

Лабораторная работа
«Виртуальный ЯМР»

Выполнил:
студент 3 курса
642 группы ФМХФ
Гадецкий Дмитрий

19 февраля 2019 г.

В этом отчёте изложены результаты выполнения лабораторной работы «Виртуальный ЯМР». Предметом исследования в которой был спектр ЯМР, представленный в используемой программе "NMR" под номером 11.

Цель работы: Решить обратную задачу ЯМР для представленного спектра, оценить относительную неоднородность постоянного магнитного поля.

Теоретическое введение

Суть явления ЯМР

Явление ЯМР заключается в резонансном поглощении электромагнитной энергии макроскопической системой ядерных магнитных моментов, помещенных в постоянное внешнее магнитное поле. Ядерные магнитные моменты связаны с наличием у протонов и нейтронов *спинов*.

Энергия E магнитного момента, находящегося в постоянном магнитном поле \vec{B}_0 , равна

$$E = -(\vec{\mu}, \vec{B}_0) = -\mu B_0 \cos \theta = -g\beta_N B_0 m_z \quad (1)$$

где θ – угол между направлениями векторов μ и B_0 , а m_z – проекция спина на ось z , совпадающую с направлением B_0 , $\beta_N = 5.0508 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл – ядерный магнетон, g – так называемый фактор Ланде, представляющий из себя безразмерную величину (индивидуален для каждого вещества). Протон имеет спин $I = 1/2$, поэтому возможные значения проекции спина на ось квантования равны $m_z = \pm 1/2$.

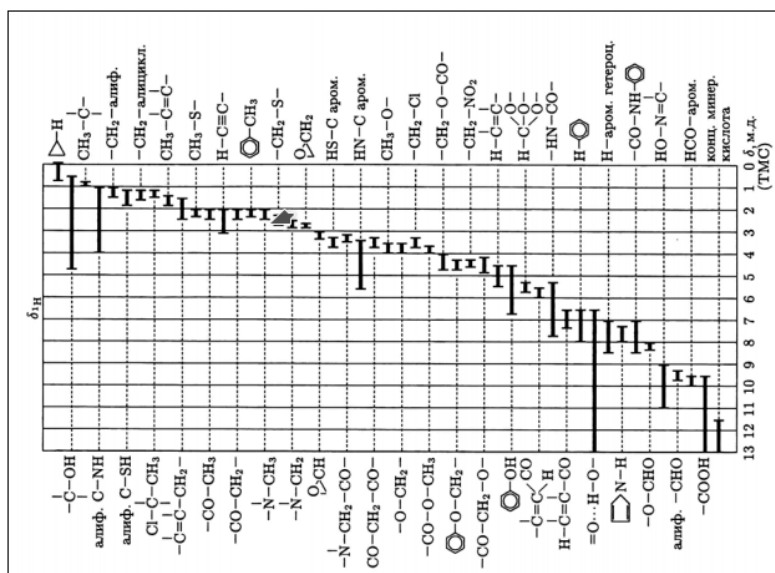
Из (1) следует, что в магнитном поле B_0 происходит расщепление на два состояния, имеющие разную энергию. Между этими уровнями возможны переходы при поглощении кванта электромагнитной энергии определенной частоты – это и есть суть ЯМР.

Нам также потребуется связь между напряженностью постоянного магнитного поля H_0 и резонансной частотой ν_0 поглощения переменного электромагнитного поля:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad (2)$$

где γ – это гиромагнитное отношение.

Среди параметров описывающих вид спектра одним из основных является химический сдвиг. Привожу таблицу, которая потребуется нам для соотнесения полученных значений и уточнения структурной формулы исследуемого вещества:



Экспериментальная установка

Принципиальная схема релаксометра ЯМР приведена на рис. 1

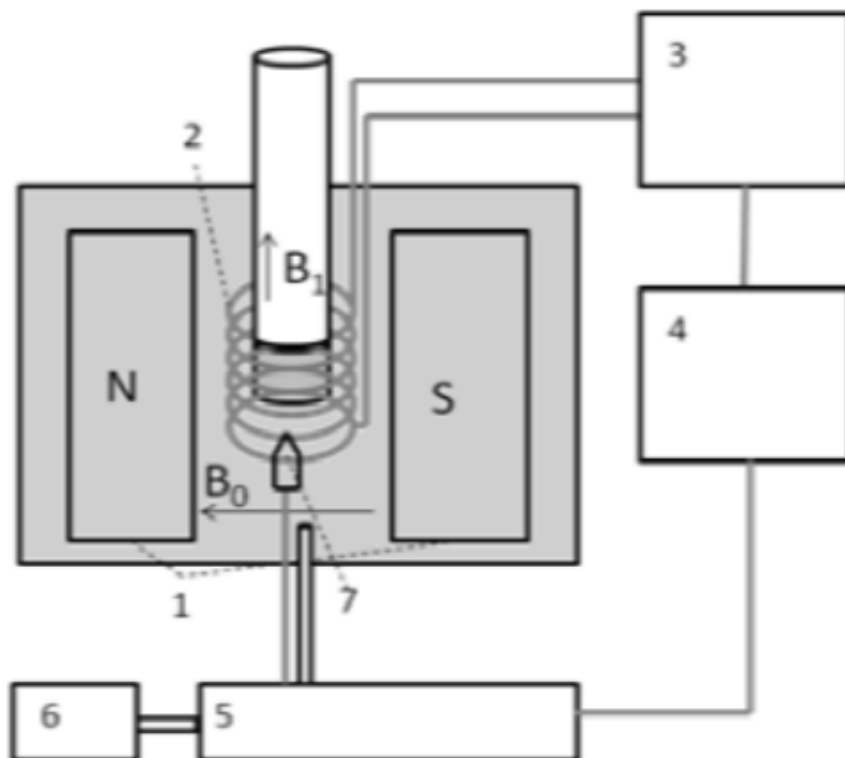


Рис. 1. Принципиальная схема: 1 – постоянный магнит; 2 – приемопередающая катушка; 3 – генератор импульсов и приемник излучения; 4 – компьютер; 5 – система термостатирования образца; 6 – воздушный компрессор; 7 – термопара

Основной частью ЯМР-релаксометра является магнит (1 на рис. 1), создающий постоянное магнитное поле напряженностью \vec{B}_0 .

Переменное магнитное поле, перпендикулярное постоянному магнитному полю, создается при помощи катушки индуктивности, вдоль оси которой располагается пробирка с исследуемым образцом. Параллельно катушке включен конденсатор так, что образованный радиочастотный контур настроен на резонансную ларморовскую частоту.

Для создания импульсов переменного поля катушка 2 соединяется с радиочастотным генератором, расположенным в 3. Слабый сигнал ЯМР предварительно усиливается, затем поступает в блок управляющей электроники, где и производится его детектирование. При этом следует учитывать наличие переходных процессов в приемном контуре и усилителе, из-за которых у приемника существует т.н. «мертвое время» порядка 100 нс, необходимое для переключения в режим приема и усиления слабого сигнала намагниченности после периода генерации мощных импульсов.

Ход работы

1. Получение результатов ЯМР в программе
2. Изучение общего вида спектра при различных рабочих частотах
3. Определение химического сдвига и относительной интенсивности составляющих спектра
4. Исследование тонкой структуры, выводы и оценка неоднородности поля

Процесс обработки

Изучение общего вида спектра при различных рабочих частотах

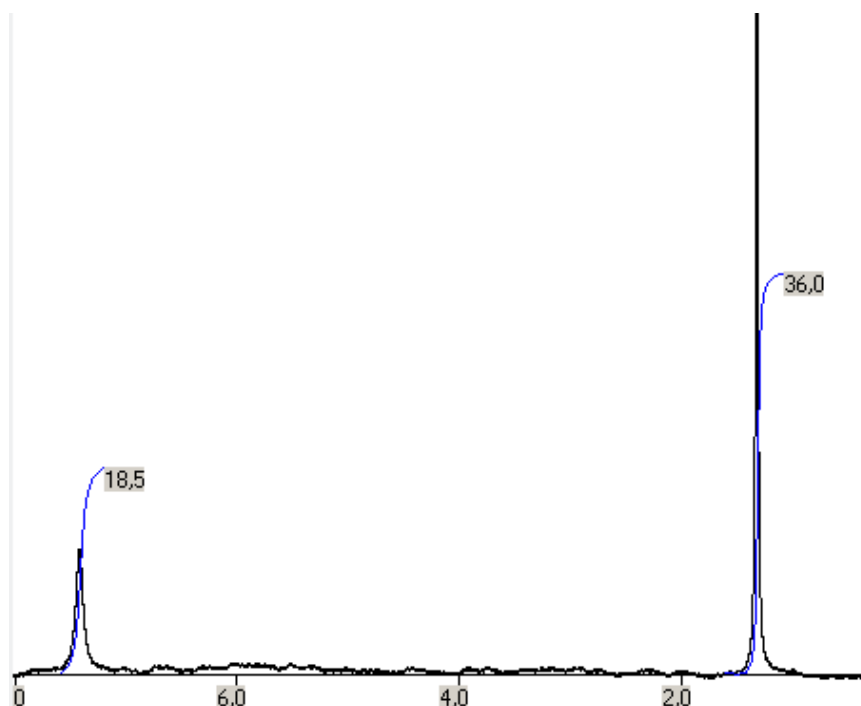


Рис. 2. ЯМР спектр на рабочей частоте 30 МГц

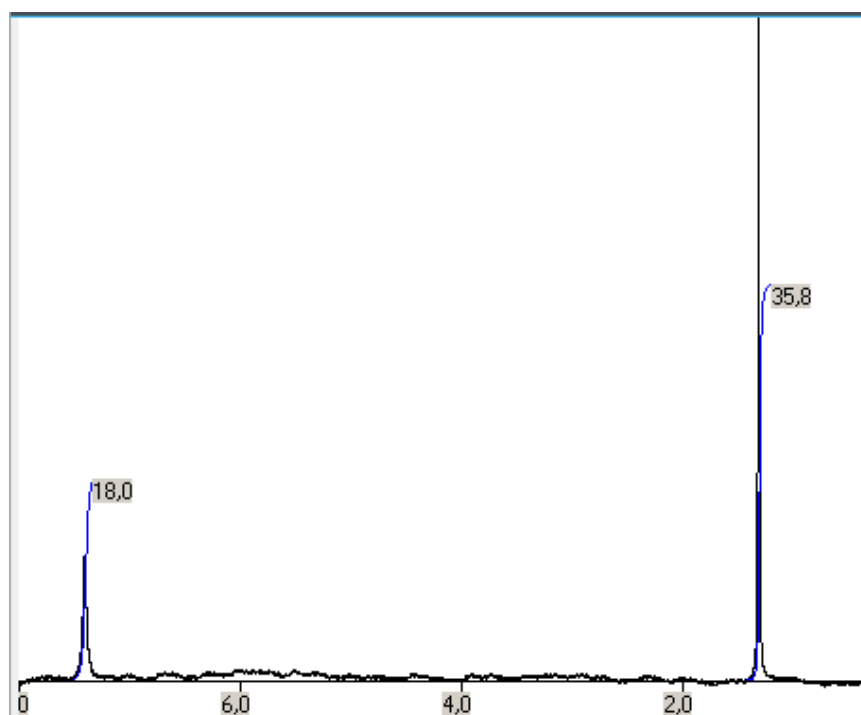


Рис. 3. ЯМР спектр на рабочей частоте 60 МГц

Приведу спектр для еще одной частоты. Качественный вид (количество неэквивалентных групп) сохраняется. При дальнейшем повышении частоты сверхтонкое расщепление также не наблюдается, вплоть до увеличения значения постоянного магнитного поля до значения порядка 20 Тл.

Соответствие резонансных частот и напряженностей постоянного магнитного поля представлю в таблице:

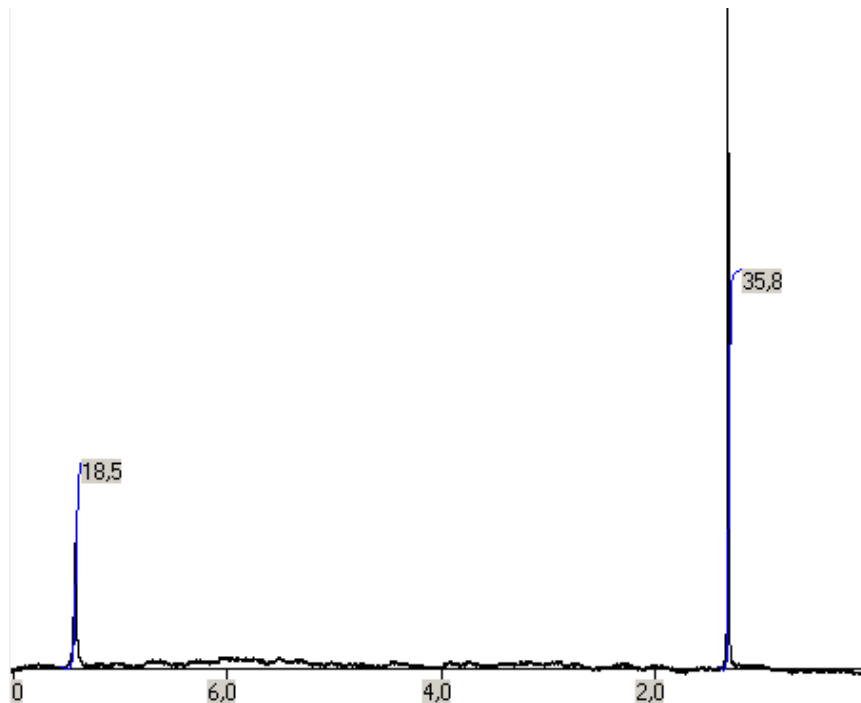


Рис. 4. ЯМР спектр на рабочей частоте 100 МГц

Таблица 1. Зависимость H_0 от ν_0

Рабочая частота МГц	Магнитное поле Тл
30	0.71
60	1.42
100	2.36

Таблица 2. Зависимость величины химического сдвига от частоты для двух пиков соответственно

Рабочая частота МГц	Химический сдвиг Гц	Химический сдвиг м.д.
30	221 :: 40	7.4 :: 1.3
60	445 :: 75	7.4 :: 1.4
100	740 :: 130	7.4 :: 1.3

Теперь мы наглядно видим преимущество использования шкалы в миллионных долях для химического сдвига. Нас, прежде всего, интересует локальная электронная плотность возле атома водорода, и избавление от явной зависимости от рабочей частоты или напряженности магнитного поля позволяет соотносить результаты различных измерений.

Таблица 3. Зависимость относительной интенсивности пиков от рабочей частоты

Рабочая частота МГц	Отн. интенсивность левого пика	Отн. интенсивность правого пика
30	18.5	36.0
60	18.0	35.8
100	18.5	35.8
Средние значения	18.4	35.9

Так как атомы водорода имеют спин $s = 1/2$ отношение интенсивностей будет целым числом. Из Таблицы 3 видно, что это отношение есть $18/36 = 1/2$.

Поиск решения обратной задачи ЯМР

Мы имеем брутто-формулу $C_{10}H_{14}$.
Количество магнитно неэквивалентных групп равно двум.
Отношение интенсивностей в них $1/2$ соответственно.
Химический сдвиг 7.4 и 1.3 соответственно.

Видно, что не получается ровно разбить водород по интенсивности, значит будем пробовать ближайшие по количеству соотношения по водороду $4/10$ и $5/9$. С учетом химического сдвига плодотворным оказывается поиск в отношении $5/9$.

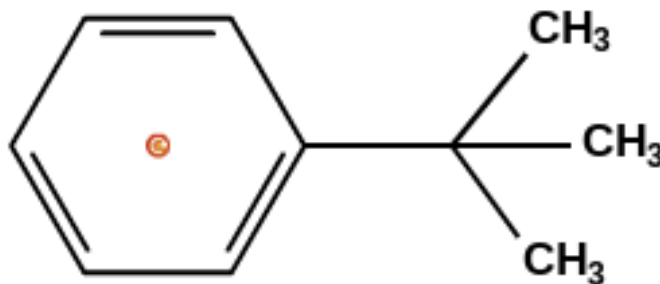


Рис. 5. Восстановленное по брутто-формуле соединение

Химический сдвиг эквивалентных групп хорошо соответствует характерным табличным значениям.

Оценка относительной неоднородности постоянного магнитного поля

Мы будем исходить из предположения о том, что шиммирование и вращение образца полностью исключают неоднородность поля. Тогда нам следует измерить ширину пика с учетом шиммирования и вращения и без. Возьмем рабочую частоту 30 МГц.

Без устранения неоднородности ширина большего по энергии пика 0.82 ± 0.01 Гц

С учетом шиммирования и вращения 0.48 ± 0.01 Гц

Тогда из соотношения 2 можно заключить, что:

$$\frac{\delta\nu}{\nu_0} = \frac{\delta H}{H_0} \quad (3)$$

Таким образом:

$$\delta H = \frac{\delta\nu}{\nu_0} H_0 \quad (4)$$

Получаем оценку для неоднородности поля $\delta H \sim 10^{-11}$ Тл

Заключение

В данной работе было произведено описание экспериментально полученного спектра ЯМР неизвестного вещества с известной брутто-формулой. Анализ спектральной интенсивности, величины

химического сдвига и описание влияния шиммирования и вращения на картину спектра позволили восстановить структурную формулу вещества и оценить величину неоднородности постоянного магнитного поля в условиях эксперимента.