



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 11 03 82  
(21) FV 1671-82  
(89) 968719, SU

(40) Zveřejněno 15 03 84  
(45) Vydáno 01 04 85

(11) **231 261**  
**B1**

(51) Int. Cl.<sup>1</sup>  
G 01 N 24/10

(75)  
Autor vynálezu

MILOV ALEXANDR DMITRIJEVIČ  
ŠIROV MICHAIL DMITRIJEVIČ  
CHEMLINSKIJ VSEVOLOD JEVGENĚVIČ, NOVOSIBIRSK (SU)

(54)

Způsob měření parametrů součinnosti mezi  
paramagnetickými centry

Vynález se týká způsobu měření parametrů součinnosti mezi paramagnetickými centry.

Podstata způsobu měření záleží v tom, že na vzorek umístěný v polarizujícím magnetickém poli působí série radioimpulsů, které tvarují signál spinového ozvu od jedné skupiny paramagnetických center a v intervalu mezi impulsy série působí na druhou skupinu paramagnetických center pomocný impuls rádiového kmitočtu a sleduje se změna signálu spinového ozvu způsobená pomocným impulsem.

Způsob lze využít v oblasti impulsní spektroskopie.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 18.02.81

Заявка: № 3290303/18-25

МКИ<sup>3</sup>: G 01 N 24/10

Авторы: А.Д.Милов, М.Д.Широв и В.Е.Хмелинский

Заявитель: Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения АН СССР

Название изобретения: СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ  
ПАРАМАГНИТНЫМИ ЦЕНТРАМИ

Предлагаемое изобретение относится к измерению параметров взаимодействия между парамагнитными центрами радиоспектроскопическими методами и может быть использовано при различных структурных физико-химических исследованиях.

Известен способ измерения взаимодействия между парамагнитными центрами с использованием двойного электрон-электронного резонанса (1).

Основным недостатком известного способа является то, что не обеспечивается возможность главной и жестко контролируемой частоты перестройки радиочастотных генераторов.

Наиболее близким техническим решением является способ измерения параметров взаимодействия между парамагнитными центрами (2), включающий помещение образца в поляризуемое магнитное поле, формирование сигнала спинового эха от двух групп парамагнитных центров, причем возбуждение первой группы парамагнитных центров осуществляется путем воздействия на образец последовательности радиочастотных импульсов, а для возбуждения второй группы парамагнитных центров используется дополнительный радиочастотный импульс, подаваемый в одном из интервалов последовательно-

ности радиочастотных импульсов.

Для осуществления известного способа необходим бимодальный резонатор, обе моды которого настраиваются на зеемановские частоты обеих групп парамагнитных центров, взаимодействие которых изучается, а также два отдельных радиочастотных генератора на этих частотах. Кроме того, необходимо, чтобы была обеспечена возможность плавной и жестко контролируемой перестройки частоты одного из генераторов относительно другого и связанной с этим генератором моды колебаний резонатора. Удовлетворение этих требований в настоящее время часто встречает значительные технические трудности, что является недостатком известного способа.

Целью настоящего изобретения является повышение точности измерений путем упрощения системы возбуждения парамагнитных центров.

Указанная цель достигается тем, что в способе измерения параметров взаимодействия между парамагнитными центрами, включающем помещение образца в поляризующее магнитное поле и формирование сигнала спинового эха от двух групп парамагнитных центров, причем возбуждение первой группы парамагнитных центров осуществляется путем воздействия на образец последовательности радиочастотных импульсов, а для возбуждения второй группы парамагнитных центров используется дополнительный радиочастотный импульс, подаваемый в одном из интервалов последовательности радиочастотных импульсов, причем дополнительный радиочастотный импульс подается на фиксированной несущей частоте, равной несущей частоте последовательности радиочастотных импульсов, и, на время действия дополнительного импульса, изменяют поляризующее магнитное поле в образце до величины, при которой зеемановская частота второй группы парамагнитных центров становится равной несущей частоте последовательности радиочастотных импульсов.

Технически это возможно осуществить, например, посредством модуляции поляризующего магнитного поля в месте расположения образца прямоугольным импульсом, совпадающим по времени и длительности с дополнительным радиочастотным импульсом, а амплитуда и полярность импульса модуляции поляризующего магнитного поля должны устанавливаться такими, чтобы зеемановская частота второй группы парамагнитных центров в результирующем поляризующем магнитном поле была равна несущей частоте последовательности радиочастотных импульсов.

Для осуществления предложенного способа можно использовать обычный одномодовый резонатор и один генератор радиочастотных импульсов, работающий на фиксированной частоте. Перестройка зеемановской частоты второй группы парамагнитных центров, возбуждаемых дополнительным радиочастотным импульсом производится простым изменением амплитуды модулирующего импульса поляризующего магнитного поля.

Предложенный способ поясняется чертежом, где представлены графики, поясняющие принцип осуществления способа.

В координатах  $H_c - H_c$  приведен гипотетический спектр электронного парамагнитного резонанса с расщеплением  $\Delta H_0$  между линиями 1, 2, 3, принадлежащими различным взаимодействующим парамагнитным центрам. Сигнал спинового эха наблюдают за счет возбуждения линии 1.

В координатах  $P_{rc} - t$  показано изменение радиочастотной мощности в резонаторе во времени. Импульсы 4 представляют собой возбуждающие импульсы последовательности радиочастотных импульсов с интервалом  $\tau$  между ними. Через интервал  $\tau$  после второго возбуждающего импульса из последовательности радиочастотных импульсов появляется сигнал спинового эха 5. Дополнительный радиочастотный импульс 6 подается в пределах второго интервала  $\tau$  после второго возбуждающего импульса последовательности ра-

двухчастотных импульсов.

В координатах  $H_0 - t$  показано изменение поляризующего магнитного поля во времени. Во время действия последовательности радиочастотных импульсов и наблюдения сигнала спинового эха величина поляризующего магнитного поля постоянна и равна  $H_0$ , при котором зеемановская частота линии I триплета равна  $\omega_0 = \gamma_1 \cdot H_0$  (где  $\gamma_1$  - эффективное гиромагнитное отношение первой группы парамагнитных центров) и равна частоте последовательности радиочастотных импульсов. Модулирующий импульс  $\gamma$  амплитудой  $\Delta H_0$  совпадает по времени с дополнительным радиочастотным импульсом и несколько перекрывает его. Амплитуда импульса устанавливается из условия  $H_0 + \Delta H = \frac{\omega_0}{\gamma_2}$ , (где  $\gamma_2$  - эффективное гиромагнитное отношение второй группы парамагнитных центров).

В координатах  $H_0 - \Delta H$  показано примерное изменение сигнала спинового эха в зависимости от амплитуды модулирующего импульса. При равенстве амплитуды модулирующего импульса  $\Delta H_0$  или  $2 \Delta H_0$  происходит возбуждение линии 2 или 3 и, в результате, происходит изменение амплитуды спинового эха.

Технико-экономический эффект предложенного способа является техническим и определяется повышением точности измерений параметров взаимодействия между парамагнитными центрами, что расширяет возможности изучения физико-химических процессов в веществе. Предложенный способ позволяет извлечь новую дополнительную информацию о различных веществах, получение которой или невозможно или сопряжено со значительными трудностями.

PRIL	PRO UNNALEZY A OVLBYU	URAD	023560
			18.V.84

- 5 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ измерения параметров взаимодействия между парамагнитными центрами, включающий помещение образца в поляризуемое магнитное поле и формирование сигнала спинового эха от двух групп парамагнитных центров, причем, возбуждение первой группы парамагнитных центров осуществляется путем воздействия на образец последовательности радиочастотных импульсов, для возбуждения второй группы парамагнитных центров используется дополнительный радиочастотный импульс, подаваемый в одном из интервалов последовательности радиочастотных импульсов, отличающийся тем, что, с целью повышения точности измерений, путем упрощения системы возбуждения парамагнитных центров, дополнительный радиочастотный импульс подают на фиксированной несущей частоте, равной несущей частоте последовательности радиочастотных импульсов, и на время действия дополнительного импульса изменяют поляризуемое магнитное поле в образце до величины, при которой зеемановская частота второй группы парамагнитных центров становится равной несущей частоте последовательности радиочастотных импульсов.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Дж.Верц, Дж.Болтон "Теория и практика приложения метода ЭПР", Мир, М. 1975, с.406.

2. Авторское свидетельство СССР № 741135 кл. 3 C01 24/10, от 1980 (прототип).

#### Аннотация

Способ измерения параметров взаимодействия между парамагнитными центрами относится к области импульсной спектроскопии.

Цель изобретения - упрощение системы возбуждения групп парамагнитных центров.

Способ заключается в том, что на образец, помещенный в поляризующее магнитное поле, воздействуют серией радиочастотных импульсов, формирующих сигнал спинового эха от одной группы парамагнитных центров, а в интервале между импульсами серии на другую группу парамагнитных центров воздействуют дополнительным радиочастотным импульсом и наблюдают изменения сигнала спинового эха под действием дополнительного импульса.

Новым в способе является то, что дополнительный радиоимпульс подают на фиксированной несущей частоте, равной несущей частоте радиоимпульсов, формирующих спиновое эхо, и на время действия дополнительного импульса изменяют поляризующее поле в образце до величины, при которой зеемановская частота второй группы парамагнитных центров равна частоте радиочастотных импульсов.

## Předmět vynálezu

Způsob měření parametrů součinnosti mezi paramagnetickými centry, zahrnující složení vzorku do polarizujícího magnetického pole a tvarování signálu spinového ozvu od dvou skupin paramagnetických center, přičemž se první skupina paramagnetických center buzená působením posloupnosti ráдиоimpulsů na vzorek a druhá skupina paramagnetických center pomocným impulsem ráдиоvého kmitočtu, vyznačující se tím, že se pomocný impuls ráдиоvého kmitočtu přivádí na nosném kmitočtu, který se shoduje s nosným kmitočtem posloupnosti ráдиоimpulsů a na dobu působení pomocného impulsu se polarizující magnetické pole mění ve vzorku na hodnotu, při které se Zeemanův kmitočet druhé skupiny paramagnetických center shoduje s nosným kmitočtem posloupnosti ráдиоimpulsů.