



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву --

(22) Заявлено 17.09.80 (21) 3003935/18-25

с присоединением заявки № --

(23) Приоритет --

Опубликовано 07.08.82 Бюллетень №29

Дата опубликования описания 10.08.82

(11) 949442

(51) М. Кл.³

G 01 N 24/10

(53) УДК 539.143.
.43(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В.Н. Линеv, В.Б. Мочальский, В.А. Муравский, Е.Я. Фурса,
и С.С. Шушкевич

(71) Заявитель

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. В.И. Ленина

(54) СПОСОБ РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ
МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

1

Изобретение относится к радио-
спектроскопии и может быть исполь-
зовано при разработке спектрометри-
ческой аппаратуры для измерения вре-
менных параметров исследуемых ве-
ществ и разрешения перекрывающихся
неоднородно уширенных спектральных
линий ЭПР, ЯМР, ДЭЯР и т.п.

Известны способы регистрации сиг-
налов магнитного резонанса, основан-
ные на высокочастотной модуляции
поляризуемого магнитного поля. Моду-
ляция магнитного поля, как правило,
используется для повышения чувстви-
тельности спектрометрической аппара-
туры. В то же время, реакция спино-
вой системы на воздействие высоко-
частотной модуляции может служить
источником информации о временных
параметрах исследуемых веществ и ис-
пользоваться для улучшения разреше-
ния спектров.

Известен способ разрешения компо-
нент спектра электронного парамаг-
нитного резонанса (ЭПР) [1], состоя-
щего из двух перекрывающихся одиноч-
ных спектральных линий, характери-
зующихся различными (но одного по-
рядка) временами релаксации T^1 и T^2 .
Способ включает модуляцию поляризуе-

2

го магнитного поля с частотой Ω и фа-
зовое детектирование сигнала ЭПР 90° -
ным детектором. При условии

$$\left. \begin{aligned} \Omega &\sim \frac{1}{T^{(1)}}, \frac{1}{T^{(2)}} \\ T^{(1)} &\neq T^{(2)}. \end{aligned} \right\} (1)$$

возникает фазовая задержка сигнала
ЭПР на частоте модуляции, обуслов-
ленная эффектом релаксации. Так
как каждая компонента спектра дает
различную фазовую задержку $\Delta\psi_1$ и $\Delta\psi_2$,
установкой фазы опорного сигнала фа-
зового детектора относительно час-
тоты модуляции магнитного поля на
 $90^\circ + \Delta\psi_1$ первую компоненту спектра
можно полностью подавить и регистри-
ровать только вторую компоненту. Со-
ответственно, при задании фазы $90^\circ +$
 $\Delta\psi_2$ можно подавить вторую компонен-
ту спектра. Измерив значения $\Delta\psi_1$ и $\Delta\psi_2$,
можно также оценить времена релакса-
ции $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$, используя выражение

$$\operatorname{tg} \Delta\psi = \frac{\pi \gamma^2 H_1^2 \Omega T^2 (\omega - \omega_0)}{1 + \pi \gamma_e^2 H_1^2 T^2 (\omega - \omega_0)} (2)$$

где γ_e - гидромагнитное отношение
электрона;

H_1 - амплитуда магнитной компоненты поля СВЧ с частотой ω ;
 $g(\omega-\omega_0)$ - функция, описывающая форму одиночной спектральной линии с резонансной частотой ω_0 .

Недостатком известного способа является невозможность разрешения сложных спектров ЭПР, состоящих более чем из двух одиночных перекрывающихся спектральных линий, а также невозможность измерения времени релаксации, различающихся более чем на порядок, поскольку регистрация сигналов ведется на одной фиксированной частоте модуляции магнитного поля.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности является способ регистрации сигналов электронного парамагнитного резонанса, основанный на модуляции поляризуемого магнитного поля. В этом способе используются высокочастотная модуляция поляризуемого магнитного поля и регистрация спектров ЭПР с помощью 90°-ного фазового детектора последовательно на нескольких фиксированных частотах модуляции магнитного поля.

Спектр ЭПР, в этом случае, регистрируется в виде производной сигнала поглощения $dY(H)/dH$, умноженной на величину фазовой задержки $\Delta\psi$ сигнала на частоте модуляции. При регистрации сложного спектра, содержащего несколько неразрешенных перекрывающихся спектральных линий, максимальный "отклик" той или иной компоненты спектра (вклад $\Delta\psi$ в сигнал ЭПР) зависит от того, в какой мере выполняется условие (1) для этих компонент, т.е. каким компонентам, характеризующимся определенным временем релаксации, наилучшим образом удовлетворяет данная (рабочая) частота модуляции.

Способ позволяет улучшить разрешение тех компонент сложного спектра, для которых на данной частоте модуляции выполняется условие (1). Так как критерий для выбора оптимальных значений частот модуляции для конкретного исследуемого вещества отсутствует, возможности известного способа регистрации ограничены. Информация о временных параметрах исследуемого вещества может быть получена косвенно, путем расчета конкретных моделей ЭВМ с последующим сравнением смоделированного и экспериментальных спектров [2].

Недостатком известного способа, таким образом, является невозможность одновременного разрешения всех компонент сложного спектра и прямого измерения временных параметров исследуемых веществ.

Цель изобретения - повышение разрешающей способности и обеспечение прямого измерения временных парамет-

ров спектра сигналов магнитного резонанса.

Указанная цель достигается тем, что согласно известному способу регистрации сигналов магнитного резонанса, основанному на модуляции поляризуемого магнитного поля, измеряют непрерывно разность фаз между сигналом магнитного резонанса на частоте модуляции и сигналом модуляции поддерживают эту разность фаз постоянной путем изменения частоты модуляции, измеряют непрерывно значение частоты модуляции и представляют спектр сигнала магнитного резонанса в виде зависимости значения частоты модуляции от величины поляризуемого магнитного поля.

На фиг.1 представлен вариант построения радиоспектрометра для регистрации сигналов электронного парамагнитного резонанса; на фиг.2 - форма огибающей линии поглощения электронного парамагнитного резонанса, представляющей набор перекрывающихся одиночных спектральных линий, характеризующихся четырьмя различными временами релаксации T^1, T^2, T^3, T^4 ; на фиг.3 - спектр ЭПР в обычном представлении (в виде первой производной сигнала поглощения); на фиг.4 - спектр ЭПР, регистрируемый согласно предлагаемому способу; на фиг.5 - спектр ЭПР стабильного радикала 3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенола в тетрагидрофуране в обычном представлении; на фиг.6 - то же, по предлагаемому способу.

Для наблюдения явления ЭПР исследуемый парамагнитный образец помещается (фиг.1) в электромагнитное СВЧ-поле, возбуждаемое в рабочем резонаторе 1 с помощью блока СВЧ, и поляризуемое магнитное поле, создаваемое электромагнитом 2, подключенным к блоку 3 управления. При выполнении резонансных условий сигнал ЭПР в виде отраженной от резонатора электромагнитной волны поступает в блок 4 СВЧ.

Обработка сигнала ЭПР ведется на частоте модуляции с последующим фазовым детектированием. Для этого поляризуемое магнитное поле на образце модулируется по синусоидальному закону с частотой Ω . Сигнал модуляции формируется на первом выходе блока 5 модуляции и поступает в рабочий резонатор, где с помощью петли модуляции создается высокочастотная модуляция магнитного поля на образце. Сигнал магнитного резонанса на частоте модуляции с выхода блока 4 СВЧ поступает на сигнальный вход фазового детектора 6. Одновременно на опорный вход фазового детектора 6 поступает напряжение со второго выхода блока 5 модуляции, сдвинутое по фазе относительно частоты

модуляции на $90^\circ + \Delta\psi$. С выхода фазового детектора 6 сигнал, пропорциональный фазовой расстройке между сигналом ЭПР и сигналом модуляции, поступает на управляющий вход блока 5 модуляции и служит для управления частотой модуляции. Благодаря этому, в блоке 5 модуляции частота модуляции автоматически изменяется таким образом, чтобы на выходе фазового детектора 6 поддерживался сигнал, равный нулю. Это возможно в том случае, когда сдвиг по фазе поступающего на вход фазового детектора сигнала на частоте модуляции равен $\Delta\psi$.

Каждая спектральная линия, характеризующая временем релаксации T , при выполнении условия (1) вносит фазовую задержку в сигнал ЭПР, определяемую из выражения

$$\operatorname{tg} \Delta\psi = \Omega T \quad (3)$$

Для сложного спектра, состоящего из нескольких перекрывающихся спектральных линий (для примера четырех), характеризующихся различными временями релаксации, фазовая задержка описывается выражением

$$\operatorname{tg} \Delta\psi = \Omega \times \frac{Y_1 T^{(3)} + Y_2 T^{(2)} + Y_3 T^{(4)} + Y_4 T^{(1)} + Y_5 T^{(4)} + Y_6 T^{(2)} + Y_7 T^{(2)}}{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7} \quad (4)$$

где учитывается вклад в $\Delta\psi$ каждой компоненты спектра Y_1, \dots, Y_7 ,

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\operatorname{tg} \Delta\psi} \times \frac{Y_1 T^{(3)} + Y_2 T^{(2)} + Y_3 T^{(4)} + Y_4 T^{(1)} + Y_5 T^{(4)} + Y_6 T^{(2)} + Y_7 T^{(2)}}{Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 + Y_5 + Y_6 + Y_7} \quad (5)$$

Из выражения (5) следует, что для поддержания постоянной фазовой задержки $\Delta\psi$ при прохождении спектра каждой компоненте спектра должна соответствовать определенная частота

$$\text{модуляции } \frac{1}{\Omega_i} = \frac{T^{(i)}}{\operatorname{tg} \Delta\psi}, \quad \text{где } i=1, 2, 3, \dots, 7 \quad (6)$$

Реализация этого условия обеспечивает однозначное соответствие между частотой модуляции и временем релаксации для каждой спектральной линии сложного спектра и позволяет выявить наличие неразрешенных компонент спектра за счет различия их временных параметров.

Непрерывно измеряя частоту модуляции магнитного поля при прохождении спектра можно построить распределение временных параметров спектра в функции магнитного поля. Эти опера-

ции выполняет блок 7 отображения информации, соединенный с блоком 3 управления магнитным полем, откуда поступает сигнал развертки магнитного поля, и с выходом блока 5 модуляции.

Получение информации о временных параметрах исследуемых веществ по предлагаемому способу по сравнению с известными способами, например импульсными, обеспечивает более высокую точность измерения, так как измерение этих параметров сводится к измерению частоты, а не к измерению коротких временных интервалов. Способ позволяет измерить более короткие времена релаксации. Например, при задании $\Delta\psi = 45^\circ$ и частотах модуляции 100 Гц... 30 МГц можно измерять времена релаксации в интервале $10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-6}$ с. Для измерения более коротких времен релаксации, до 10^{-9} с и короче при тех же частотах модуляции необходимо уменьшить фазовый сдвиг до $\Delta\psi = 5^\circ$. Другой путь состоит в повышении частоты модуляции при постоянном фазовом сдвиге.

В качестве пояснения на фиг. 2 представлена форма огибающей линии 8 поглощения электронного парамагнитного резонанса, представляющей набор перекрывающихся одиночных спектральных линий 9 при четырех различных временах релаксации T^1, T^2, T^3, T^4 ; на фиг. 3 - спектр 10 ЭПР в обычном представлении; на фиг. 4 - спектр 11 ЭПР, регистрируемый по предлагаемому способу.

На фиг. 5-6 представлены в качестве примера спектры ЭПР стабильного радикала 3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенола в тетрагидрофуране, где 12 - первая производная сигнала поглощения, 13 - спектр ЭПР, зарегистрированный по предлагаемому способу. Сдвиг фазы $\Delta\psi$ поддерживался равным 15° ($\operatorname{tg} \Delta\psi = 0,25$), при этом частота модуляции магнитного поля изменялась в диапазоне 1 МГц... 10 МГц.

Формула изобретения

Способ регистрации сигналов магнитного резонанса, основанный на модуляции поляризуемого магнитного поля, отличающийся тем, что, с целью повышения разрешающей способности и обеспечения возможности прямого измерения временных параметров спектра сигналов магнитного резонанса, непрерывно измеряют разность фаз между сигналом магнитного резонанса на частоте модуляции и сигналом модуляции, поддерживают эту разность фаз постоянной путем изменения частоты модуляции, непрерывно измеряют значение частоты модуляции и пред-

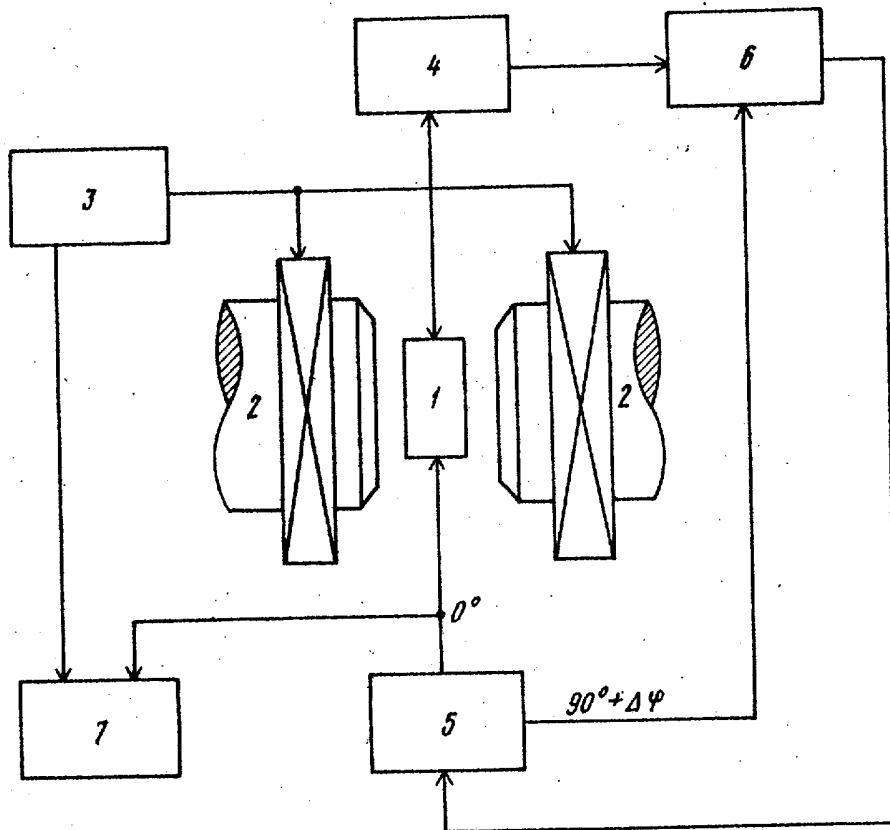
представляют спектр сигналов магнитного резонанса в виде зависимости значения частоты модуляции от величины поляризуемого магнитного поля.

Источники информации,

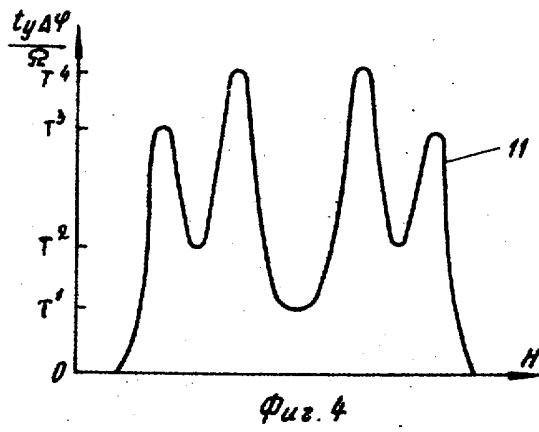
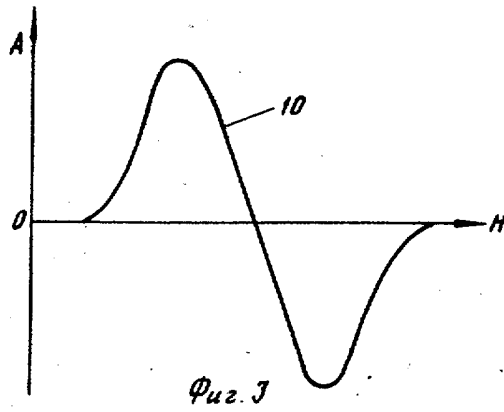
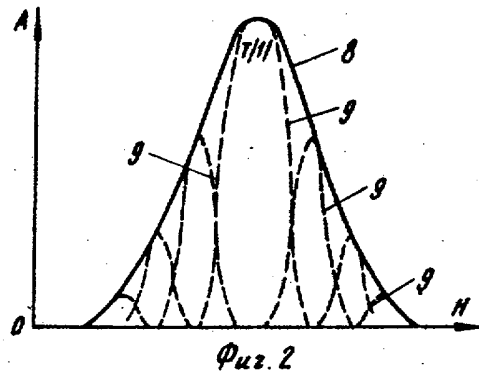
принятые во внимание при экспертизе
1. Alquié A, et al. Methode de séparation de deux raies de résonance paramagnétique électronique par variation de la phase d'un detecteur

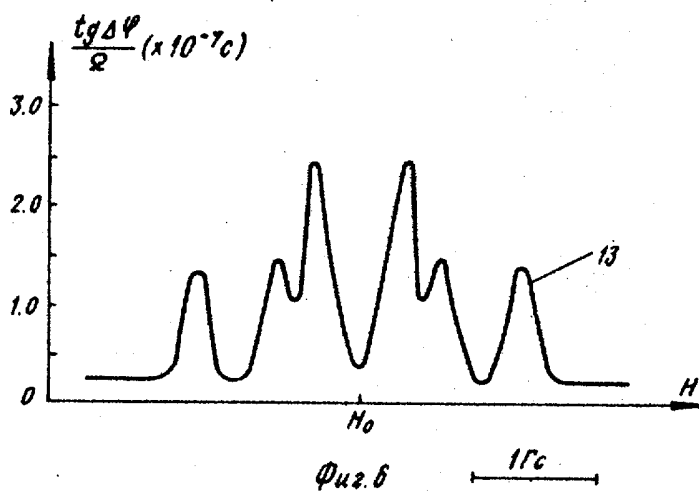
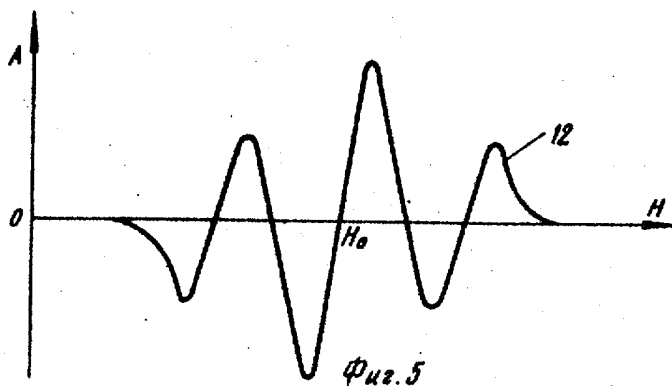
synchrone par rapport a celle de la modulation du champ magnetique. C.r. Acad.Sci . 1971, 272, 17B, p.973-976.

5 2. Robinson B. et al. EPR and saturation transfer EPR spectra at high microwave field intensities. Chem.Phys. 1979, 36, p.207-237 (прототип).



Фиг. 1





Составитель В. Покатилов
 Редактор Н. Джуган Техред А. Бабинец Корректор В. Бутяга
 Заказ 5734/29 Тираж 887 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
 Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4