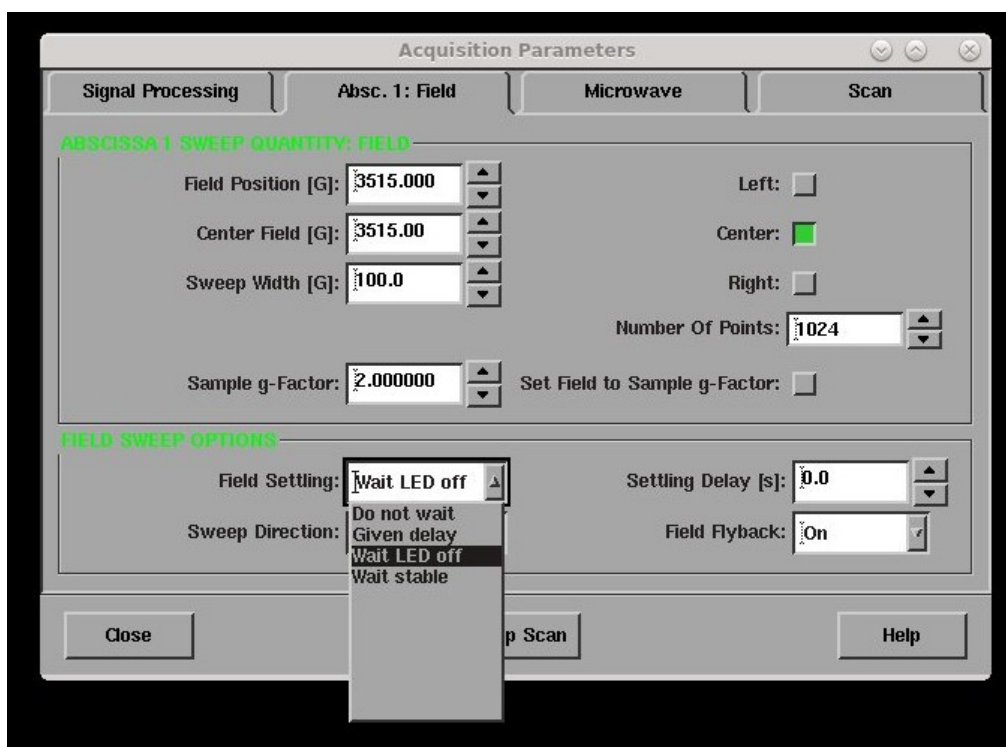


图 6-27 Field 区域

【Detection】区域:

Smooth Points: 默认是 1, 可对谱图进行平滑。

Receiver Gain [dB]: 锁相放大器接收机增益。

Modulation Amplitude [G]: 调制场幅度, 范围为 0 ~ 20 G, 影响谱图分辨率, 建议取峰峰值的 1/3-1/5。

Modulation Frequency [kHz]: 调制场频率, 可选频率为 100 kHz、50 kHz、25 kHz、12.5 kHz、6.25 kHz。通常 100 kHz 会引起 70 mG 展宽, 10 kHz 导致 12 mG 的展宽。

Modulation Phase: 调制场相位。

Conversion Time [ms]: 转换时间, 表示磁场扫描过程中扫描相邻两个磁场值之间的时间间隔。

Harmonic: 对于一阶微分谱, 此值为 1。

Sweep Time [s]: 测试单张谱图的总时长。

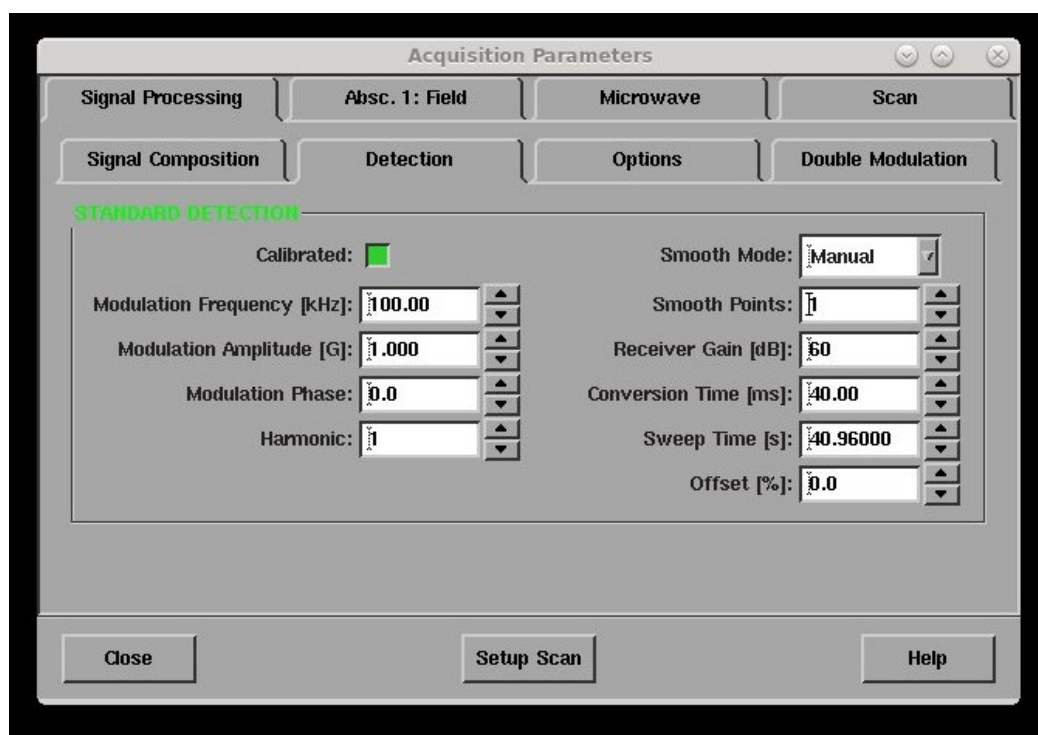


图 6-28 Detection 区域

【Scan】区域：

Number of Sweeps: 磁场扫描次数。

设置好 1D Field Sweep 实验参数后, 参见 6.2.6 步骤开始实验。得到一张连续波扫描图, 图 6-29 为 BDPA 扫描连续波谱。扫描完后保存数据。

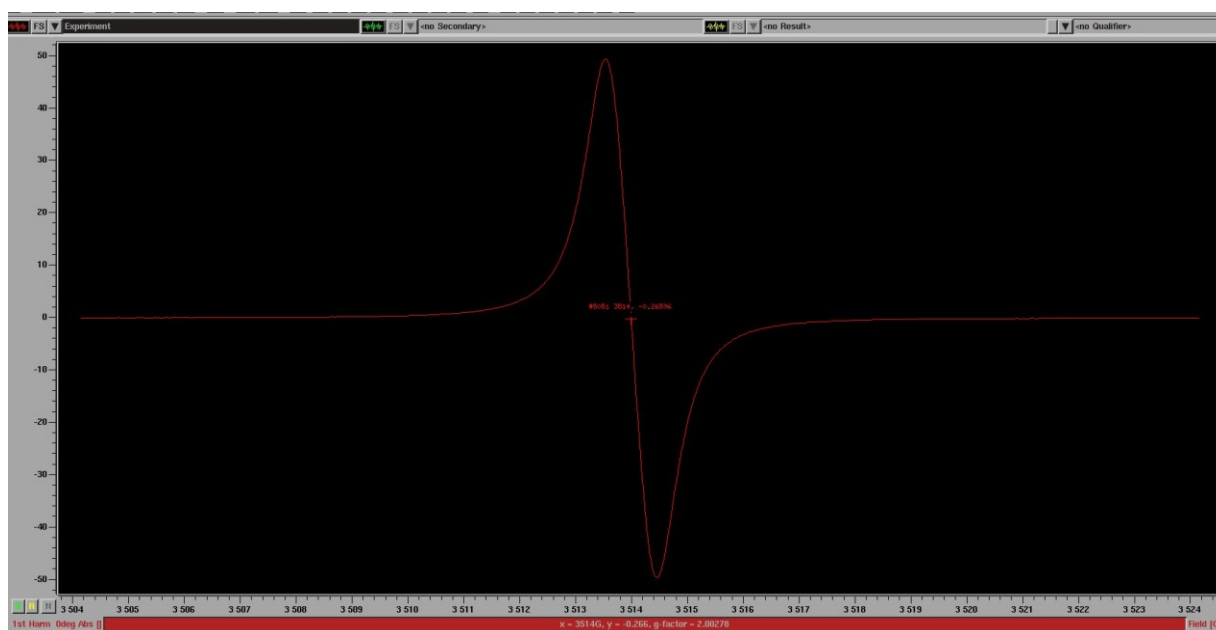


图 6-29 BDPA 一维扫场数据

6.3.2 1D Time Sweep

1D Time Sweep 实验为一维时间扫描实验。在 1D Time Sweep 实验中，需要固定磁场位置，往往可以先通过 1D Field Sweep 确定信号最强的位置进行扫描。测试该磁场下的 EPR 信号强度随时间的变化。与 2D Field Delay 实验相比，对于动力学速度过快，不能足够快进行扫场的情况（EPR 信号随时间变化很快），使用 Time Sweep 实验模式更合适。

本实验中的大部分参数已在上节中(6.3.1)进行描述，现就变化的参数及新的参数进行描述：

Sweep Time [s]: 代表数据采集的时间窗口。

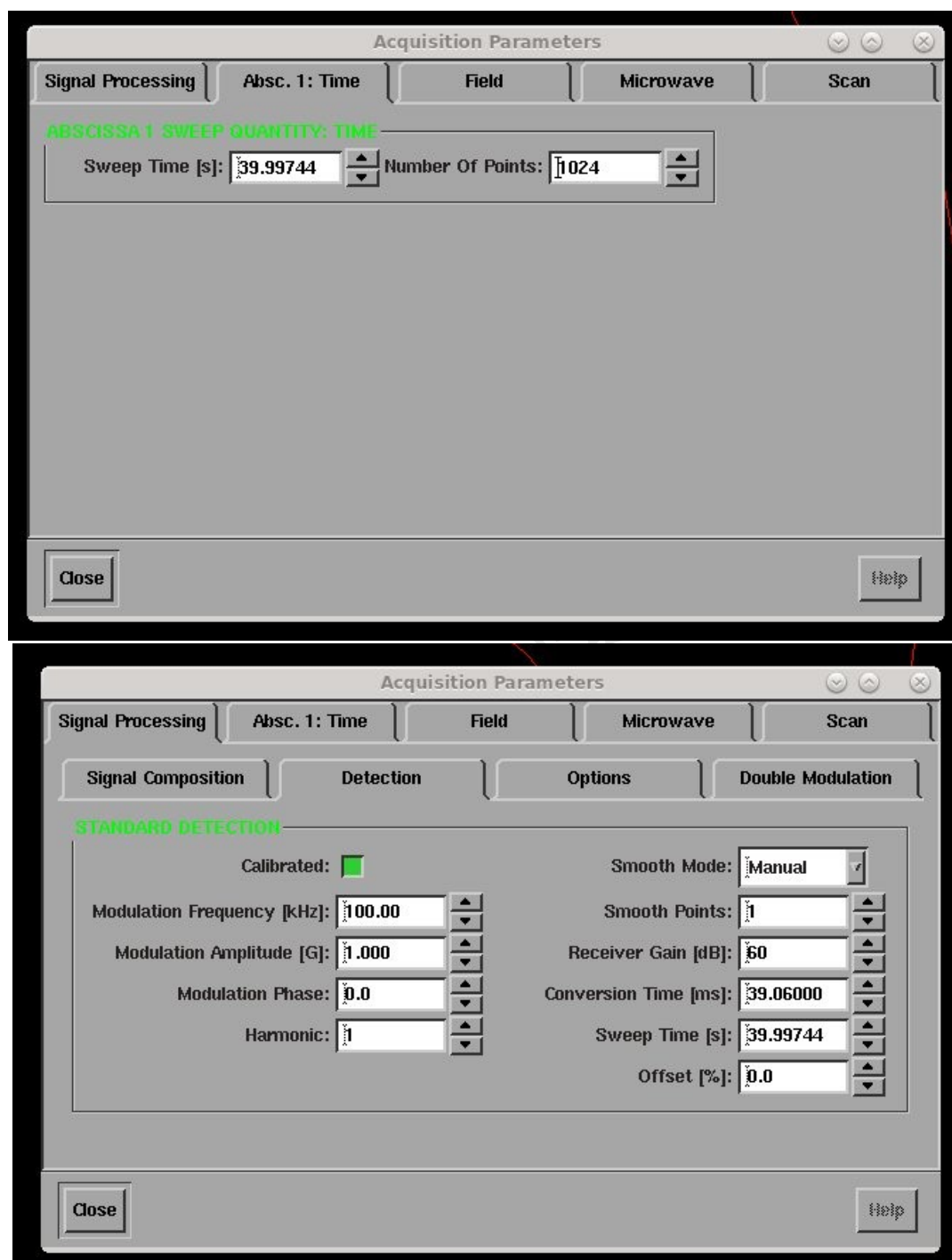
Number of Points: 在扫描时间内获得的数据点数量。

Conversion Time [ms]: 时间分辨率，计算公式如下。

$$\text{Time Resolution} = \frac{\text{Sweep Time}}{\text{Number of Points}}$$

Auto Offset 必须关闭，自动偏移选项在扫描结束时减去频谱的平均值。这个特性对于场扫描光谱有用，因为如果扫描整个 EPR 光谱，平均值应该是零。因此，平均值的

减法使二重积分更容易。对于时间扫描，零平均值不一定为真。



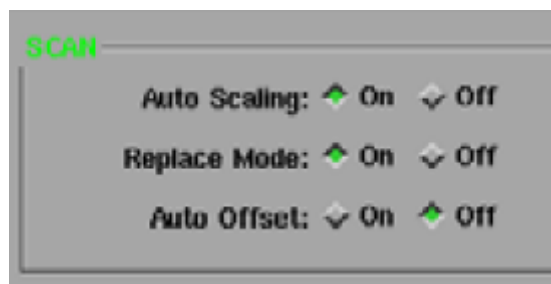


图 6-30 1D Time Sweep 参数设置界面

进行 1D Field Sweep 实验：在无法确定样品相关信息时，通过 1D Field Sweep 实验获取 EPR 谱图，可以确定 1D Time Sweep 实验中想要观测 EPR 信号强度随时间变化的磁场位置及合适的增益等参数值。具体测试方法如下：

- (1) 测试 1D Field Sweep 实验后，新建 1D Time Sweep 实验。在 Create 实验中 ABSC
 1. 选择 Time，完成实验新建。
- (2) 设置静磁场。在参数设置界面中 Field 区域输入想要观测的 EPR 信号变化的静磁场位置。通常该位置为 EPR 信号强度最大的磁场位置。
- (3) 参数设置。大部分实验参数可参考 1D Field Sweep 实验进行设置。Scans Options 区域的参数设置根据样品信号衰减或增强速度进行调整。
- (4) 开始实验。点击 Start 按钮开始实验。

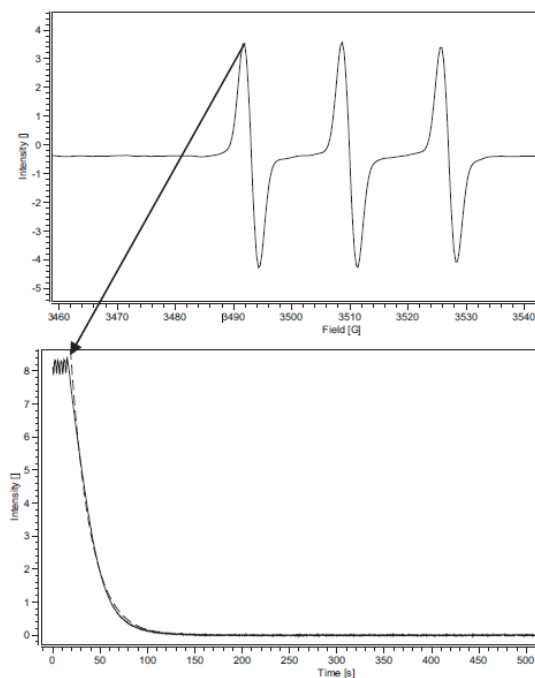


图 6-31 1D Time Sweep 实验结果

(5) 保存数据。

对于 1D Time Sweep 实验, 可通过拟合的方法对样品信号衰减曲线进行拟合, Select Processing>Algebra>Primary - Secondary. Move the Result to the Primary dataset。从而获取样品半衰期, 如图 6-32 所示。

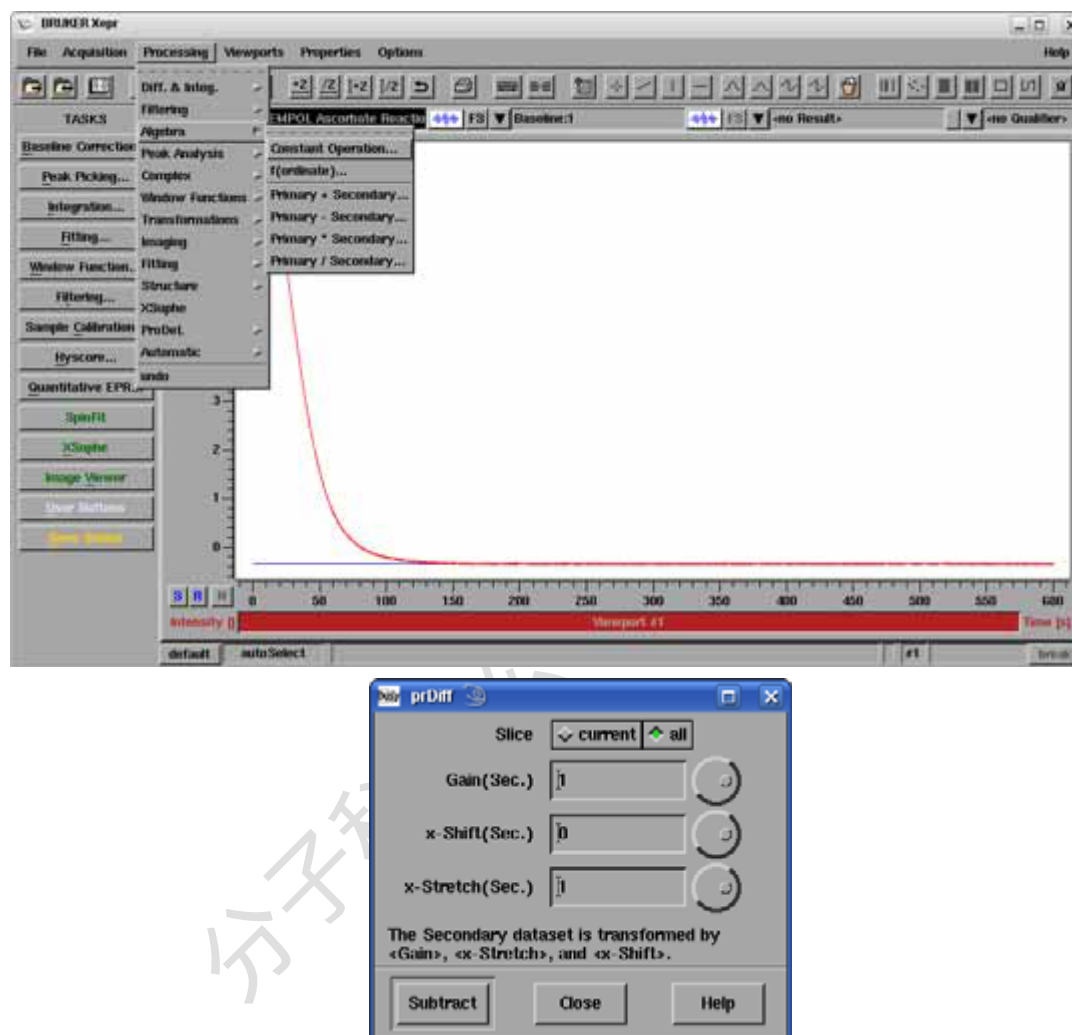


图 6-32 半衰期拟合

注意事项:

- (1) 在 1D Time Sweep 实验中, 由于只使用了一个磁场值, 所以我们需要事先知道 EPR 谱图的形状及位置, 以便合理地设置磁场。这通常通过一个 1D Field Sweep 实验来实现。如果需要观察一个材料由于光照、热或添加试剂而发生的 EPR 信号强度衰减情况, 在 1D Time Sweep 实验之前, 需在无光、热或试剂添加的情况下进行 1D Field Sweep 实验; 对于 EPR 信号强度会增强的样品, 需要对处理

后的样品进行 1D Field Sweep 实验, 然后对未处理的样品进行 1D Time Sweep 实验; 对于瞬态物种, 需要通过捕获等方法让其产生一个较为稳定的物种, 从而进行 1D Field Sweep 实验。

- (2) 通过 1D Field Sweep 实验可以确定合适的接收增益和静磁场。但对于 EPR 信号强度增强的实验, 在进行 1D Time Sweep 实验前, 请记得降低接收增益。
- (3) 当 EPR 谱线线宽很窄时, 可能会由于条件的变化, 出现吸收峰位置移动的情况, 从而影响 1D Time Sweep 实验结果。此时使用 2D 实验模式进行测试会更好, 具体说明见 2D Field-Delay Sweep 实验。
- (4) 实验开始前, 确保静磁场值设置正确。

6.4 2D CW EPR 实验

6.4.1 2D Field-Power Sweep 实验

2D Field-Power Sweep 实验为微波功率扫描实验。在一定微波功率范围内, EPR 信号强度随微波功率的平方根线性增加。大于自旋晶格弛豫的 $1/T_1$, 导致了饱和现象, 使 EPR 信号增长偏离线性关系, 甚至出现了下降, 所以这个实验可用来测试自旋-晶格弛豫时间 T_1 。

对于均匀展宽的 EPR 信号, 线宽随着微波功率的增加而增加。通过将改变微波功率来改变线宽, 可以用来测试自旋-自旋弛豫时间 T_2 。

样品的 EPR 信号强度和微波功率不是简单的线性关系, 过高的微波功率会导致自旋跃迁饱和, 最终导致分辨率的降低和信号幅度的降低。因此, 对于一个新的未知样品, 第一个实验应该是一个功率饱和研究实验。这能很好地了解样品开始饱和时的功率, 以及在最小饱和的情况下, 什么功率提供最佳信噪比。2D Field-Power Sweep 实验可用来寻找样品合适的微波功率。

具体测试方法如下:

- (1) 进行 1D Field Sweep 实验 (具体方法参照 6.3.1 节), 确定样品测试的中心磁场、扫描宽度、接收增益、扫描时间等参数。
- (2) 新建 2D Field-Power Sweep 实验。在实验操作栏中 New Experiment 条目选择 CW EPR-2D Field-Power Sweep 实验, 点击 Create 按钮, 完成实验新建。

(3) 参数设置。大部分实验参数可参考 1D Field Sweep 实验进行设置。

Start Value [dB]: 开始的微波功率。

Increment [dB]: 步进, 即微波功率间隔。

Number of Points: 采集的条数。

Settling Time [ms]: 这里主要确定扫描的功率范围, 以及每个功率切换时的稳定时间。在高微波功率水平下工作时, 样品可能会被加热 Settling Time 可有效帮助样品稳定。

Current Value [dB]: 当前设置的微波功率。

Count Down: 表明离 Settling Time 还剩的时间。

Sweep Type: 这里有几个选项。可以从低衰减(高微波功率)开始, 然后使用“上升”选项增加衰减。下降选项从高衰减(低微波功率)开始并减小衰减。或者可以使用两个用户定义选项指定衰减值。

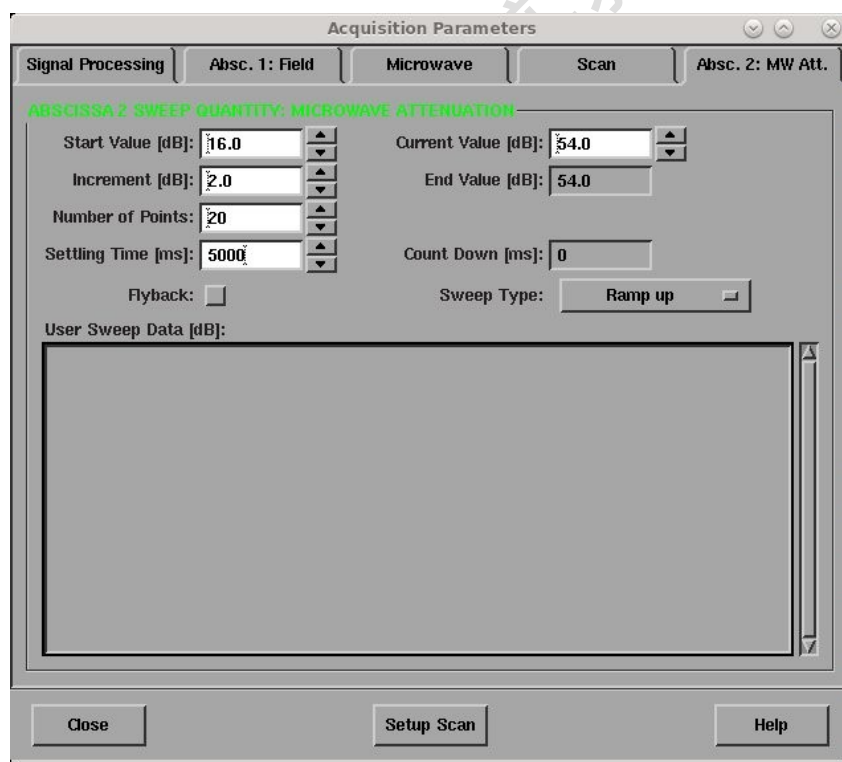


图 6-33 2D Field-Power Sweep 参数

Microwave 面板下请选择 Each Slice Scan, 这个选项尤为重要, 可对每个微波功率进行调谐, 即 Fine Tuning per Slice。

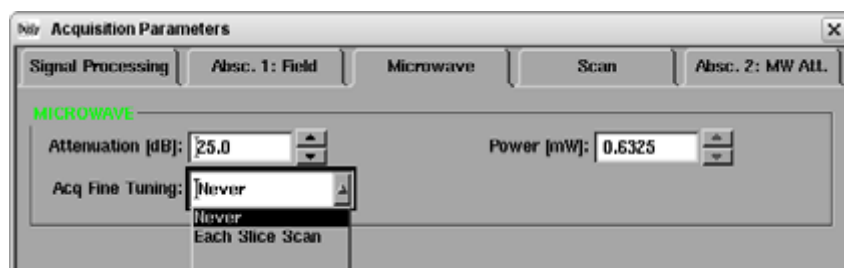


图 6-33 2D Field-Power Sweep 参数

(4) 点击 Start 按钮, 开始测试。

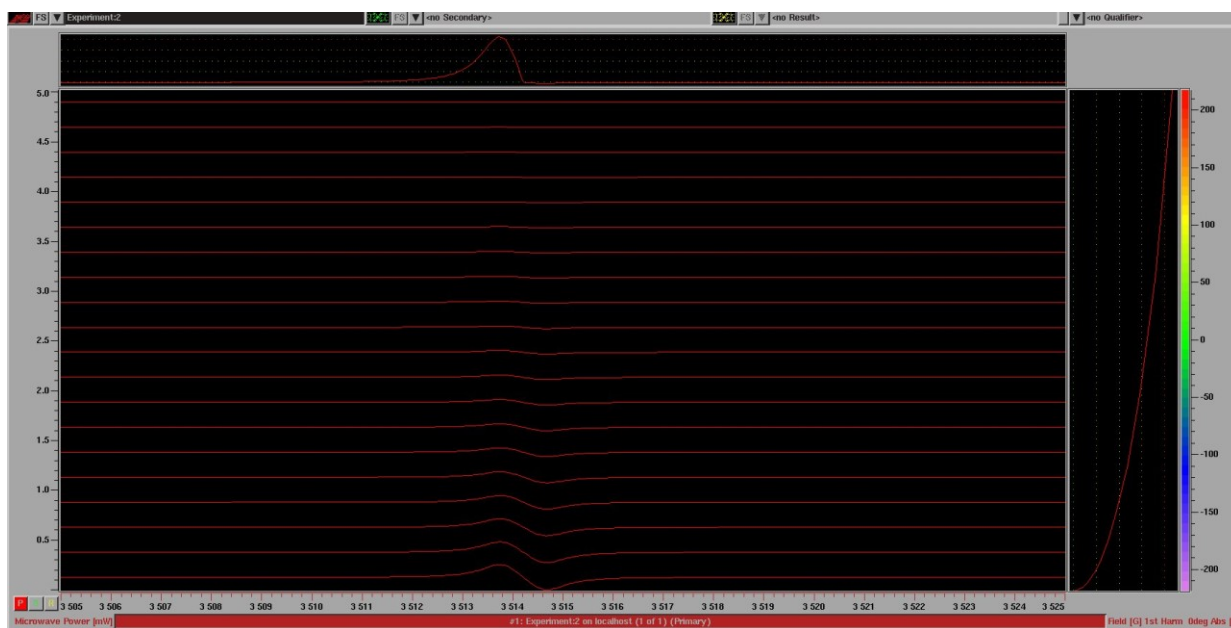


图 6-34 BDPA 样品的场与功率减的二维数据

(5) 测试结束后保存数据。

6.4.2 2D Field-Delay Sweep 实验

2D Field-Delay Sweep 实验为二维磁场延迟扫描实验。在 2D Field-Delay Sweep 实验中, 当磁场扫描结束之后, 延时一段时间重复扫描磁场。重复这个过程建立一个二维数组, 从而检测 EPR 信号随时间的变化。

需要同时观察两种或两种以上顺磁性物种的 EPR 信号随时间的变化时, 使用 2D Field-Delay Sweep 实验模式更合适

本实验中的大部分参数已在 6.3.1 节进行描述, 现就变化的参数及新的参数进行描述:

Abscissa 1: Field;

Abscissa 2: Time;

Delay [ms]: 单个场扫描之间的延迟, 以毫秒为单位;

Number of Points: 二维实验需要获取的场扫描数;

Count Down [ms]: 对给定延迟的剩余时间进行计数;

Delay Since Acq. Start [s]: 实验开始后经过的时间。这取决于延迟、扫描时间、条数、在场扫描中的位置以及每次开始时的调谐。

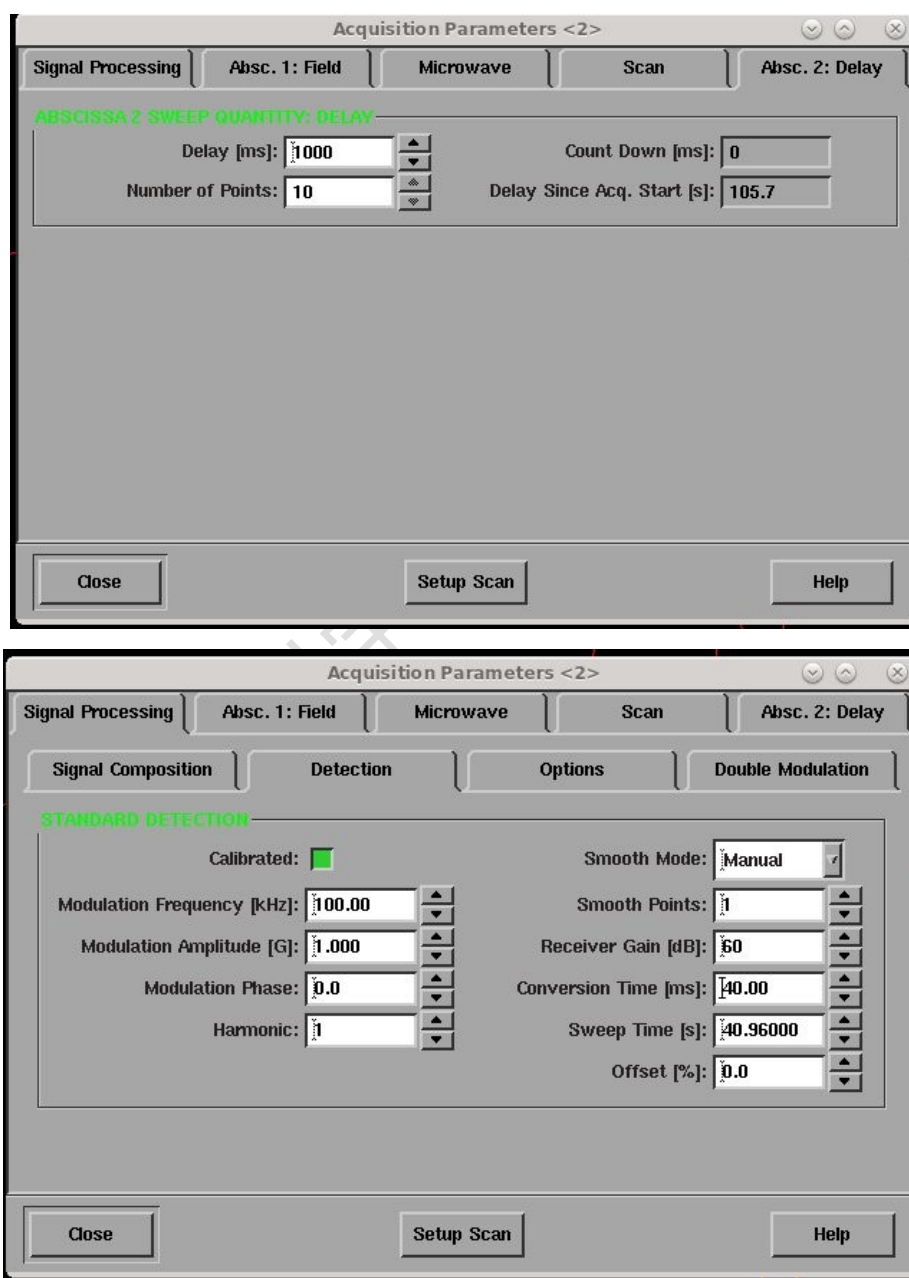


图 6-35 2D Field-Delay Sweep 实验参数设置界面

Microwave 面板下请选择 **Each Slice Scan**，这个选项尤为重要，可对每个微波功率进行调谐，即 Fine Tuning per Slice。



图 6-36 2D Field-Delay Sweep 实验参数设置界面

测试方法:

- (1) 新建 2D Field-Delay Sweep 实验。
- (2) 参数设置。大部分实验参数可参考 1D Field Sweep 实验进行设置 Scans Options 区域的参数设置根据样品进行调整，开始测试。纵坐标为时间，横坐标为扫描磁场。

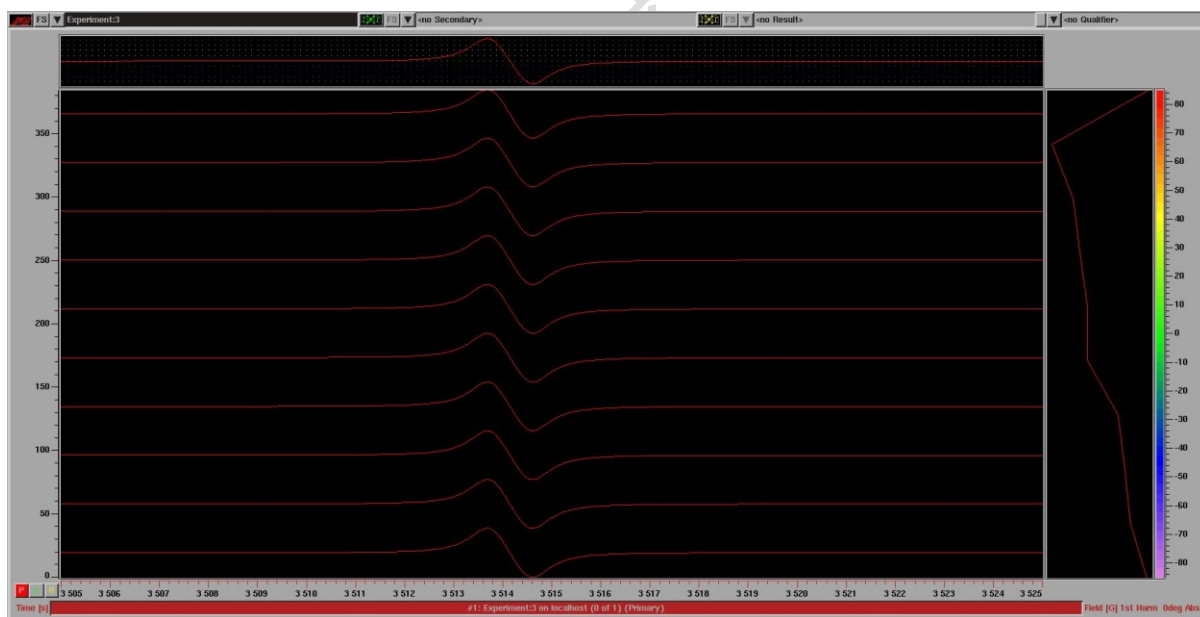


图 6-37 BDPA 的 2D Field-Delay Sweep 实验结果

- (4) 测试完成后保存数据。

注意:

- (1) 当研究物种的动力学速度相对于扫场速度过快时, 相比于 2D Field.Delay Sweep 实验模式, 使用 1D Time Sweep 实验模式更合适。若想跟踪多物种的动力学, 则可通过在不同静磁场中进行多次 1D Time Sweep 实验来实现, 即 2D Time-Field Sweep 实验。
- (2) 当设置的磁场扫描范围足够宽, 并且中心磁场在顺磁物质值附近时, 可以不必进行 1D Field Sweep 实验, 直接进行 2D Field-DelaySweep 实验。但当有办法产生一个稳定的自由基, 最好还是通过 1D Field Sweep 实验来优化谱仪参数。

6.4.3 2D Field-Modul.Amp. Sweep 实验

2D Field-Modul.Amp.Sweep 为调制场幅度扫描实验。调制场幅度(B_m)的选择直接影响 EPR 信号的幅度和形状。但是调制场幅度的选择要与样品的线宽相吻合, 在一定范围内, EPR 信号的幅度随调制场幅度的增加而增大, 但当调制场幅度增加到一定程度, 不仅不能增加 EPR 信号的强度, 反而因为线宽增加而使得信号幅度减小。

选择比较小的 B_m , 可以精确地测定样品的谱形, 实现高分辨率的检测。而增加 B_m 可以增加测量信号的幅值, 从而实现高灵敏度检测, 但 B_m 过大会扭曲 EPR 信号, 使信号失真。一般来说, 只要灵敏度可以满足信号测量的要求, 就应该选择尽量小的调制场幅度。但大的调制场幅度对于高灵敏度是有利的。因此调制场幅度的正确选择是很重要的。此实验通过改变调制场幅度, 在不同调制场幅度下进行一系列磁场扫描实验, 从而得到二维数组。

本实验中的 Abscissa 1: Field 相关参数已在 6.3.1 节描述, 现就变化的参数及新的参数进行描述:

Abcissa 2: Modul. Amp.;

Start Value[G]: 2D 数据采集的起始调制场幅度值, 为第一次磁场扫描时的调制场幅度;

Increment [G]: 调制场幅度步进值;

Number of Points: 2D 实验需要采集的场扫描次数, 即调制场幅度步进个数。

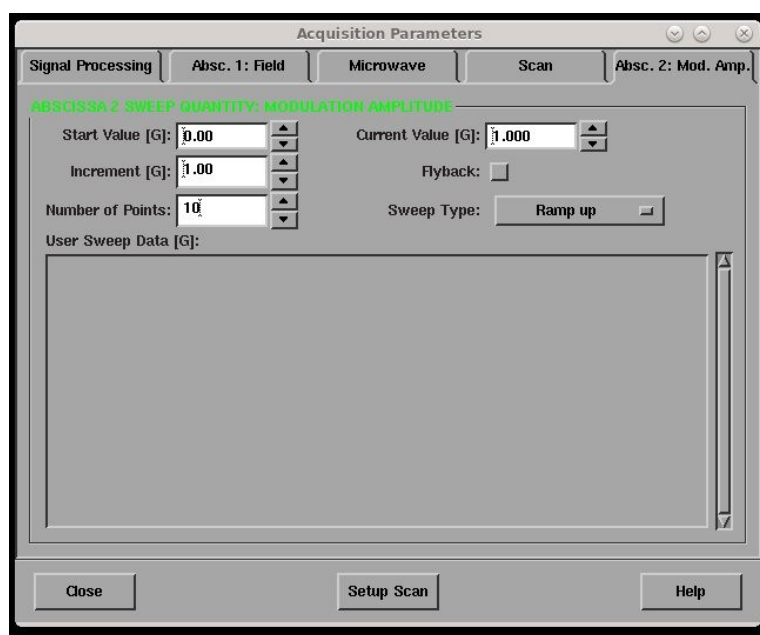


图 6-38 2D Field-Modul.Amp.Sweep 实验参数设置界面

测试方法:

- (1) 进行 1D Field Sweep 实验, 确定样品测试的中心磁场、扫描宽度、接收增益、微波功率、时间常数、扫描时间等参数。
- (2) 新建 2D Feld-ModulAmp.Sweep 实验。
- (3) 参数设置。大部分实验参数可参考 1D Field Sweep 实验进行设置。Abscissa 2 区域的参数设置根据样品进行调整。
- (4) 点击 start 按钮, 开始测试。
- (5) 测试完成后保存数据。

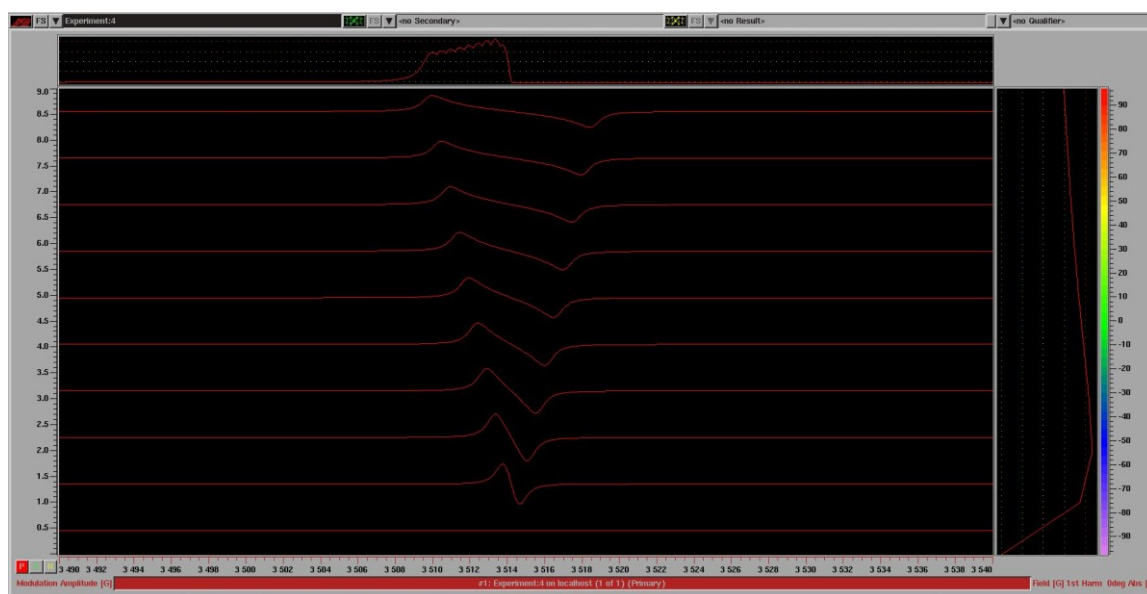


图 6-39 BDPA 磁场与调制场的二维数据

6.4.4 2D Time-Field Sweep 实验

2D Time-Field sweep 为时间磁场扫描实验。在 2D Time-Field 实验中，当在特定静磁场下的时间扫描实验完成后，通过改变静磁场位置重复时间扫描实验，从而建立一个二维数组，观察不同静磁场下的信号随时间的变化。当研究动力学速度过快的物种，并且想跟踪多物种的动力学时，可通过 2D Time-Field Sweep 实验来实现。

Abcissal: Time.

Sweep Time [ms]: 表示采集数据的时间窗口。

Number of Points: 实验需要采集的时间扫描次数，即静磁场的步进个数。

Convert Time: 时间分辨率即“转换时间”参数，详见公式。

$$\text{Time Resolution} = \frac{\text{Sweep Time}}{\text{Number of Points}}$$

Abcissa 2: Field.

Number of Points: 2D 一次时间扫描实验采集的数据点数。

Center Field [G]: 中心磁场位置。

Sweep Width [G]: 扫描范围。

Options 当中如果勾选了 External Trigger，可搭配激光器等光源使用。

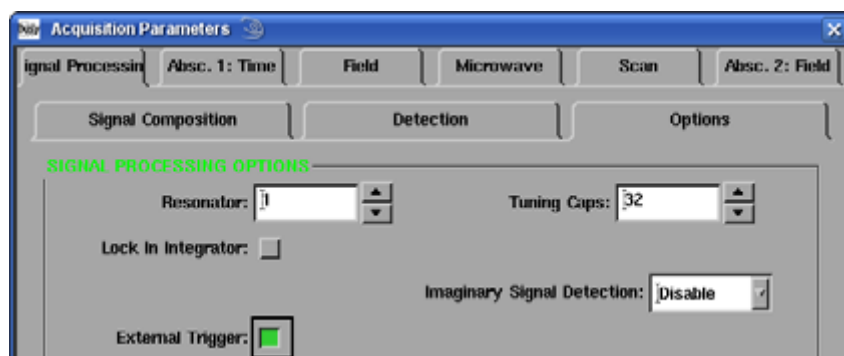
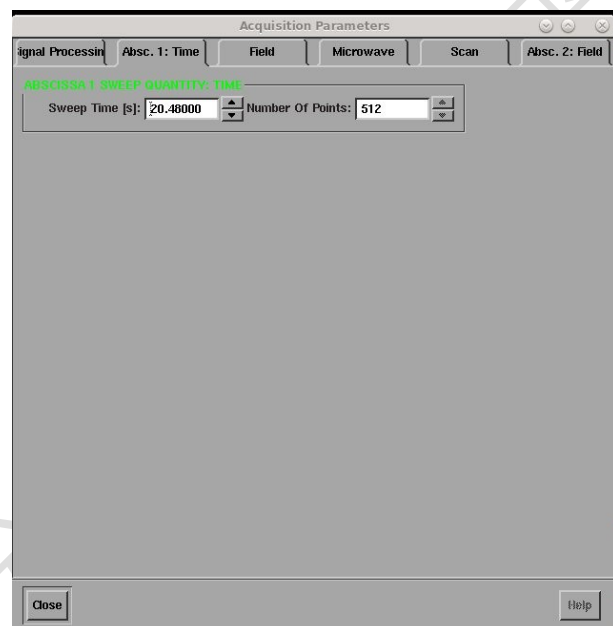
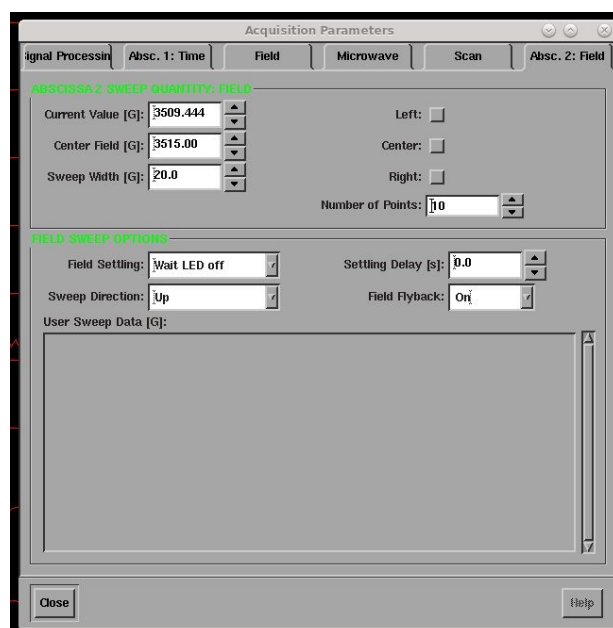


图 6-40 2D Time-Field 实验参数设置界面

测试方法:

- (1) 新建 2D Time-Field Sweep 实验。
- (2) 参数设置。大部分实验参数可参考 ID Time Sweep 实验进行设置 Scans Options 区域的参数设置根据样品进行调整。
- (3) 点击 Start 按钮, 开始测试。
- (4) 测试完成后保存数据。



图 6-41 2D Time-Field sweep 实验数据

注意: 对于 2D Time-Field Sweep 实验, 需要该实验过程具有重复性, 即可在不同静磁场下重复进行时间扫描实验, 一般通过使用外部触发反应来实现。例如光化学实验中, 可通过控制灯源的开启与关闭来控制反应的发生。

6.5 重要功能及附件使用

6.5.1 Iris Down

在移动谐振腔过程中, Iris 螺钮容易被手碰到而导致不在谐振腔移动前的位置。也就是在调谐螺杆和 Iris 分离时必须恢复初始位置才能开始实验。

- 1) Iris 先手动拧到底部, 拧紧。
- 2) 电动调谐杆在调谐面板中找到 Option 选择 Iris Down。

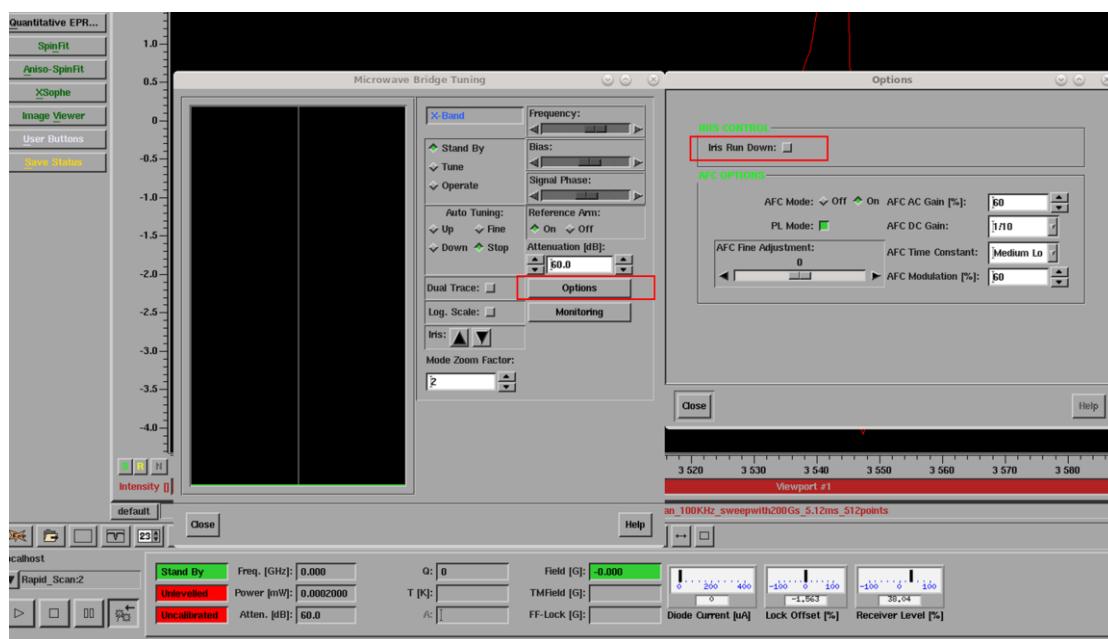


图 6-42 Iris Down 设置界面

3) 此时系统会询问是否将 Iris 和调谐杆分开。

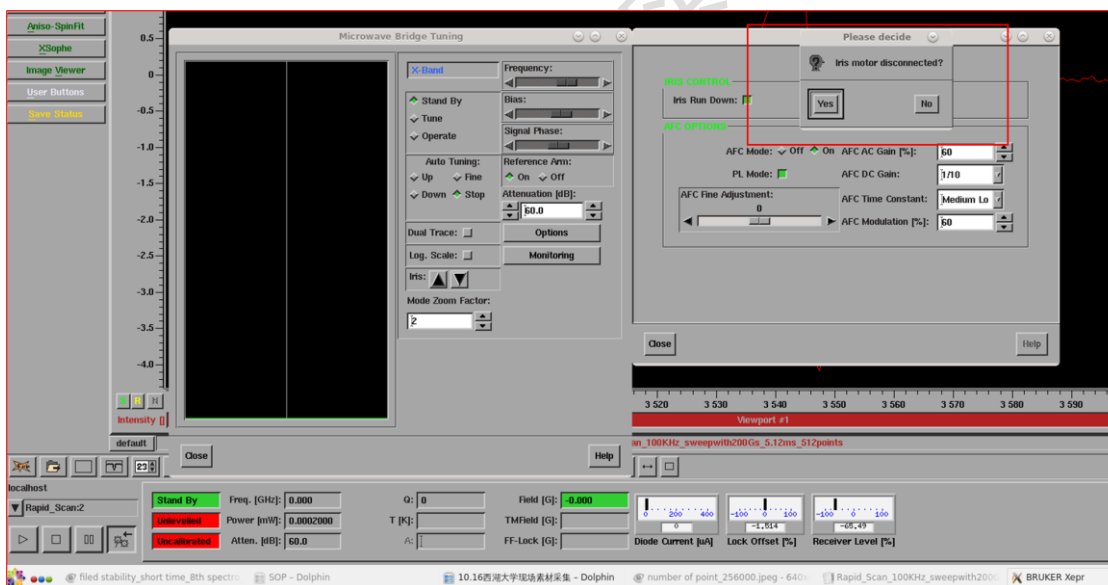


图 6-43 Iris down 设置界面

4) 点击 Yes 后完成后会显示 Lower Iris Limit, 并且 Iris 的向下箭头会变为灰色。

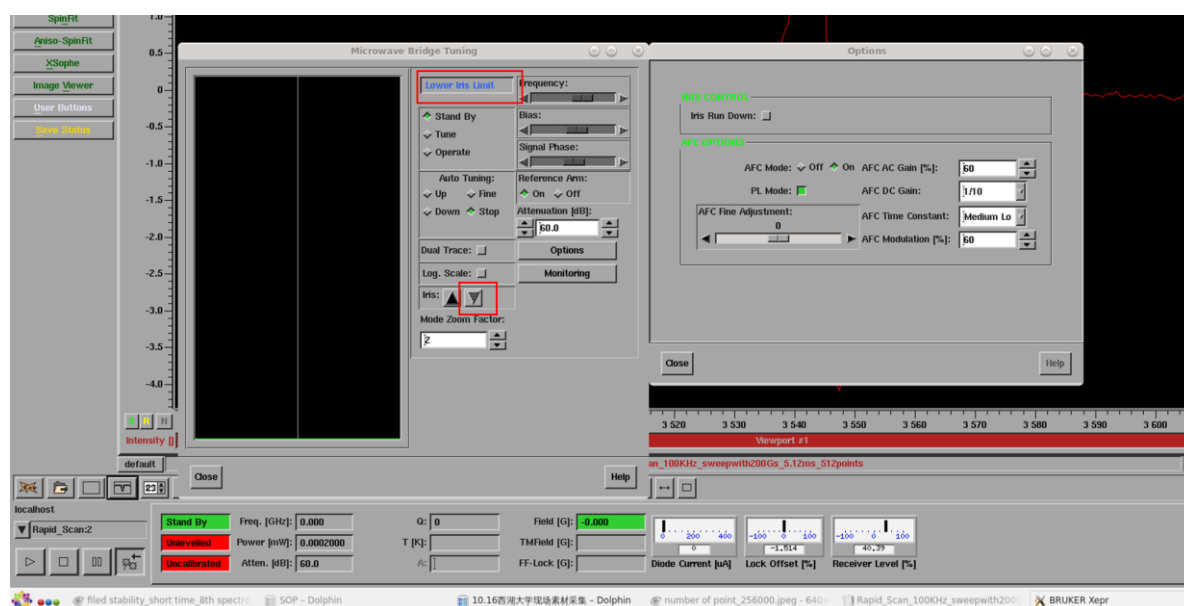


图 6-44 Lower Iris Limit 显示

- 5) 将电动调谐杆对上 Iris 螺丝，此时由于 Iris 螺丝已经到底部，若调谐杆未能和 Iris 对上，可将 Iris 螺丝往上转一点到和电动调谐杆能对上的位置，再把上方螺纹旋紧。
- 6) 随后点击调谐面板上的 Iris 的向上箭头，使调谐曲线抬高至可以看到调谐 Dip。

6.5.2 常温/低温转角实验

1. 常温转角实验：取下谐振腔堵头或样品夹具，将转角器拧上。若调谐杆有阻碍，可将杆稍稍靠后挪一点。安好转角器后，将电动转角杆放置转角器上，再将电线连上，随后打开旁边的方盒开关，如下图所示。

转角器搭配样品杆只可使用外径 4 mm 的顺磁管。

注意若是转角器在微波桥开启之后才使用的，**需要重启微波桥**。重启微波桥前记得先在 Acquisition 下 Disconnect from Spectrometer，随后检查下方是否 Standby。

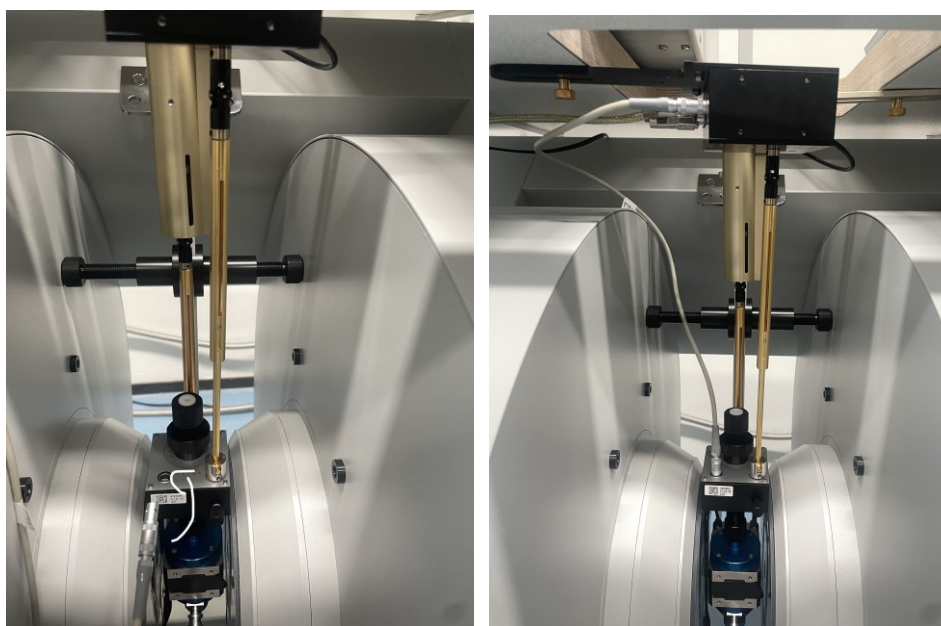


图 6-45 转角器连接图示

新建实验，Abscissa 1 选择 Field，Abscissa 2 选择 Sample angle (Goniometer) 点击 Create。

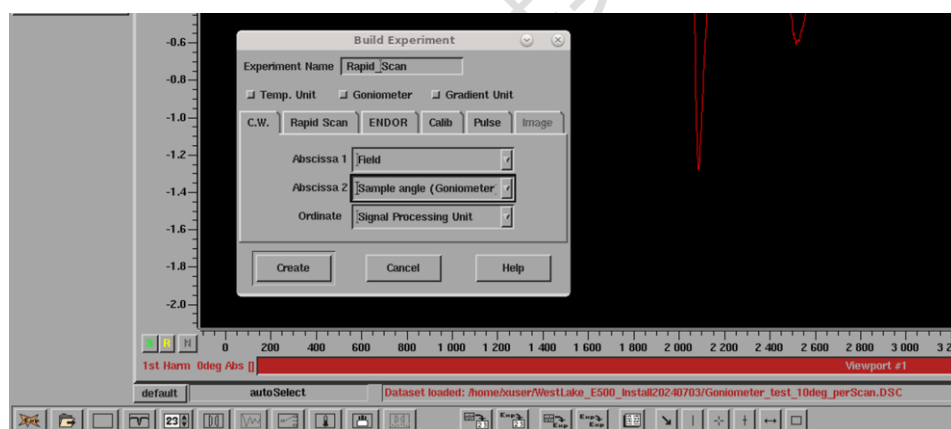


图 6-46 转角实验设置

在 Acquisition Parameter 下选择 Initialize Goniometer，对转角器角度进行初始化。

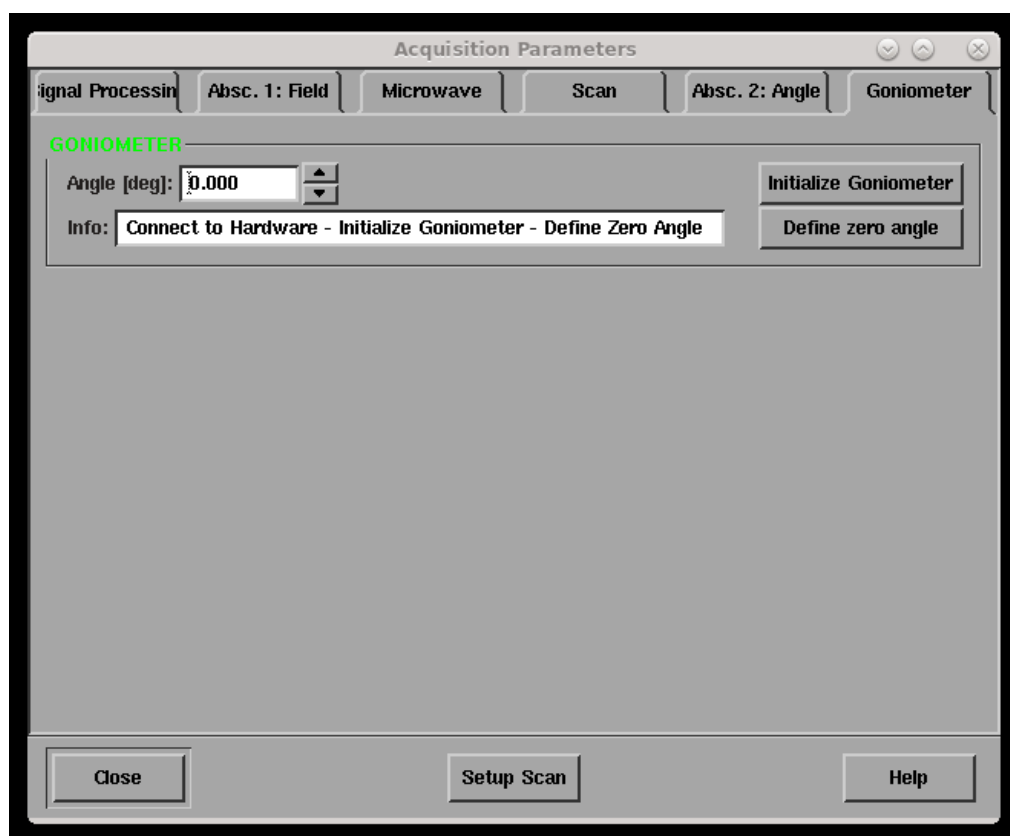
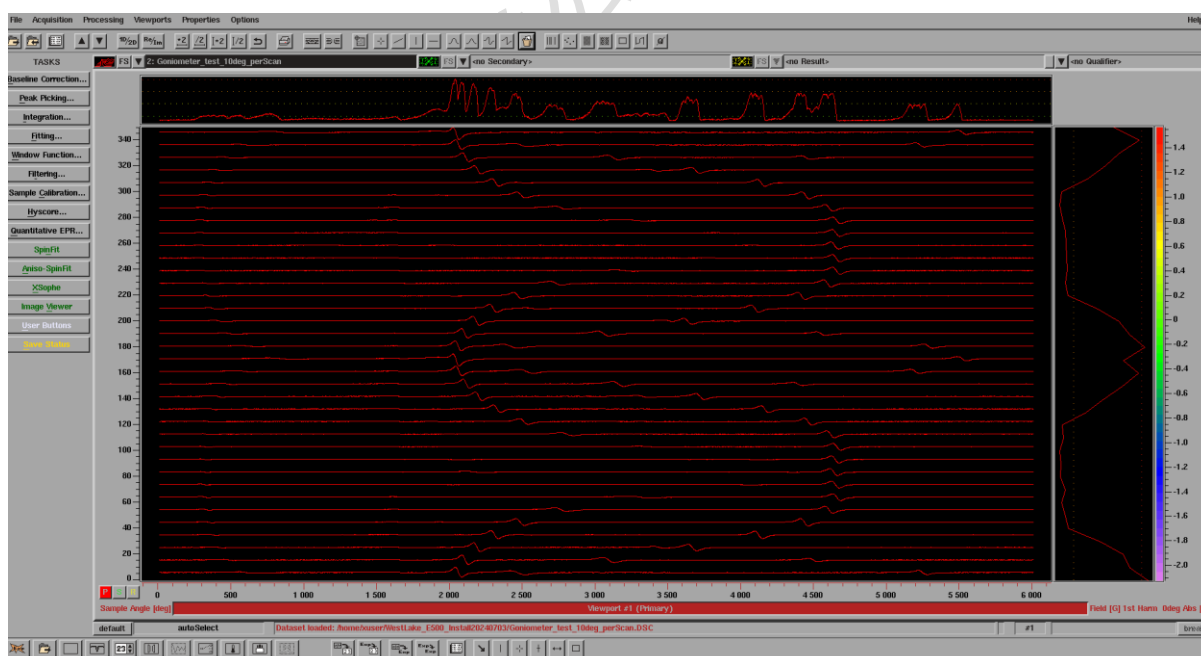
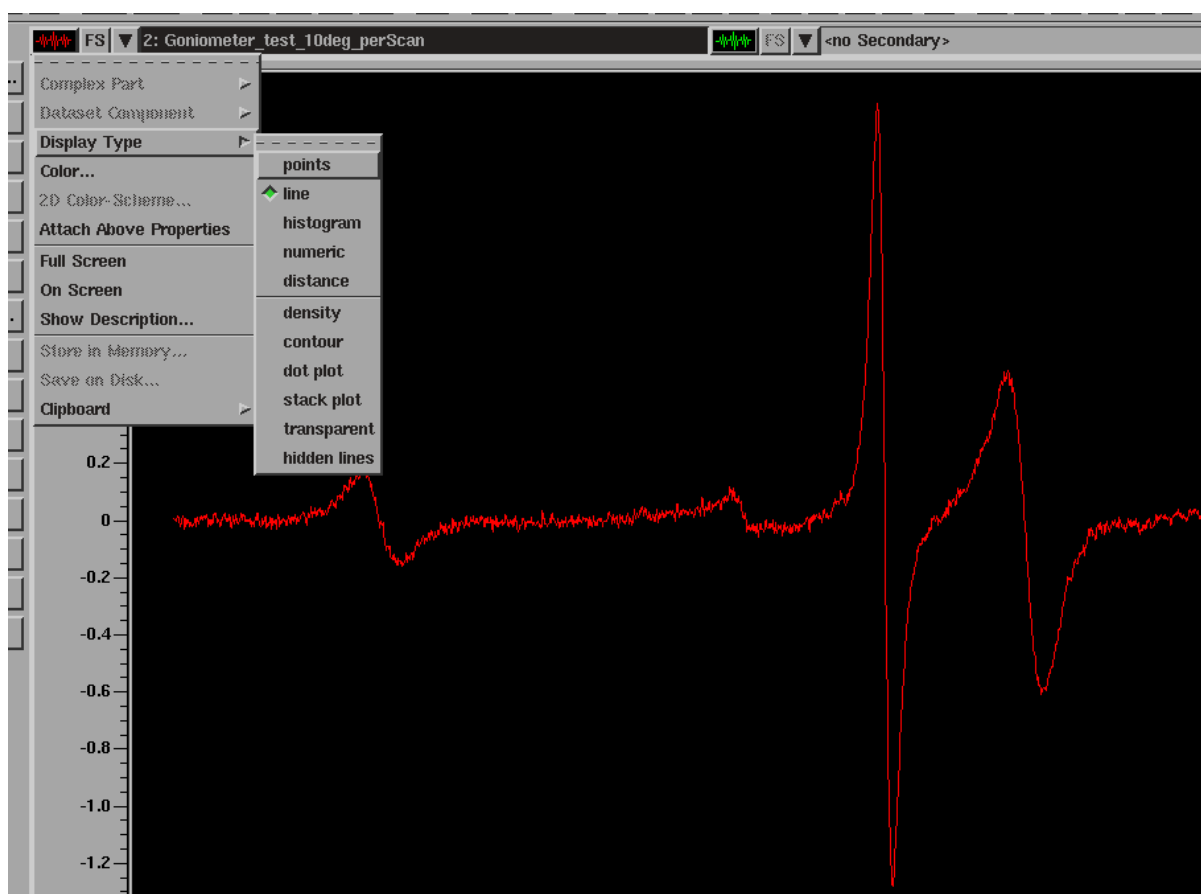


图 6-47 转角器初始化

随后进行调谐，若在调谐界面显示“Lower Iris Limit”此时谐振腔是没有微波进去的（如果没有重新连接过谐振腔没有动过调谐杆，则不会出现），在 Standby 状态下需要按住 Iris 向上箭头十几秒，随后调到 Tune 状态即可看到调谐的 Dip。

转角扫描时的 Field Setting 建议 Wait Stable，这样可收集到较为稳定的数据。在收集数据过程中 Display Type 下可以进行不同方法展示。



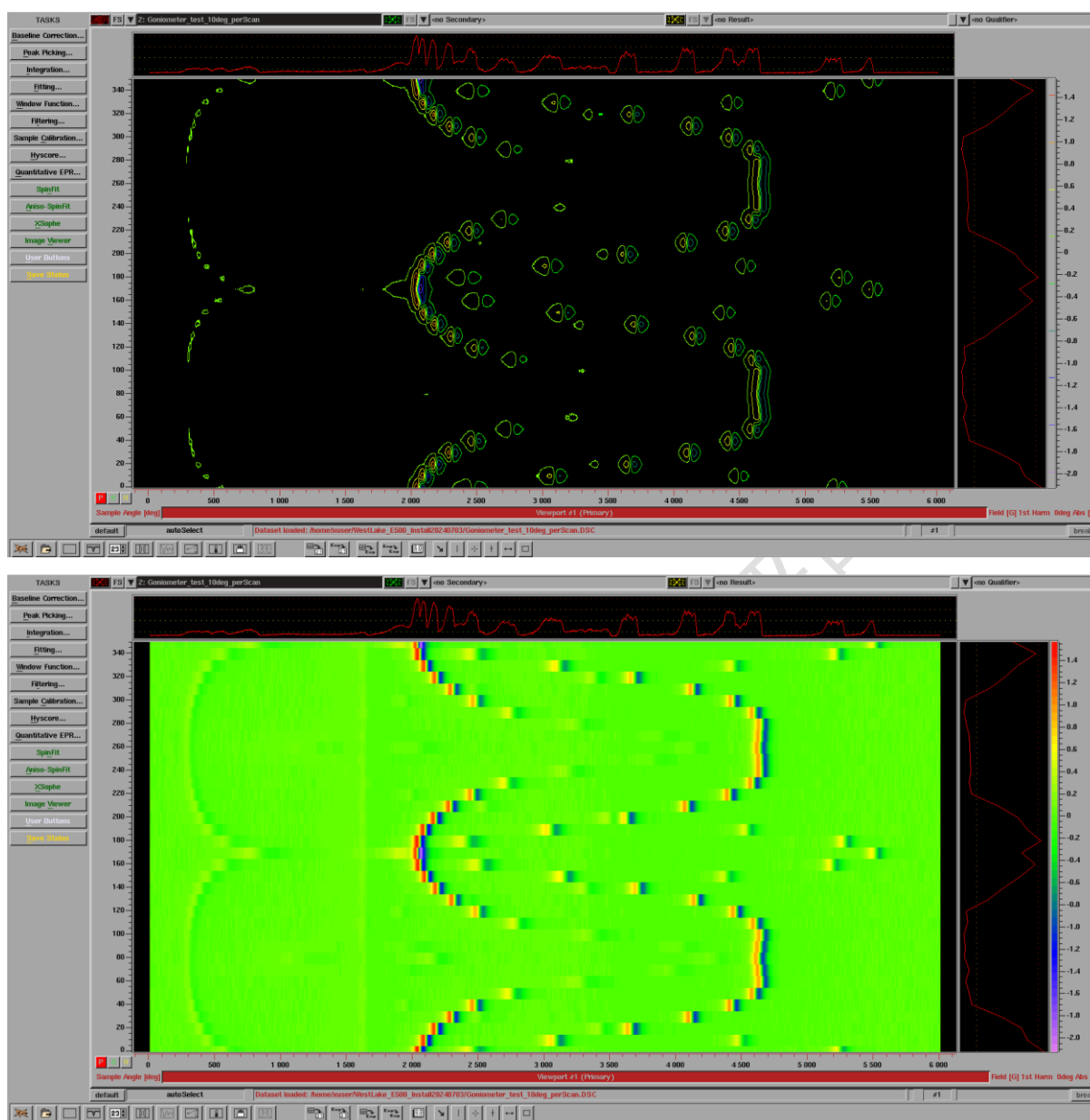


图 6-48 红宝石转角数据展示分别为 stack、contour、density

2.低温转角实验：谐振腔上下拆通后，将低温杜瓦从下方插入随后固定，谐振腔顶部将转角器垂直套上，注意不要碰到低温杜瓦，并且转动转角器下部套管使出气孔留出（见下图），其余部分与液氮低温实验以及常温转角实验的方法一致。

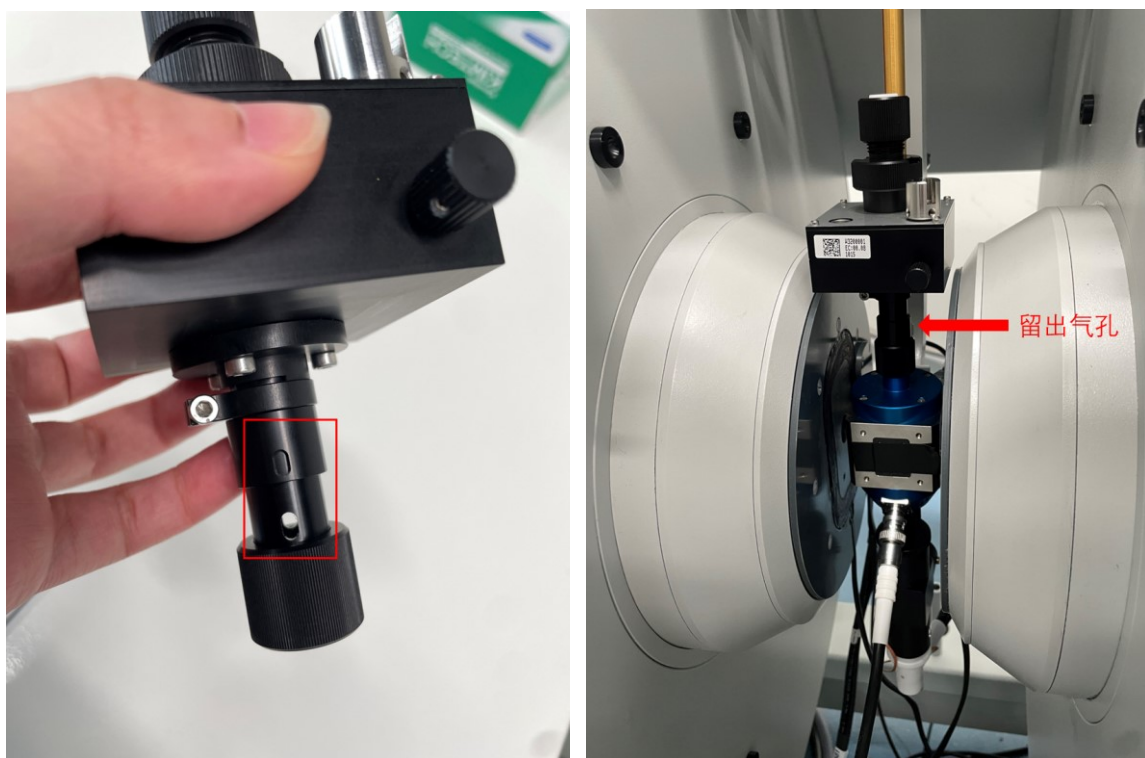


图 6-49 低温转角实验连接

6.5.3 自旋数计算

- 1) 开机: 水冷机→主机→微波桥→装入样品→磁场开关→电脑(登录用户名: xuser, 密码 user@xepr) →打开软件;
- 2) 连接上仪器后, 打开Microwave Bridge Tuning, 调谐;
- 3) 调谐结束, 退回Tune状态, 将Attenuation设置为33 dB, (计算谐振腔Q值, 自旋计数必须的步骤), 计算结束后进入Operate状态;
- 4) 设置参数, 扫描得到谱图;
- 5) 点击Switch to Processing Mode;
- 6) 点击Quantitative EPR...;
- 7) 点击Absolute Number of Spins;
- 8) 点击Define Region: 在图上选择积分区域, 然后点击取消Baseline Qualifier(如图), 选择基线范围, 亦可调节积分区域等。



9) 点击Double Integration;

10) 点击Calculate;

{	Diameter [mm]:	_____	样品管内径;
	Center [mm]:	_____	腔中心深度, 默认为 62.5;
	Length [mm]:	_____	样品装填高度, 装入样品前测量;
	Electron Spin/2:	_____	样品内单个分子所含单电子的数量;

确认后点击OK;

11) 得到Absolute Spins Report, 最后一个Spins数值即所得自旋数结果。

6.5.4 低温附件的使用

低温附件适用于 100-300 K 温度范围实验。

1) 先将谐振腔上下拆通;



图 6-50 拆通后谐振腔

2) 插入杜瓦, 这步需要垂直且慢, 若有应力请检查杜瓦是否是垂直地面插入谐振腔, 下方手托住杜瓦, 防止杜瓦断裂或者掉落, 底部旋紧。

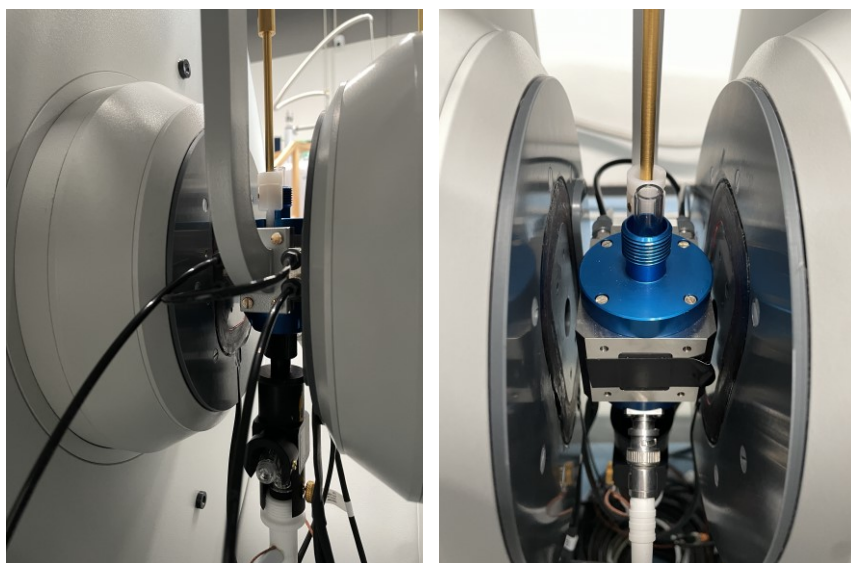


图 6-51 杜瓦插入

- 3) 低温杜瓦接线插入机柜。与低温实验相关的接线一共有三个，接口分别为 HEATER, EVAPORATOR 以及 THERMOCOUPLE。HEATER 是低温杜瓦内部的加热丝，为了平衡样品管处的温度。EVAPORATOR 即为液氮蒸发器与液氮罐相连。THERMOCOUPLE 为热电偶，检测样品管处温度。低温杜瓦接线插入 HEATER 和 THERMOCOUPLE。

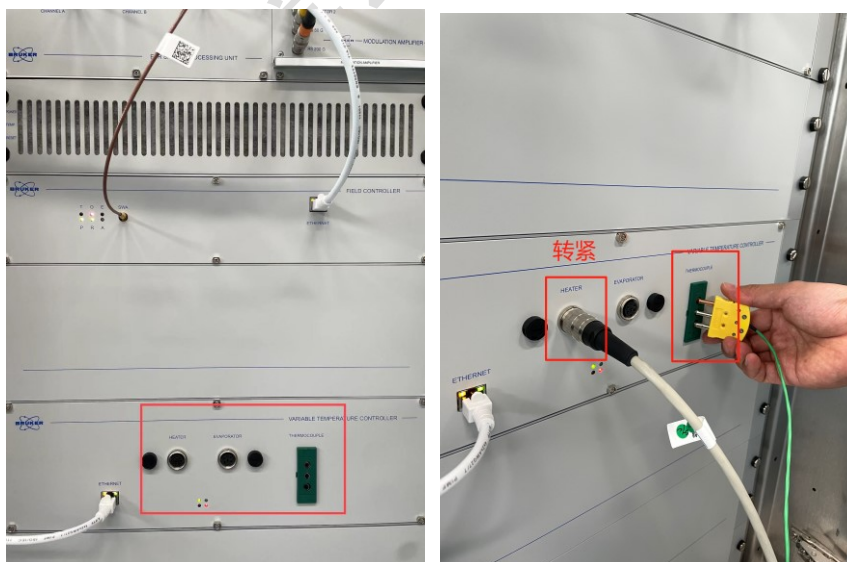


图 6-52 杜瓦接线

- 4) 将延长套管接上，注意要先拆下延长套管上的白色圆环，并将其套入谐振腔上方，随后将延长管加上，白色小环向上转，上方延长管向下转，固定位置保证低温杜

瓦上沿在孔 1/3 左右的位置, 便于出气。上方螺口加上夹具之后即为可放置样品的状态。

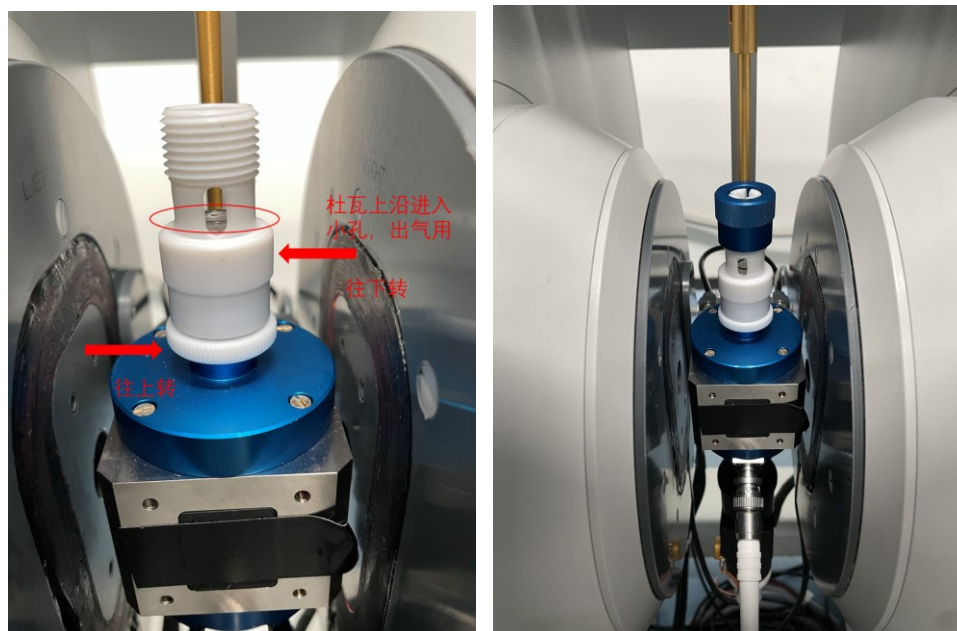


图 6-53 延长管接入

- 5) 接下来连接液氮蒸发器, 先将液氮罐卡箍处密封 O 圈与低温杜瓦以及液氮蒸发器的接口处涂上真空脂。



图 6-54 涂真空脂

6) 将液氮传输管支撑杆装上, 先不加上面半圆调整好高度, 将液氮传输管与低温杜瓦连接: 先将黑色套管往后拉露出白色接口, 接口对准低温杜瓦的接口, 随后往里推, 再旋转将螺丝卡入套管的小孔。再次调整圆形支撑杆, 确保高度合适。最后将液氮蒸发器的接线接入机柜 EVAPORATOR 处。

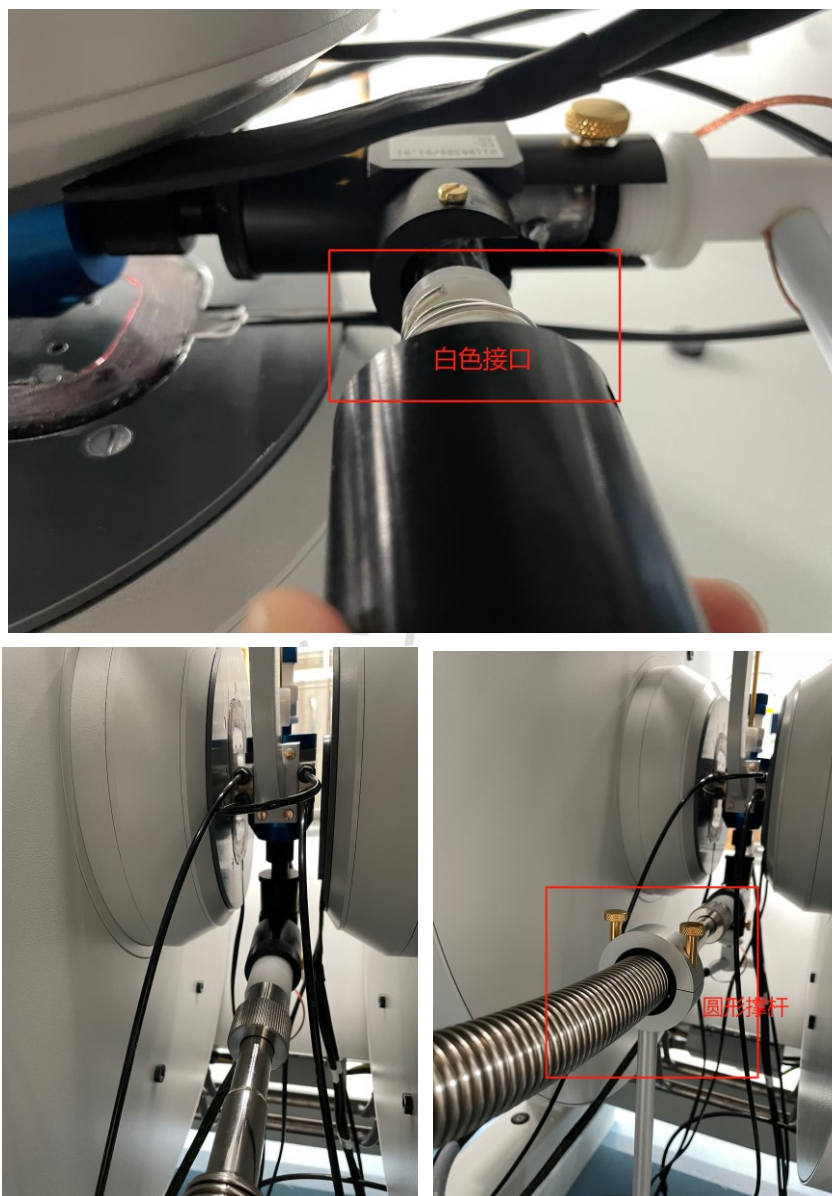


图 6-55 接入液氮蒸发器

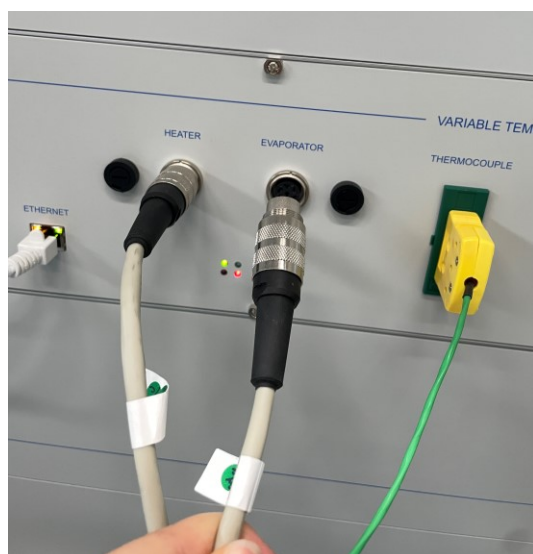


图 6-56 液氮蒸发器连线

- 7) 连接好液氮传输管, 实验正式开始前, 需要先通上保护气, 避免腔内有冷凝水或结霜。低温氮气流量 1-2 L/min。



图 6-57 通保护气

- 8) 新建实验: 2D Field-Temperature; Abscissa 1 选择 Field, Abscissa 2 选择 Sample temperature。

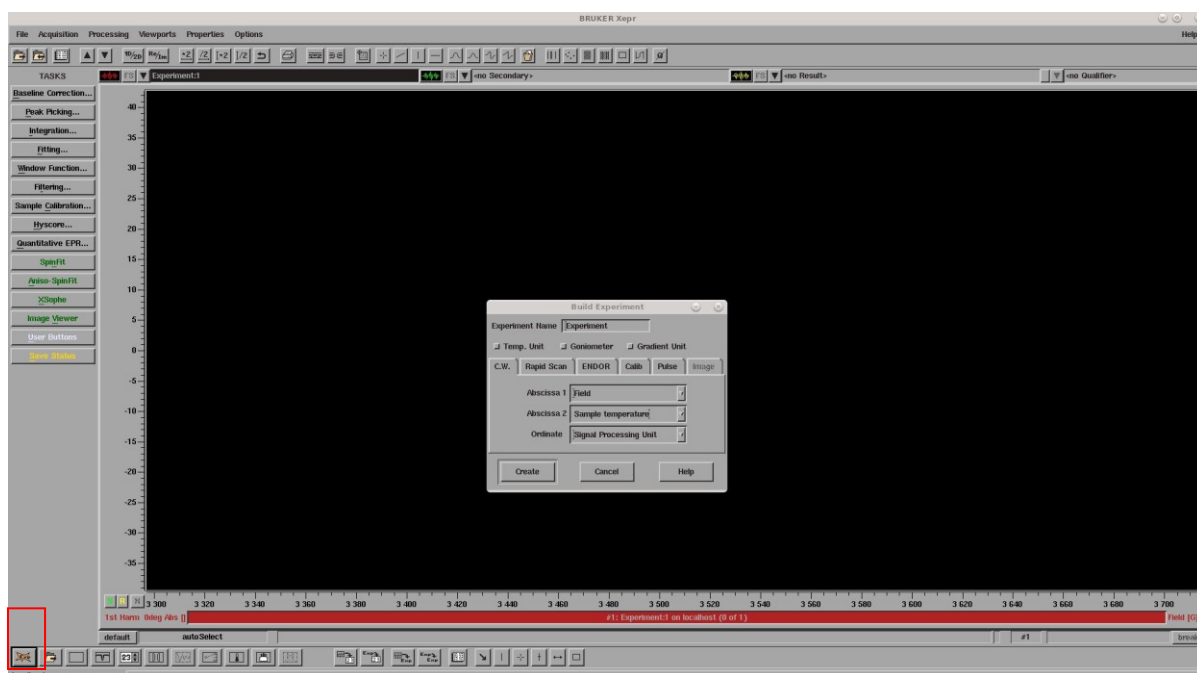
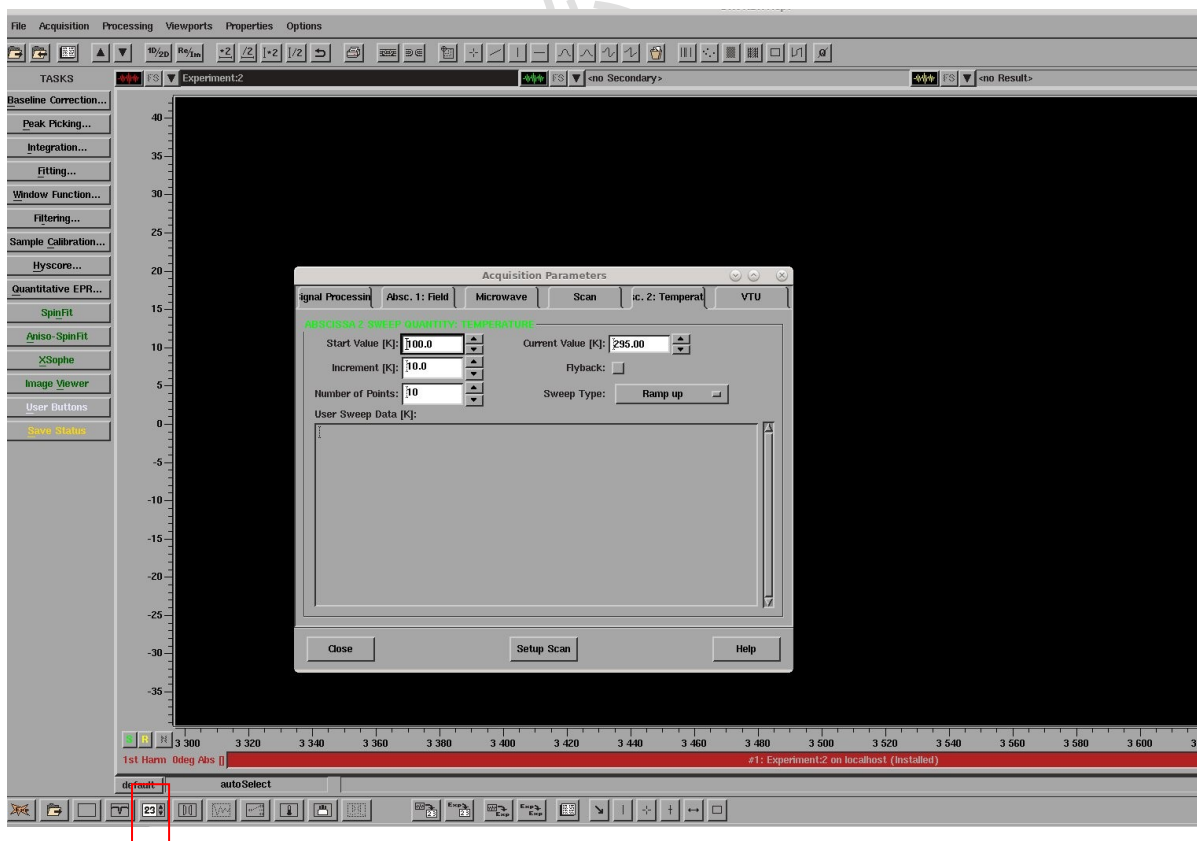


图 6-58 变温实验新建

- 9) 设置温度, 进入采样参数设置界面, 这里设置温度梯度的方式可以 ramp up 或者 down, 会根据 increment 间隔自动计算温度点; 如果希望间隔不是均匀的, 则可以使用 User define up 或者 down, 自定义温度点。



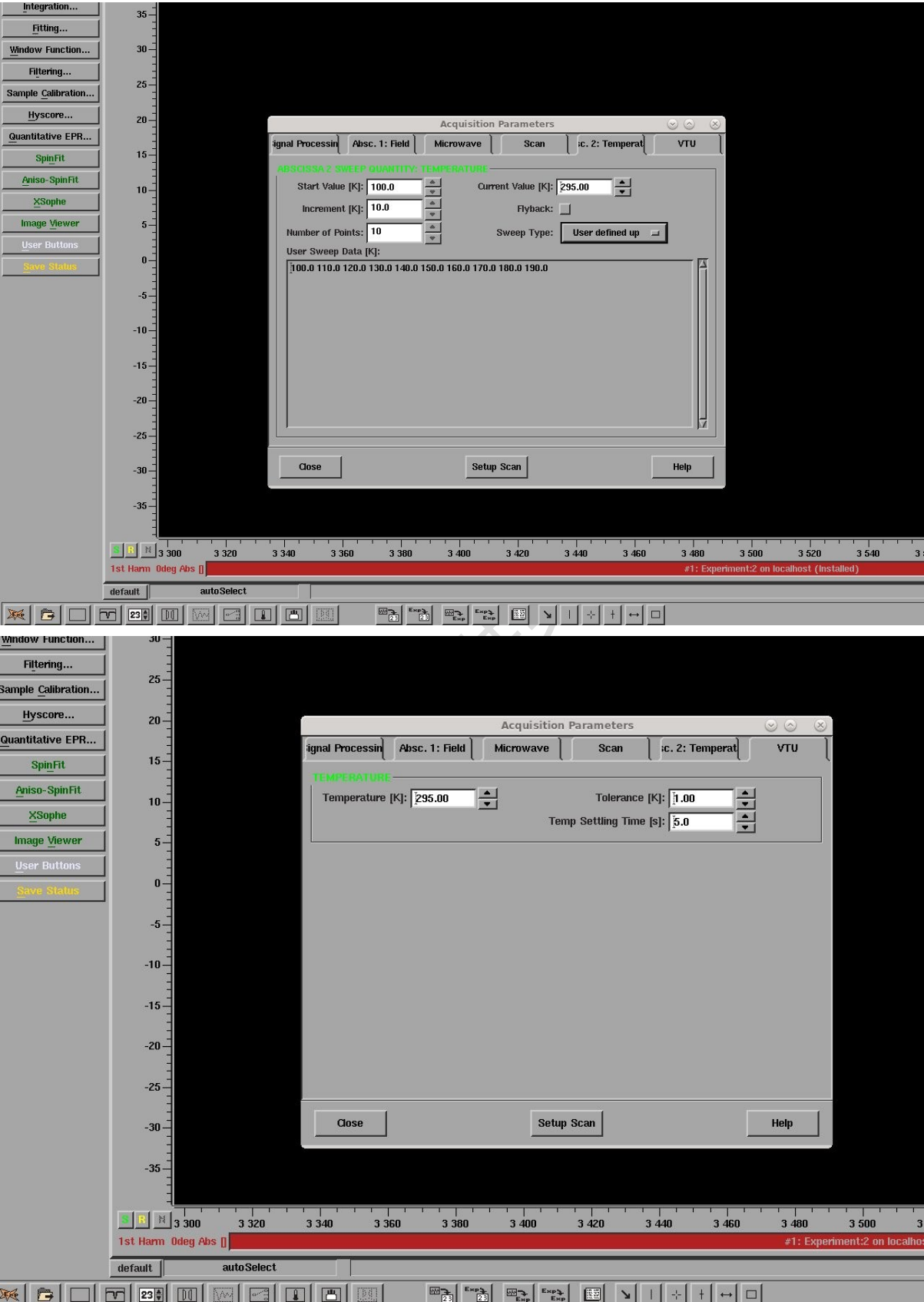


图 6-59 变温实验参数设置

内部文件，请勿随意转发、打印、复印

如果是手动单点温度采集, 可以进入采样参数设置的 VTU 面板进行单个温度升降温设置。

Heater Power Limit: 默认情况下, 用于控制温度的加热器功率限制为 50%。这使得液氮 VT 系统运行稳定。

Heater: 加热器开关用于控制温度。

Current Heater Power: 用于控制温度的当前加热器输出功率。

Probe Head Heater: 加热器状态。

VTU Air Supply: 对于室温以上的操作, 通常室温氮气由加热器加热以达到更高的样品温度。如果 LN2 (液氮) 蒸发器没有插入, 软件会阻止应用任何加热器电源, 以保护加热器元件, 因为缺乏气体流动。如果已向低温杜瓦通入氮气, 可以通过 VTU Air Supply 点击 “ON” 来通知 VTU 确实有安全操作的气流。点击 “ON” 后系统将提示确认干燥氮气已通入, 打开氮气瓶后点击弹窗 Confirm。

LN2 Evaporator Heater: 液氮蒸发器, 请注意, 如果液氮杜瓦瓶是空的或断开蒸发器连接, 则无法启用该功能。

LN2 Evaporator Heater Power: 用于产生冷的氮气的蒸发器加热功率。更大的功率产生更快的冷气体流, 从而降低样品温度。

LN2 Tank Status: 显示液氮杜瓦瓶和蒸发器的状态。当杜瓦瓶满时, 显示 Full; 如果液氮已经用完, 显示 Empty; 如果蒸发器没有连接到 VTU, 显示 Not Connect。

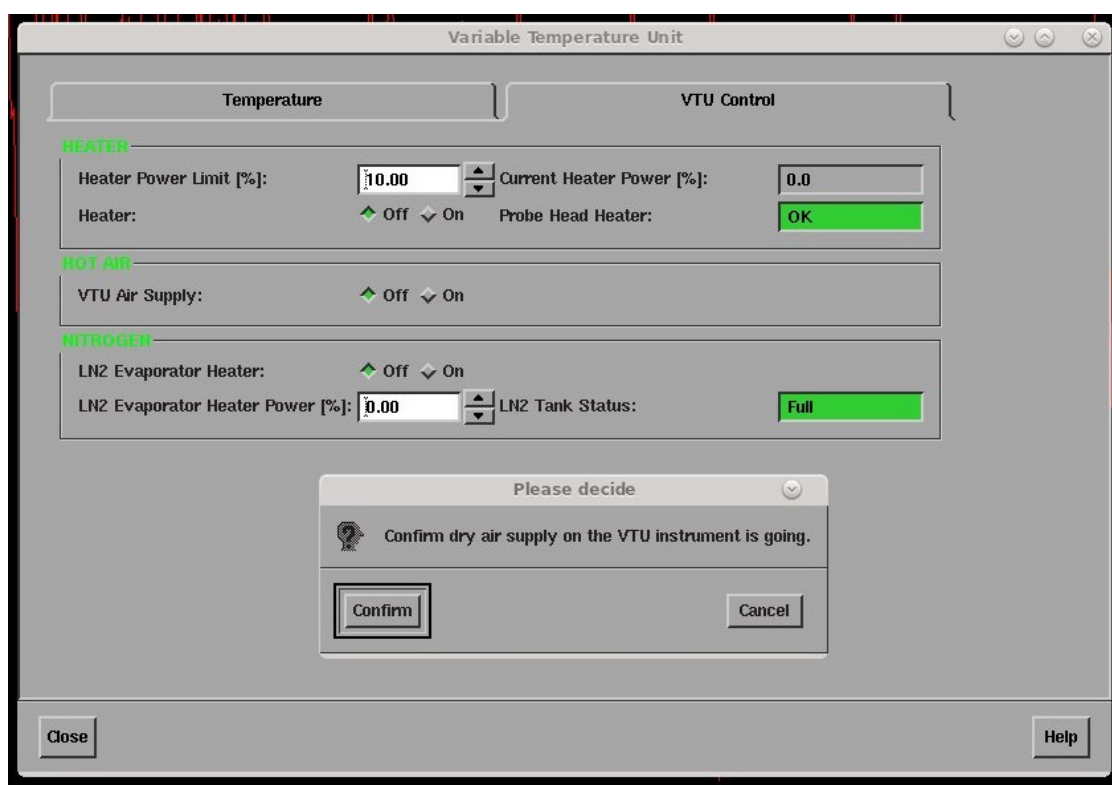


图 6-60 变温实验 VTU 设置

- 10) 设好温度范围后, 再次检查氮气保护, 流量在 1-2 L/min。打开下方温度计图标 VTU control, 找到 NITROGEN 先打开, 这一步打开了液氮蒸发器给样品腔冷量 (此时检查一下液氮罐上的泄压口已处在关闭状态), 接下来打开 HEATER, 即杜瓦里的加热丝, 平衡样品管内部温度。
- 11) 注意此时在参数设置界面, Microwave 检查 Acq. Fine tuning 是否是 Each Slice Scan, 选择这个设置可以在每个温度下自动调谐。到达温度稳定后开始调谐 (加装上低温杜瓦后, 调谐 DIP 出现在 9.4 GHz 附近)。
- 12) 若中途换样或者需要实验停止, 先 Off HEATER, 再 Off LN2 NITROGEN, 此时 Current Heater Power 尽量小。Temperature 设到 290 K, 完全结束时需要将液氮罐上的泄压阀打开, 使氮气从此处排出, 而不是继续输送进谐振腔。等待谐振腔回温。



图 6-61 泄压口照片

6.5.5 高温附件使用

高温附件适用于 300-600 K 温度范围。400 K 以上需要加上水冷变盘。

- 1) 正常安装低温杜瓦, 杜瓦接线插入 HEATER 和 THERMOCOUPLE。将高温传输线的一头接入低温杜瓦, 接入方式与低温附件一样: 将黑色套管往后拉露出白色接口, 接口对准低温杜瓦的接口, 随后往里推, 再旋转将螺丝卡入套管的小孔。另一头与氮气瓶相接, 流量可调至 5 L/min。



图 6-62 高温接线

- 2) VTU 单元, Hot Air: 做高温实验时, 需要打开; (做高温实验时: 要先通氮气, 先在软件中打开 HOT AIR, 再开 Heater 才符合软件操作逻辑)。到达稳定温度后开始调谐。

- 3) 400 K 以上需加水冷边盘。首先在加之前先把调谐打到 Stand by 状态, 这是因为水冷边盘连接位置有一路是给微波桥供水冷, 在连接边盘的时候需要短暂关闭这一路, 为了保护微波桥必须在其不工作的时候进行相关操作。
- 4) 首先关闭阀门, 将快接口打开。随后将接口与谐振腔上的水冷边盘线连接, 最后打开阀门, 即可对谐振腔提供水冷。

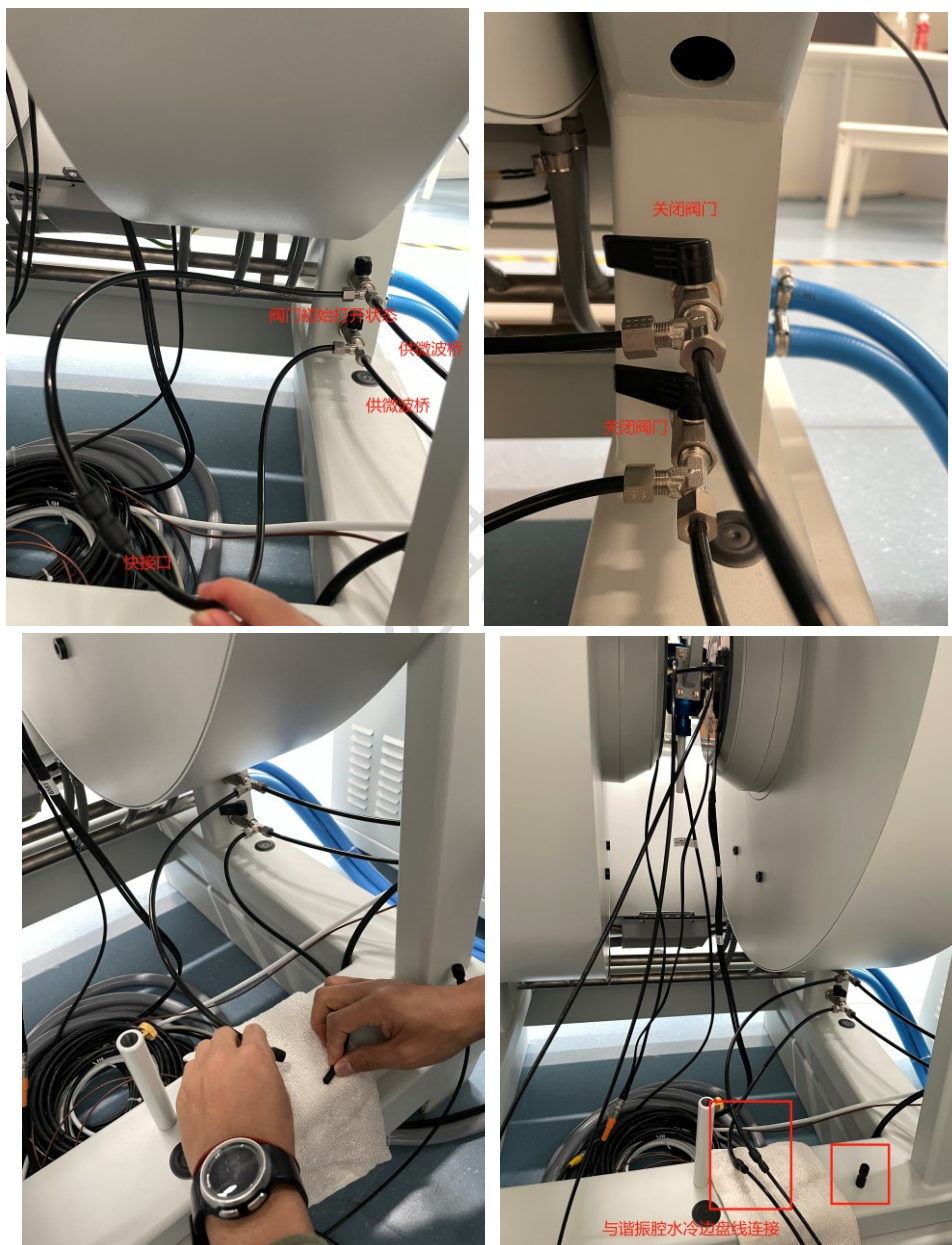


图 6-63 水冷边盘连接

高/低实验设置总结:

A. 选中 Use VTU, 即启用变温附件;

B. Temperature: 设置温度;

C. Tolerance: 允许误差温度;

D. Temp Settling Time: 温度稳定时间, 底栏温度变绿, 可以开始实验测试。

E. Evaporator: 在温度未达到时, 可以只开冷量, 手动更改 Power 到较大数值;

F. Heater: 靠近预设温度后, 开启热量, 刹车;

G. Hot Air: 做高温实验时, 需要打开; (做高温实验时: 要先通氮气, 先在软件中打开 HOT AIR, 再开 Heater 才符合软件操作逻辑);

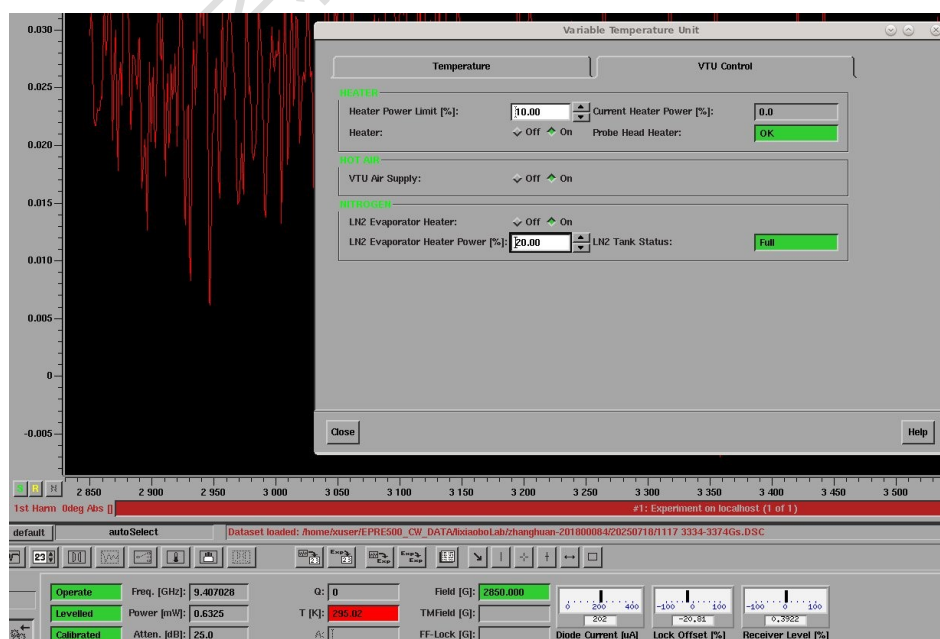
原则: 为避免加热丝干烧, 做低温实验时要先开冷量, 再开 Heater; 低温实验结束时, 要先关 Heater, 再关液氮; 做高温实验时: 要先通氮气, 先在软件中打开 HOT AIR, 再开 Heater。

H. 温度稳定后, 开始调谐; (加装上低温杜瓦后, 调谐 DIP 出现在 9.4 GHz 附近);

I. 换样操作: 关闭 Heater, 再关闭 Evaporator, 这样延长口处便没有气流, 可以换样;

J. 温度设置为 290 K (室温), 先关闭 Heater, 再关掉 Evaporator, 打开杜瓦罐上的泄压口, 不再让冷量进入谐振腔; 等待谐振腔温度回升;

K. 注意低温换成高温, 或者高温换成低温时, 杜瓦必须完全恢复室温, 否则温度骤变会导致杜瓦破碎!



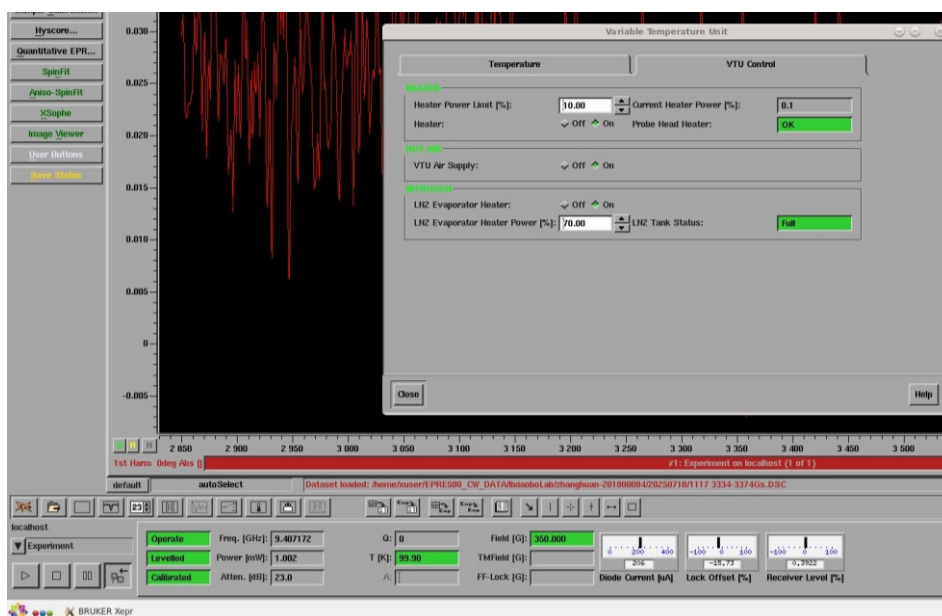


图 6-64 VTU Control 在室温 295 K 界面及降温至 100 K 稳定后的界面

6.5.6 快扫实验模式

对于一些寿命短的自由基, 可采用快扫模式进行测定, 扫描速度最快可达 200 Gs/5 ms 或者 50 Gs/5 ms, 取决于接入哪一个快扫模块。

首先进行硬件连接: 在机柜处已经连接好相应的快扫模块, 选择 200 G 或 50 G 接入谐振腔, 此处展示接入 200 G 的线圈。

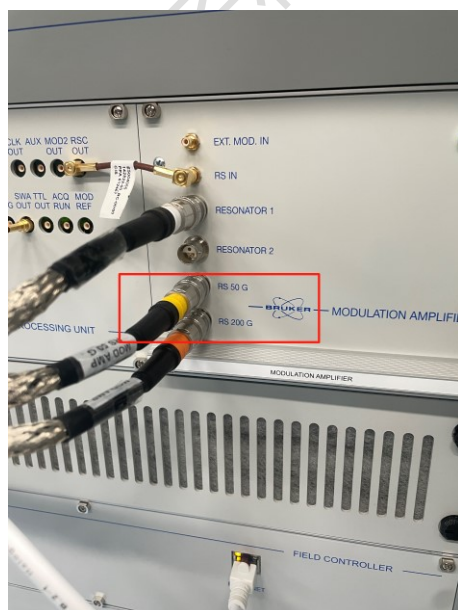


图 6-65 快扫线圈 200G 连接图示

创建实验：Abscissa 1 下拉选择 Field (Rapid Scan) 点击 Create。在 Spectrometer Configuration 下的 Field, Rapid Scan 面板选择 200 G。

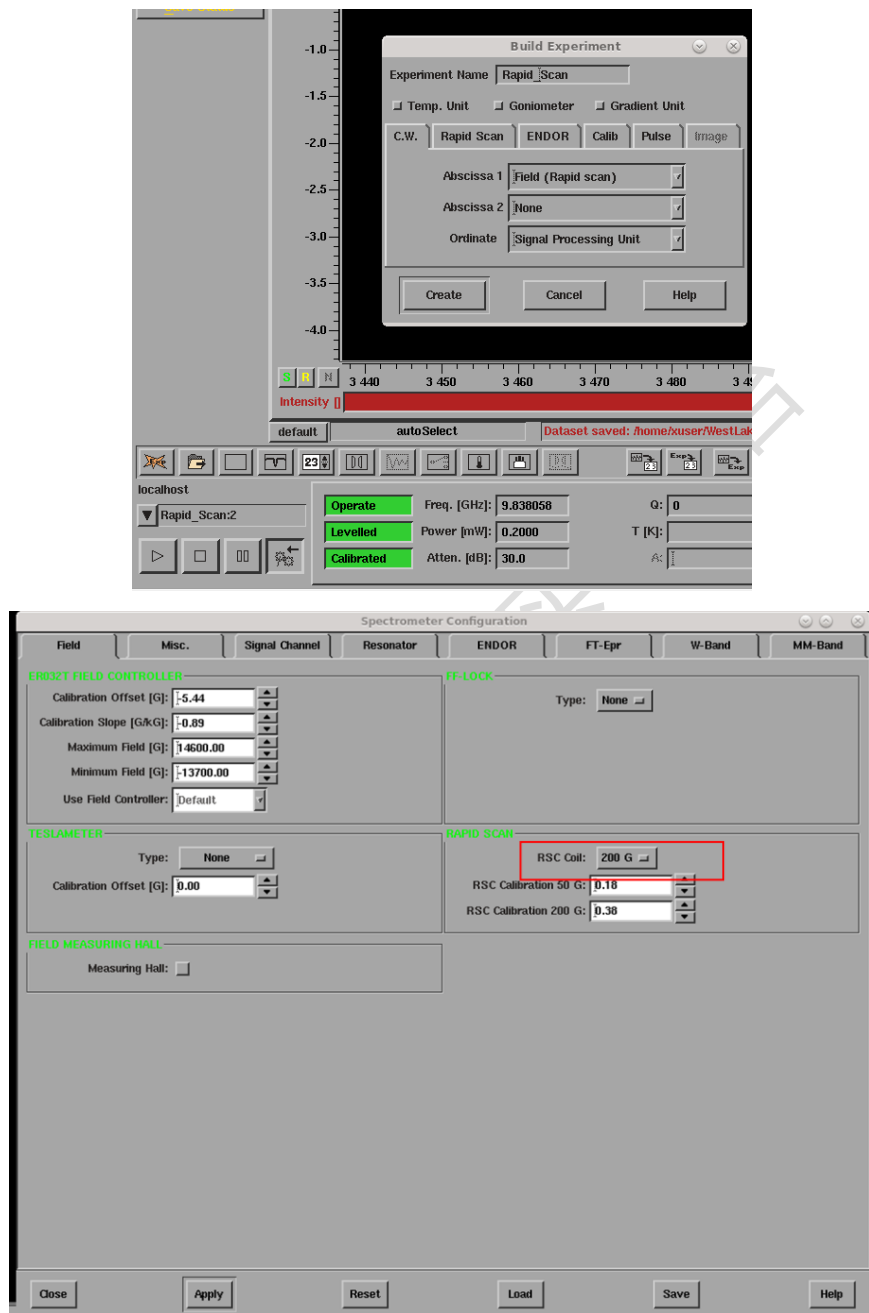


图 6-64 快扫线圈 200G 设置

调谐结束开始扫描。得到信号如下图所示。

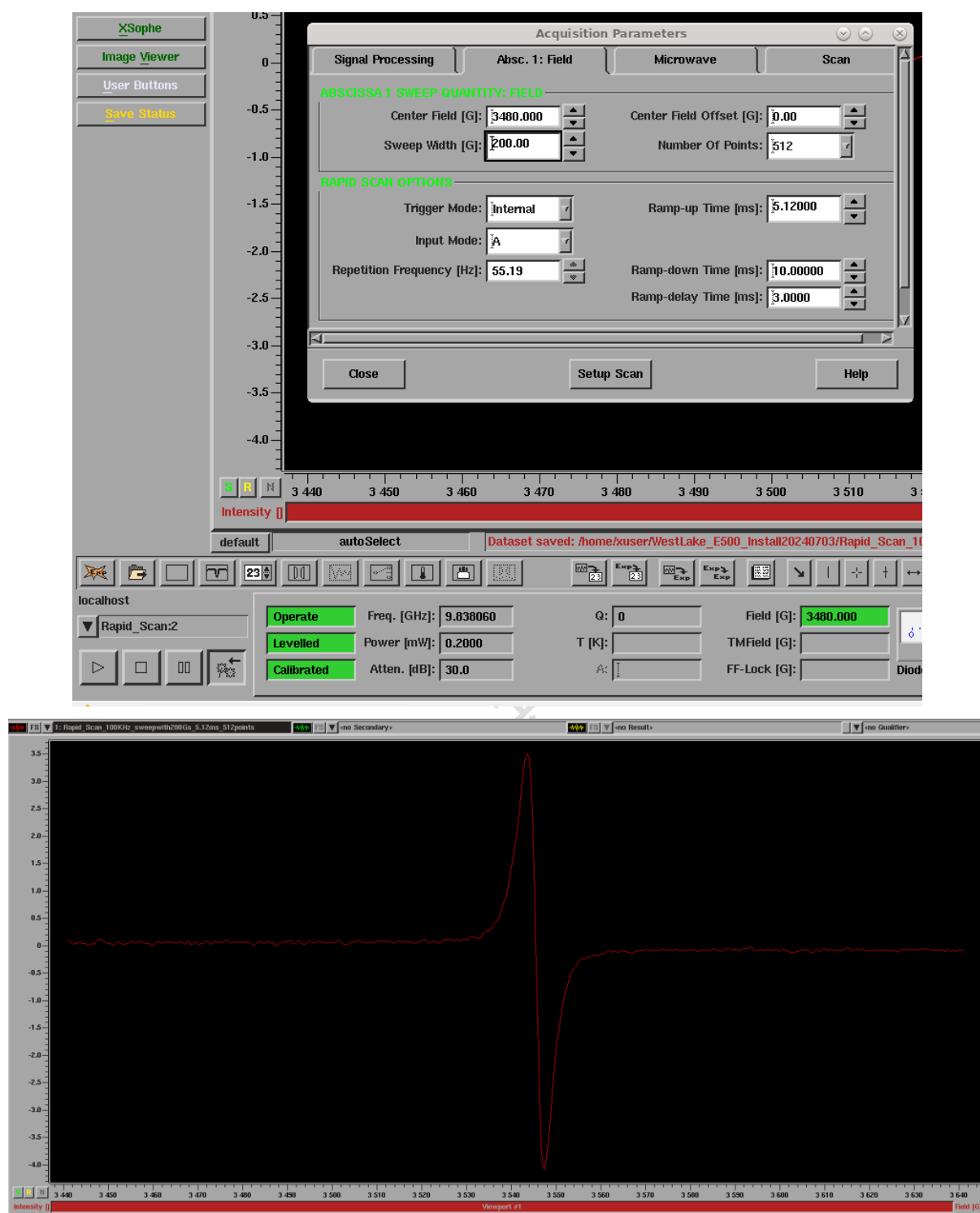


图 6-65 200G 快扫结果

7. 记录

《仪器设备使用记录本》（科研实施与公共仪器中心通用版）

[illegible]

内部文件，请勿随意转发、打印、复印