

2019г.

Исследовательская работа

«Изучение ионной жидкости методом Ядерно-Магнитного резонанса.»

Секция «физика»

Автор: Касс Ксения Константиновна,

ГБОУ Гимназия № 261, Санкт-Петербург.

Научные руководители: А.В. Иевлев, научный сотрудник ЯФМИ СПбГУ; Е. Н. Сорокина,  
учитель физики ГБОУ Гимназии № 261 Кировского района Санкт-Петербурга.

## Содержание

Вступление .....	с.2
<u>Глава I. Теоретическая часть.</u>	
§1 Ионная жидкость.....	с.4
§2 ЯМР.....	с.4
§3 Коэффициент самодиффузии.....	с.5
<u>Глава II. Практическая часть.</u>	
§1 Ход работы.....	с.6
§2 Расчеты.....	с.8
Заключение.....	с.10
Благодарности.....	с.10
Источники.....	с.11

## Вступление

Самым мощным и информативным методом исследования молекул в настоящее время является метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Строго говоря, это не один метод, а большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей, предназначенных для получения какой-либо конкретной специфической информации. Количество этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может заменить все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда.

Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию, либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части. Также ЯМР обладает высокой разрешающей способностью (отношением изменения выходной величины к вызывающему это изменение входной величине.) – на *десять* порядков больше, чем у оптической спектроскопии. Причем доступной оказывается временная шкала в очень широких пределах – от многих часов до малых долей секунды. Современная радиоэлектронная аппаратура и ЭВМ позволяют получать параметры, характеризующие явление, в удобной для исследователей и потребителей метода ЯМР форме. Данное обстоятельство особенно важно, когда речь идет о практическом использовании экспериментальных данных.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность (наименьшее, различимое с помощью данного средства измерения, изменение измеряемой величины) по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флуоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для устранения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры — одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Далеко не все лаборатории, особенно в России, могут позволить себе иметь такое научное оборудование.

Преимущества использования данной технологии могут быть показаны на примере ионной жидкости. Технология ЯМР позволяет определить коэффициент ее самодиффузии. Поэтому **целью** нашего исследования стало определение коэффициента самодиффузии ионной жидкости, зависимости его от температуры вещества методом ЯМР и демонстрация на примере данного эксперимента эффективности метода ЯМР.

В ходе исследования решались следующие задачи:

1. Изучить и проанализировать литературные источники по теме работы;
2. Получить спектры молекул ионной жидкости с помощью спектрометра Bruker Avance 500 Mhz. (оборудование было предоставлено Научным парком СПбГУ);
3. Проанализировать полученные в ходе эксперимента данные и определить зависимость коэффициента самодиффузии от температуры, построить график этой зависимости;
4. Сделать выводы

За метод ЯМР Нобелевская премия впервые была присуждена еще в 1952 году Феликсу Блоху и Эдварду Миллс Парселлу «За развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия».

Однако исследования продолжаются и в наше время. Так Нобелевская премия по химии в 2002 году была присуждена Курту Вютриху «За разработку применения ЯМР-спектроскопии для определения трёхмерной структуры биологических макромолекул в растворе». Сейчас метод ЯМР спектроскопии активно используется в медицине, во всем знакомом аппарате МРТ (за разработку которого также была присуждена Нобелевская премия по физиологии и медицине).

Также выбор жидкости, над которой проводили исследование, далеко не случайный. На сегодняшний день ионная жидкость исследуется по всему миру. Министерство энергетики США выделило грант в \$5,13 миллиона молодой аризонской компании Fluidic Energy на постройку прототипов долговечных металло-воздушных батарей с удельной ёмкостью на порядок большей, чем у литиево-ионных аккумуляторов. В отличие от прежних электрохимических батарей на базе цинка в новом роль электролита должен играть не водный раствор, а ионная жидкость. Соответственно, новый тип аккумулятора получил название Metal-Air Ionic Liquid Battery.

Работа включает две части: теоретическую и практическую.

В теоретической части рассмотрены: явление ЯМР, его применение в спектроскопии, ионная жидкость, как объект исследования, и самодиффузия, как наблюдаемый и изучаемый процесс.

В практической части описан ход эксперимента, представлены вычисления и графики.

## Глава I. Теоретическая часть

### §1 Ионная жидкость.

Ионная жидкость - жидкость, содержащая только ионы. Для работы был выбран довольно распространенный пример ионной жидкости - 1-бутил-3-метилимидазолий. Нагрев ее до довольно высокой температуры, мы добились разрыва связи между положительно и отрицательно заряженными ионами. Таким образом, в нашем эксперименте не участвует отрицательный ион хлора. По сути был получен расплав ионов - соль, которая при комнатной температуре имеет жидкое агрегатное состояние.

Благодаря таким свойствам, как низкая температура плавления и высокая электропроводимость, ионные жидкости используются для создания аккумуляторов нового поколения, как говорилось ранее. Трудности при работе с данным веществом составляет ее вязкость.

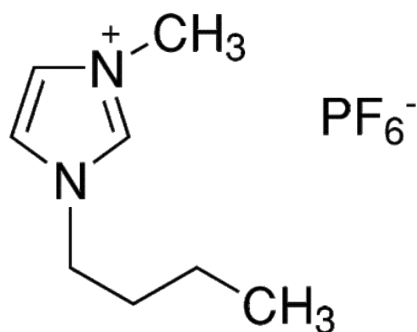


Рис.1 Молекула гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (ионная жидкость)

### §2 ЯМР

Ядерный-магнитный резонанс - явление резонансного поглощения или излучения электромагнитной энергии веществом. Рассмотрим причины возникновения ЯМР.

Каждая элементарная частица имеет свой магнитный момент (проще говоря ее можно рассматривать как маленький магнит), который имеет квантовую природу.

Если на частицу не воздействуют какие-либо внешние магнитные поля, то магнитный момент может иметь любое направление. Как только мы помещаем частицу во внешнее магнитное поле происходит так называемая прецессия магнитного момента, то есть он меняет свое направление. Момент приобретает два вектора, направленные вверх и вниз по внешнему магнитному полю. Условием возникновения магнитного резонанса является совпадение частоты прецессии с частотой изменения внешнего магнитного поля.

Такой процесс изменения направления сопровождается поглощением или выделением кванта света. Однако квант света - слишком маленькая частица энергии, из-за чего с ней тяжело работать. Поэтому в исследованиях всегда рассматривают множество таких частиц - целое вещество, сумма энергий ядер которого будет весома для изучения.

Поглощая или выделяя энергию, частица переходит с одного энергетического уровня на другой.

Все частицы одного и того же вещества имеют разные величины собственного магнитного поля, хотя бы потому, что сами частицы действуют друг на друга.

### **§3 Коэффициент самодиффузии.**

Самодиффузия – процесс перемещения молекул среди себе подобных, на расстояния, превышающие их диаметр. По сути, частный случай диффузии в чистом веществе или растворе постоянного состава, при котором диффундируют собственные частицы вещества.

От коэффициента диффузии зависит теплопроводность и долговечность материалов, а для электролитов коэффициент самодиффузии – показатель электрохимических свойств.

Соответственно этот коэффициент - это некоторый параметр, который характеризует самодиффузию.

Далее буде рассказано о том от чего зависит коэффициент самодиффузии и как он вычисляется.

## Глава II. Практическая часть.

### §1 Ход работы.

Для эксперимента были взяты образцы ионной жидкости 1-бутил 3-метилимидазолий при различных температурах. Каждый из образцов был помещен в постоянное магнитное поле с заданной частотой спектрометра. (Исследование проделано на ЯМР-спектрометре BRUKER AVANCE 500 MHz в научном парке СПбГУ)



Рис.2 ЯМР- спектрометр BRUKER AVANCE 500 MHz, научный парк СПбГУ

Образец облучается с помощью катушки индуктивности коротким импульсным воздействием на резонансной частоте. От этого амплитуда колебаний вещества увеличивается, становясь достаточной для того, чтобы быть зарегистрированной. Зафиксированный сигнал - это сигнал свободной индукции. Также можно через определенное количество времени подать похожий импульс, но увеличив в два раза длину волны, тогда мы создадим необходимые условия для того, чтобы наша система спинов снова начала подавать нам сигналы, но уже без воздействия. Такой сигнал называется эхосигналом.

Вокруг изначальной катушки есть еще одна, по которой пускается ток, тем самым создавая градиент магнитного поля. Таким образом мы создаем дополнительный импульс, который

пускаем дважды: первый раз – между сигналом свободной индукции и вторым импульсом, а второй раз – между вторым импульсом и эхом.

В результате был получен график спада свободной индукции, то есть график зависимости амплитуды (в относительных единицах) от времени (в секундах).

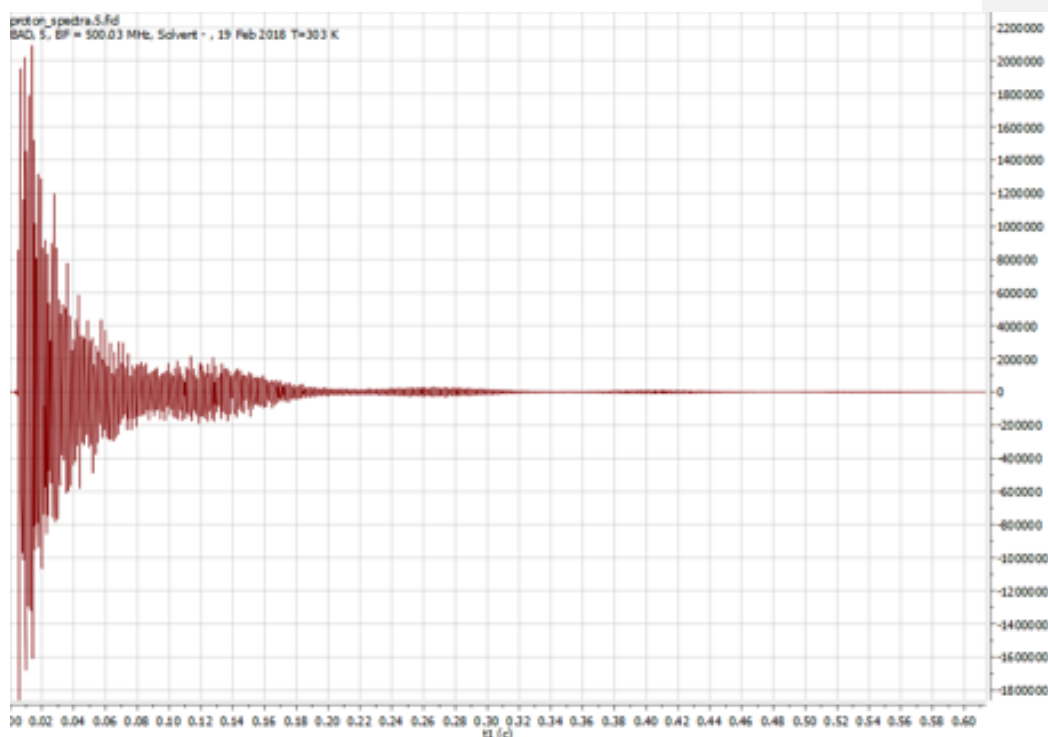


Рис.3 График спада свободной индукции

Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала.

Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее. Данная операция по своей сути похожа на дифференцирование. В своем исследовании такое преобразование я осуществляла при помощи программного обеспечения MestReNova. Теперь этот сигнал виден в виде разных

Добавлено примечание (IKK1):



спектральных линий. Это график зависимости амплитуды от химического сдвига (смещения нашего сигнала) (в миллионных долях - это отношение основной частоты прибора 500 МГц к полосе пропускания прибора).

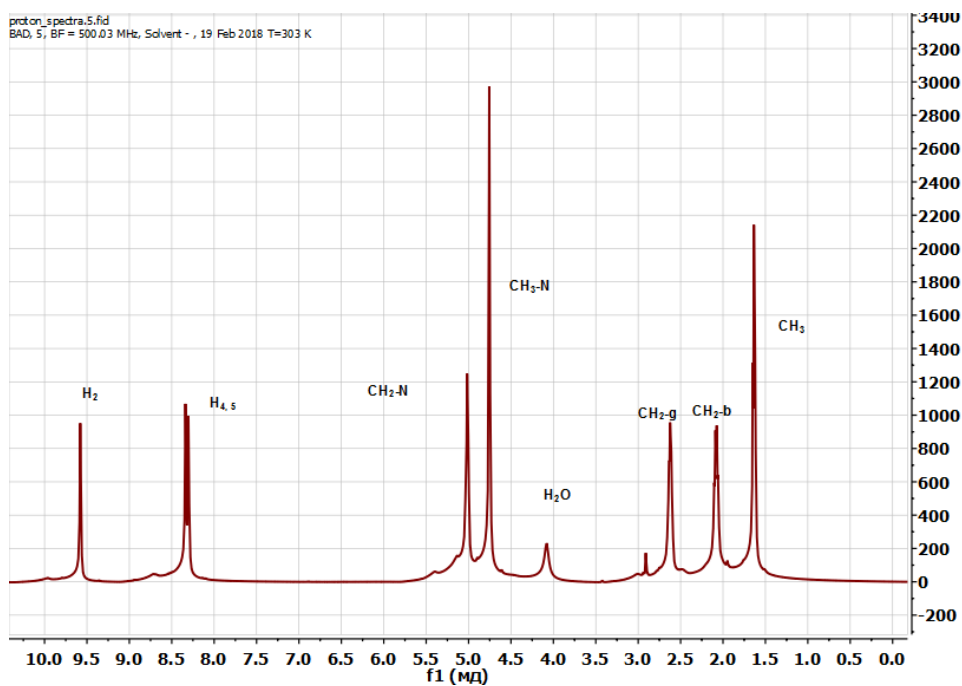


Рис.4 Частотный спектр. Преобразованный график спада свободной индукции (Рис.3)

## §2. Расчеты

Далее, рассмотрим диффузионные зависимости. Проведем математические преобразования в программе MagicPlot:

1) Возьмем интеграл от спектра

Площадь под каждым холмиком показывает сколько протонов колеблется на данной резонансной частоте

2) Строим график зависимости этого интеграла от квадрата градиента магнитного поля (того, которое мы меняем)  $(2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot G \cdot \delta)^2 \cdot \left(\chi \cdot \frac{\delta}{3}\right) \cdot 10000$

$\Upsilon$  - это гиромангнитное отношение,  $\delta$  - это время действия градиента.

$\Delta$  - это интервал между нашими градиентными импульсами.

$G_i$  - это величина градиента магнитного поля.

3) При помощи графика вычисляем коэффициент самодиффузии

Собственно, если рассмотреть функцию  $x=(2*\pi*\Upsilon*G_i*\delta)^2*(\Delta-\frac{\delta}{3})*10000$ , то коэффициент самодиффузии - это угол наклона этой функции.

Данные действия производим над несколькими температурами

Строим график зависимости коэффициента самодиффузии от температуры. Для удобства и большей наглядности на графике представлена зависимость коэффициента самодиффузии от величины, обратной температуре.

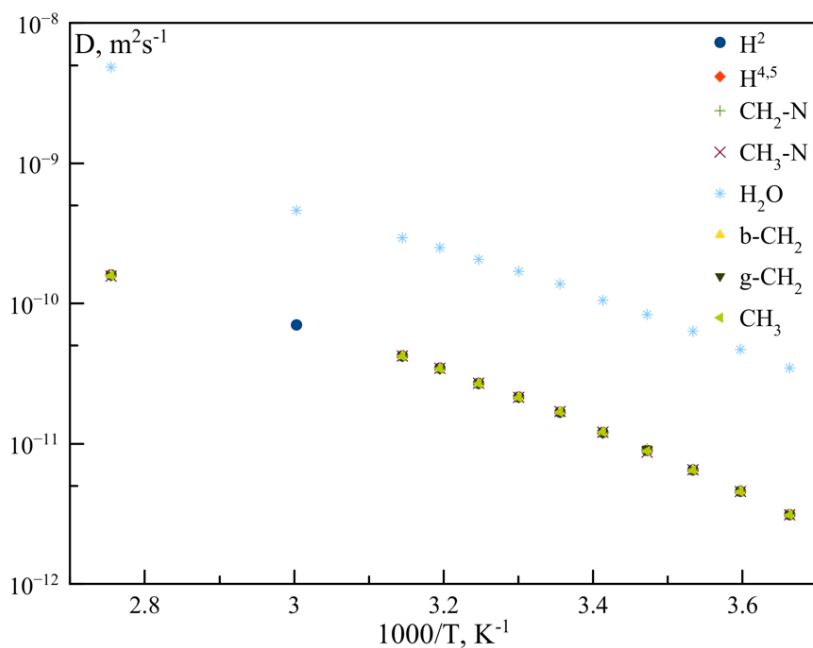


Рис.5 График зависимости коэффициента самодиффузии от величины, обратной температуре.

На основании данного графика сделан вывод о том, что с увеличением температуры коэффициент самодиффузии возрастает.

### **Заключение**

В ходе работы были решены все поставленные задачи, достигнута цель исследования.

- 1) Мною были изучены и проанализированы научные статьи (авторы и название которых представлены в главе V «Источники»). В результате анализа выяснилось, что ЯМР – инновационный метод изучения веществ в мире современной науки, а ионная жидкость – вещество, изучаемое по всему миру, участвующая в новейших разработках машиностроительной сфере.
- 2) Получены спектры молекул ионной жидкости разных температур, представлены графики зависимостей амплитуды от химического сдвига, а также с помощью преобразования Фурье, был получен частотный спектр (математическая операция проделана в программе MestRenova).
- 3) При помощи программы MagicPlot, был высчитан коэффициент самодиффузии каждого из образцов ионной жидкости. В итоге построен график зависимости коэффициента самодиффузии от температуры для ионной жидкости (1-бутил 3-метилимидазолий).

Сделан вывод о том, что с возрастанием температуры, увеличивается коэффициент самодиффузии, а значит, сам процесс самодиффузии протекает быстрее.

### **Благодарности**

Хотелось бы выразить благодарность моим научным руководителям, Иевлеву Александру Вячеславовичу и Сорокиной Елене Николаевне за оказанную помощь в написании данной работы. Отдельно благодарю Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность работы на новейшем оборудовании.

### **Источники**

- Научная статья «Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion.» William S. Price 1997-1998

- Курсовая работа: Использование ядерного магнитного резонанса ЯМР и электронного парамагнитного резонанса ЭПР

АО «МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АСТАНА»

Кафедра информатики и математики с курсом медбиофизики

- сайт <https://studopedia.ru/>