

Лабораторная работа
ЯМР В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖПРОТОННОГО
РАССТОЯНИЯ В МОЛЕКУЛЕ ВОДЫ В ГИПСЕ

Перед изучением этого описания необходимо ознакомиться с введением ко все работам объединенным общим названием "Ядерный магнитный резонанс".

Целью данной работы является определение расстояния между атомами водорода в молекуле воды, входящей в состав кристалла гипса.

1 ЯМР в твердых телах

Явление ядерного магнитного резонанса широко используется для изучения различных свойств твердых тел, таких, например, как распределение внутрискристаллических электрических и магнитных полей, обнаружение и исследование фазовых переходов разного рода, изучение распределения примесей или атомов замещения по узлам кристаллической решетки, уточнение кристаллической структуры твердых тел и т. д. Исследование кристаллической структуры – классическая задача ЯМР-спектроскопии твердых тел, оно часто проводится для определения положения атомов легких элементов, в первую очередь водорода [4]. В этом метод ЯМР успешно конкурирует с другими методами структурного анализа. Так, метод ЯМР значительно превосходит рентгеноструктурный анализ в точности определения координат атомов водорода и не уступает методу нейтронографии, но, в отличие от последнего, не разрушает исследуемый объект и является значительно менее трудоемким. В том случае, если в состав кристалла входят только атомы, ядра которых обладают магнитным моментом, метод ЯМР позволяет определить полную структуру кристалла и, в частности, такие важные параметры, как постоянные элементарной ячейки кристалла. Решению последней задачи и посвящена данная работа.

Для анализа структуры диамагнитных твердых тел используется тот факт, что ширина и форма линии ядерного магнитного резонанса зависят от диполь-дипольных взаимодействий магнитных моментов ядер между собой. Поэтому рассмотрим более подробно эти взаимодействия.

1.1 Диполь-дипольные взаимодействия и их отражение в спектре ЯМР твердых тел

Метод ЯМР в применении к твердым телам имеет ряд особенностей, связанных прежде всего со значительно большей шириной резонансных линий по сравнению с жидкостями или газами. Физическая природа этого уширения может быть различной, но основной причиной в большинстве веществ является магнитное диполь-дипольное взаимодействие ядер.

Диполь-дипольное взаимодействие между магнитными моментами ядер i и j в данной работе будем рассматривать как взаимодействие между классическими магнитными диполями. Такое представление не совсем корректно, однако в ряде случаев оно приводит к тем же результатам, что и квантовомеханическое рассмотрение. Его большим преимуществом является простота и наглядность. Поэтому мы будем пользоваться таким представлением, особо оговаривая случаи, когда оно не применимо.

Магнитный диполь i создает в месте расположения ядра j магнитное поле. Его величина может быть вычислена по формуле [1]

$$\Delta \vec{B}_j = \frac{\vec{\mu}_i}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5}, \quad (1)$$

где $\vec{\mu}_i$ и $\vec{\mu}_j$ – магнитные моменты ядер i и j ; r_{ij} – расстояние между ядрами i и j . Роль компоненты магнитного момента, перпендикулярной направлению вектора магнитного поля ($\mu_{\perp i}$), может быть выявлена только методами квантовой механики [5]. В классическом приближении полагают, что она не дает вклада в величину $\Delta \vec{B}_j$. Компонента магнитного момента, параллельная вектору поля \vec{B}_0 (μ_{zi}), создает дополнительное постоянное магнитное поле, которое называют *локальным*. Учитывая это, формулу (1) можно переписать в виде

$$\Delta \vec{B}_j = \frac{\mu_{zi}}{r_{ij}^3} \vec{B}_0 - \frac{3(\mu_{zi} \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5}. \quad (2)$$

Таким образом, на ядро j действует суммарное поле: $\vec{B}_0 + \Delta \vec{B}_j$. Величина локального поля в реальных веществах обычно составляет единицы гауссов [1]. Это означает, что $|\vec{B}_0| \gg |\Delta \vec{B}_j|$. При выполнении данного неравенства целесообразно разделить $\Delta \vec{B}_j$ на две компоненты: параллельную вектору поля \vec{B}_0 и перпендикулярную ему. Первая компонента приводит к тому, что суммарное поле B отличается от поля B_0 только величиной, вторая вызывает, в основном, отклонение направления вектора поля \vec{B} от вектора \vec{B}_0 . Отклонение вектора приводит лишь к незначительному изменению интенсивности сигнала ЯМР, поскольку для получения максимальной интенсивности необходима перпендикулярность постоянного и переменного радиочастотного магнитных полей, а вектор последнего всегда направляется перпендикулярно вектору поля \vec{B}_0 . Поэтому для нас существенна лишь составляющая ΔB_{zj} . Тогда на основании (2) получим:

$$\Delta B_{zj} = \mu_{zi} \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3}, \quad (3)$$

где θ_{ij} – угол между \vec{r}_{ij} и вектором внешнего магнитного поля \vec{B}_0 (рис. 1).

Компонента магнитного момента μ_{zi} может быть направлена как вдоль вектора поля \mathbf{B}_0 , так и против него, и, следовательно,

$$B_j = B_0 \pm |\mu_{zi}| \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3}. \quad (4)$$

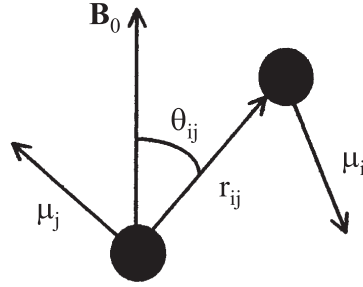


Рис. 1: Диаграмма, иллюстрирующая расчет составляющей ΔB_{zj} .

Полное поле может быть как больше, так и меньше поля \mathbf{B}_0 – это отражается наличием \pm в выражении (4), и резонансные условия будут тогда выполняться при нескольких значениях частоты. Для ядер i и j разного сорта описанный механизм исчерпывает диполь-дипольное взаимодействие. Если спины ядер i и j равны $1/2$ (например, у ядра водорода или ядра фтора), то спектр резонанса ядер j будет иметь вид дублета с расщеплением (в единицах частоты):

$$\Delta\nu_j = \frac{\gamma_j \gamma_i \hbar (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)}{2\pi r_{ij}^3}, \quad (5)$$

где γ_j – гиромагнитное отношение ядер сорта j . Конечно, спектр резонанса от ядер сорта i также будет иметь вид дублета с таким же расщеплением

$$\Delta\nu_i = \frac{\gamma_j \gamma_i \hbar (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)}{2\pi r_{ij}^3}, \quad (6)$$

Если ядра i и j – одного сорта, то появляется еще один механизм уширения линии ядерного магнитного резонанса, который может быть описан только с позиций квантовой механики. При этом оказывается, что спектр также имеет вид дублета, но расщепление его линий в полтора раза больше, чем для разных ядер [1]:

$$\Delta\nu_i = \frac{3}{2} \frac{\gamma_j^2 \hbar (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)}{2\pi r_{ij}^3}, \quad (7)$$

Наблюдаемый спектр ЯМР имеет вид дублета только в кристаллах, содержащих выделенные пары ядер (когда расстояние между ядрами внутри пары значительно меньше, чем расстояние до других магнитных ядер). В большинстве же случаев спектр ЯМР графически представляет собой простую колоколообразную линию, так как обычно локальное поле на каждом ядре обусловлено его взаимодействием с большим числом соседей. Локальное поле, создаваемое всем окружением, зависит от взаимного расположения ядер и от направления $\boldsymbol{\mu}_i$. Это суммарное локальное поле оказывается разным для ядер одного и того же сорта i , и в каждый момент времени

каждое ядро резонирует на своей частоте, так что в целом получается симметричная относительно частоты ν_0 линия, имеющая конечную ширину. Количественный расчет формы линии для большого числа взаимодействующих ядер представляет собой сложную задачу, которая решается только численными методами в приближении заданной формы индивидуальной линии.

1.2 Спектрометр широких линий

В работе для определения структурных параметров кристаллов используется спектрометр непрерывного действия [2]. Его основными элементами являются источники постоянного и переменного магнитных полей, устройство, преобразующее энергию квантовых переходов в макроскопические радиочастотные сигналы и, наконец, усилители и регистраторы этих сигналов. Блок-схема лабораторного спектрометра для наблюдения ядерного магнитного резонанса в твердых телах приведена на рис. 2.

В качестве источника постоянного поля используется электромагнит, в обмотках которого ток стабилизируется стабилизаторами напряжения и тока. Преимущество электромагнита состоит в возможности изменения величины магнитной индукции в зазоре в больших пределах.

Радиочастотное поле B_1 частотой $\nu_T \simeq \nu_0$ создается генератором слабых колебаний (автодин), который одновременно является главной частью приемной системы. Катушка колебательного контура генератора вместе с образцом расположена непосредственно в зазоре магнита. Она ориентируется таким образом, чтобы ее ось, а, следовательно, и вектор поля \vec{B}_1 были перпендикулярны вектору поля \vec{B}_0 . При совпадении частоты генератора ν_T с ν_0 наступает максимум поглощения электромагнитной энергии веществом, что сопровождается уменьшением амплитуды колебаний генератора. Таким образом, генератор одновременно является спиновым детектором. Основным элемент автодинного генератора – усилитель с положительной обратной связью. В генераторе слабых колебаний обратная связь обеспечивает мягкий режим самовозбуждения. Как показано в публикации [1], чувствительность автодина увеличивается по мере приближения величины обратной связи к своему критическому значению: $\dot{K}\dot{\beta} = 1$ (\dot{K} – комплексный коэффициент усиления; $\dot{\beta}$ – коэффициент обратной связи). Однако при этом генератор может работать неустойчиво, из-за чего возрастает "шум". Поэтому требуется экспериментально подобрать величину оптимальной обратной связи.

Из решений уравнений Блоха известно, что сигнал поглощения (v) определяется соотношениями (??). В твердых телах неоднородность поля B_0 вносит незначительный вклад в ширину спектральной линии ядерного магнитного резонанса, поэтому $T_2^* = T_2$ и

$$v = -\frac{|\gamma|B_1T_2M_0}{1 + 4\pi^2\Delta\nu^2T_2^2 + \gamma^2B_1^2T_1T_2}.$$

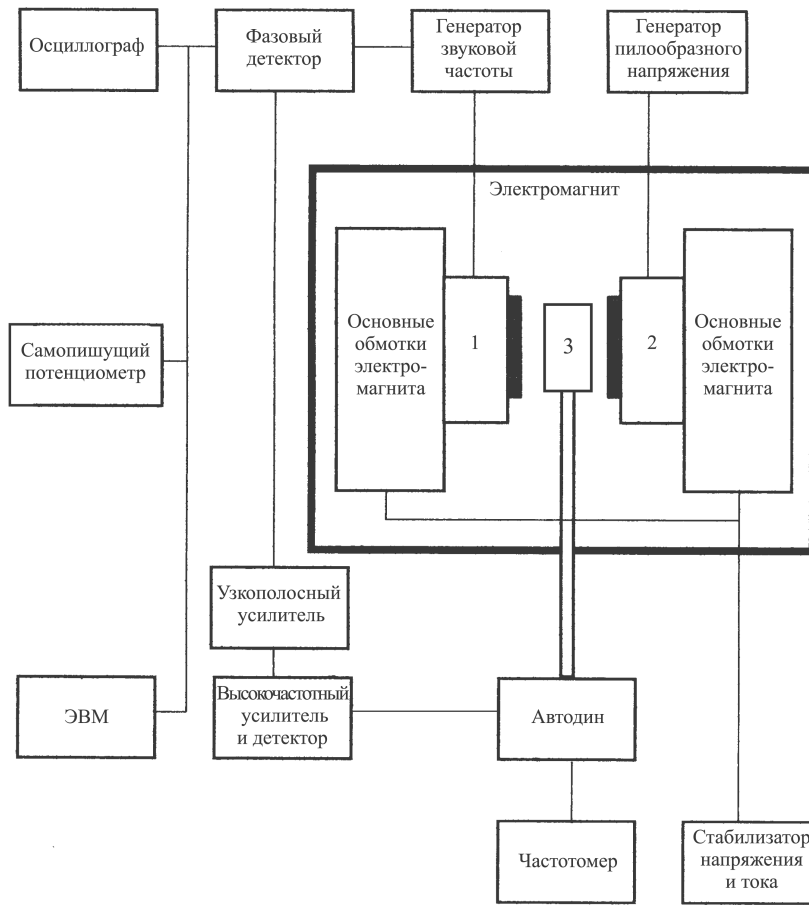


Рис. 2: Блок-схема лабораторного спектрометра непрерывного действия. 1, 2 – дополнительные обмотки электромагнита; 3 – катушка с образцом.

Максимальное значение ν наблюдается при $\Delta\nu = 0$:

$$\nu_{\max} = -\frac{|\gamma|B_1T_2M_0}{1 + \gamma^2B_1^2T_1T_2}.$$

Из этого соотношения видно, что при слабых полях B_1 , когда слагаемым $\gamma^2B_1^2T_1T_2$ можно пренебречь по сравнению с единицей, интенсивность сигнала поглощения прямо пропорциональна величине индукции поля B_1 . В случае больших амплитуд переменного поля B_1 интенсивность сигнала убывает с увеличением индукции поля B_1 . Оптимальная амплитуда радиочастотного поля может быть найдена из выражения

$$B_{1\text{опт}} = \frac{1}{|\gamma|\sqrt{T_1T_2}}.$$

При таком уровне переменного магнитного поля

$$v_{\max} = \frac{M_0}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}.$$

Уменьшение интенсивности сигнала поглощения при росте индукции поля B_1 после достижения ею оптимальной величины обусловлено насыщением, причиной которого является выравнивание населенностей энергетических уровней. Как правило, времена T_1 и T_2 неизвестны, и определить оптимальное значение индукции поля B_1 можно только опытным путем.

Выделенные в спиновом детекторе радиочастотные сигналы затем усиливаются, детектируются и регистрируются (см. рис. 2).

Для записи формы одиночной линии или спектра ядерного магнитного резонанса изменяют в некоторых пределах частоту переменного магнитного поля B_1 при постоянной величине магнитной индукции поля B_0 или, наоборот, изменяют величину индукции поля B_0 при $\omega_0 = \text{const}$ и измеряют величину уменьшения амплитуды колебаний генератора во всей области, где поглощение энергии системой ядер отлично от нуля. Однако из-за малости полезного сигнала приходится применять приемные устройства с очень узкой полосой пропускания (обычно сотые доли герца), что накладывает ограничения на максимальную скорость изменения магнитного поля: время регистрации спектральной линии может составлять единицы и десятки минут. За это время изменение уровня колебаний генератора по каким-нибудь посторонним причинам может намного превзойти величину сигнала ЯМР. Чтобы избежать этого, используют метод "дифференциального прохождения"[3]. В этом случае магнитное поле сравнительно быстро меняется (модулируется) по синусоидальному закону (с частотой в десятки или сотни герц) одновременно с его медленным, линейным во времени, изменением. Для этой цели служат генератор пилообразного тока, питающий дополнительную катушку (обмотки 1 и 2 на рис. 2) на полюснике магнита, и генератор синусоидального напряжения звуковой частоты, соединенный с этой катушкой. Если амплитуда синусоидальных колебаний (амплитуда модуляции) мала по сравнению с шириной линии, то величина поглощения энергии образцом, а следовательно, и величина уровня колебаний генератора также меняются по синусоидальному закону. Амплитуда этих изменений U_0 пропорциональна амплитуде модуляции (пока она мала) и наклону, т. е. первой производной линии поглощения в данной точке (рис. 3).

Таким образом, при записи во времени получается не контур линии поглощения, а ее первая производная. При дифференциальном проходе и малой амплитуде модуляции сам сигнал ЯМР тоже мал: отношение сигнал/шум в этом случае получается небольшим. Увеличение амплитуды модуляции приводит к росту интенсивности сигнала, но при этом может заметно искажаться форма. При вычислении моментов линии поглощения, как показано в работе [1], можно ввести соответствующие поправки, учитывая влияние амплитуды модуляции, если ее величина не превышает $1/3$ полуширины линии ядерного магнитного резонанса.

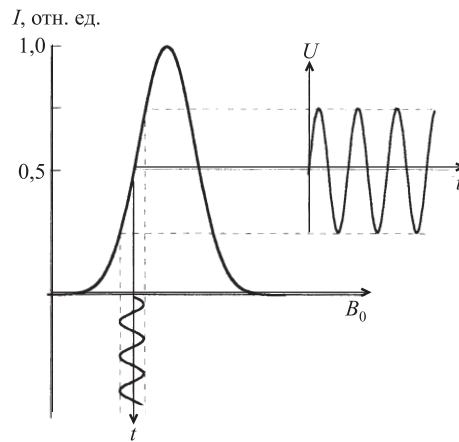


Рис. 3: Вид зависимостей $I(B_0)$ и $U(t)$ при расчете первой производной линии поглощения.

Заметим, что если амплитуда модуляции превышает полуширину линии поглощения, то дальнейшего роста интенсивности полезного сигнала не происходит, в то время как искажения формы линии все более и более увеличиваются. Поэтому регистрацию сигнала ЯМР желательно производить при оптимальной амплитуде модуляции.

Полученный амплитудно-модулированный сигнал, содержащий информацию об амплитуде и фазе ЯМР-сигнала, подвергается дальнейшему усилению в узкой полосе, обеспечивающей существенное ослабление посторонних помех. После усиления из него выделяется сигнал огибающей (с учетом знака), соответствующий собственно линии ядерного магнитного резонанса. Эта операция производится путем перемножения усиленного сигнала с опорным напряжением той же частоты, она выполняется фазовым детектором. Полученный после перемножения сигнал подвергается дополнительной фильтрации интегрирующей цепью с большой постоянной времени ($\tau = RC$). В результате, полезный регистрируемый сигнал описывается как

$$U_{\text{вых}} = KU_c \cos \Phi,$$

здесь K – крутизна преобразования; Φ – разность фаз опорного и исследуемого сигналов.

Часто в спектрометрах предусматривается возможность изменения фазы опорного напряжения и постоянной времени фильтрующих цепей.

Регистрируемый сигнал ЯМР записывается в цифровом виде в ЭВМ. Исходная частота регистрируемого сигнала, т. е. фактически частота генератора слабых колебаний, определяется с помощью частотомера.

Градуировка медленного прохождения радиочастотного поля через область резонанса производится с помощью сигнала ЯМР от эталонного образца (содержащего протоны), регистрируемого с помощью вспомога-

ного генератора слабых колебаний. Регистрация сигнала ЯМР от ядер ^1H осуществляется осциллографом. Подобную градуировку в данном приборе приходится проводить при каждом включении электромагнита из-за явления гистерезиса и непропорциональности магнитной индукции току в обмотках электромагнита. Аналогично осуществляется градуировка амплитуды модуляции.

Таким образом, для повышения отношения сигнал/шум необходимо выбрать оптимальные значения следующих параметров:

- амплитуды переменного радиочастотного поля;
- амплитуды модуляции;
- величины обратной связи в генераторе слабых колебаний;
- фазы синхронного детектора;
- постоянной времени синхронного детектора и времени прохождения поля через область резонанса.

2 Ход работы

Выполнение работы предполагает следующие стадии:

1. Ознакомление с принципом работы спектрометра широких линий.
2. Выбор оптимальных условий наблюдения сигнала поглощения от исследуемых ядер.
3. Построение градуировочного графика.
4. Запись спектров ядерного магнитного резонанса ядер ^1H .
5. Определение величины расщепления линий ЯМР ^1H в поликристалле гипса.
6. Расчет межпротонного расстояния с полным анализом погрешностей.

На рис. 4 изображена элементарная ячейка кристалла гипса $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Она содержит ионы Ca^{2+} , тетраэдрические комплексы $[\text{SO}_4]^{2-}$ и молекулы воды.

Построение градуировочного графика

Для определения расстояния между протонами молекулы воды, входящей в состав $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, необходимо записать спектр ЯМР от данного вещества на ядрах водорода. При этом, как правило, изменяют величину индукции поля B_0 при постоянной частоте переменного магнитного поля B_1 и измеряют величину уменьшения амплитуды колебаний генератора во всей области,

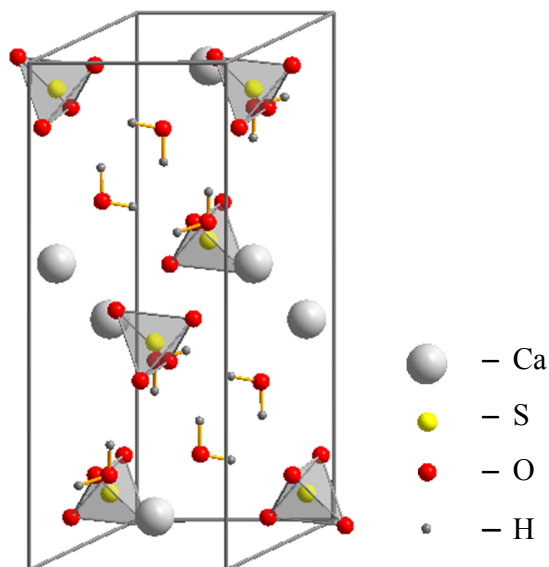


Рис. 4: Кристаллическая структура гипса $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

где поглощение энергии системой ядер отлично от нуля. Именно таким образом выполнена т. н. развертка магнитного поля в данной установке. В файл выходных данных (в виде двух столбцов чисел) и на экран монитора (в виде графика) выводится зависимость напряжения на выходе приемника ЯМР от величины тока, текущего через обмотки электромагнита. Поэтому перед выполнением работы необходимо сделать градуировку магнитного поля, т. е. построить зависимость магнитного поля от величины тока, текущего через его обмотки. Эта зависимость, вообще говоря, нелинейна. Однако, в некоторых случаях (например, при сравнительно небольших изменениях тока) эту зависимость можно аппроксимировать прямой линией с достаточно высокой точностью.

Для построения градуировочного графика необходимо поместить в катушку колебательного контура автодина эталонный образец - ампулу с жидкостью, содержащую атомы водорода (выполняется инженером!), запустить развертку магнитного поля, остановить ее при некотором значении величины тока через обмотки и изменяя частоту автодина ручками "Грубо" и "Плавно" добиться появления на экране осциллографа сигнала ЯМР.

Теперь необходимо измерить частоту генерации автодина. Так как автодин генерирует колебания очень малой амплитуды (единицы - десятки милливольт), то частоту этих колебаний нельзя измерить, подключив непосредственно выход автодина ко входу частотомера. Поэтому в данной работе для измерения частоты генерации используется метод т. н. "нулевых биений". Суть метода состоит в следующем.

Пусть ν_1 – частота генерации автодина. Введем дополнительный генератор, частоту генерации которого ν_2 можно измерить непосредственно частотомером. К нему в качестве антенны-излучателя подключается проводник, который наводит в катушке автодина высокочастотные колебания с частотой ν_2 . В результате смешивания этих колебаний в катушке появляются колебания с частотами $\nu_1 + \nu_2$ (суммарная частота) и $|\nu_1 - \nu_2|$ (разностная частота). Если разностная частота невелика, то колебания с этой частотой могут наблюдаться на экране осциллографа ("биения") и в случае, когда $\nu_1 = \nu_2$, эти биения исчезают. Таким образом, подстраивая частоту дополнительного генератора и наблюдая на осциллографе нулевые биения, можно настроить частоту дополнительного генератора в точности равной частоте генерации автодина. Затем останется просто измерить частотомером частоту дополнительного генератора.

Далее необходимо нажать кнопку для продолжения развертки и повторить все вышеописанные операции при другом значении величины тока через обмотку магнита так, чтобы на градуировочный график приходилось 15 - 20 точек.

По полученным значениям строится зависимость частоты ЯМР ядер водорода в эталонном образце от величины тока, протекающего через обмотки электромагнита, проверяется ее линейность и определяется градуировочный коэффициент.

Измерение спектров ЯМР

Для измерения спектров ЯМР на ядрах водорода в гипсе $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ необходимо вместо эталонного образца установить в катушку колебательного контура автодина исследуемый образец (выполняется инженером!), установить частоту генерации автодина таким образом, чтобы спектр располагался приблизительно в середине развертки, установить указанные инженером амплитуду генерации автодина и амплитуду модуляции магнитного поля, запустить развертку магнитного поля при помощи программы управления установкой и дождаться окончания выполнения программы. Эти операции повторить несколько раз.

Определение спектрального расщепления линий водорода

1. Построить спектр ЯМР на ядрах водорода как функцию амплитуды сигнала на выходе приемника от частоты для всех полученных файлов.
2. Так как форма линии ЯМР в твердых телах обычно близка к функции Гаусса, произвести аппроксимацию полученных данных двумя гауссовыми функциями. Для этого можно воспользоваться, например, программой MagicPlot, имеющейся в лаборатории.

На данной установке фиксируется не истинная форма линии ЯМР, а ее первая производная!

3. По данным аппроксимации получить значение расстояния между линиями как разницу частот между теми точками, в которых производные переходят через ноль.

Определение расстояния между атомами водорода в молекуле воды

1. В формуле (7) самостоятельно провести интегрирование по всевозможным направлениям в поликристалле вектора, соединяющего два ядра.
2. В полученную формулу подставить вычисленное расщепление спектральных линий и определить расстояние между ядрами водорода.
3. Сравнить полученное значение с известным из литературных данных в чистой воде.

Отчет должен содержать

1. все формулы, используемые при выполнении работы;
2. значения параметров, соответствующих условиям записи линии ядерного магнитного резонанса;
3. экспериментальное значение расщепления линий ЯМР водорода;
4. оценку погрешности измерений;
5. полученное расстояние между атомами водорода в исследуемом веществе.

УКАЗАТЕЛЬ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ядерный** магнитный резонанс: Учеб. пособие / Под ред. П. М. Бородина. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 344 с.
2. **Физические основы** квантовой радиофизики: Учеб. пособие / Под ред. П. М. Бородина и Л. Н. Лабзовского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 320 с.
3. **Леше А.** Ядерная индукция. Л.: ИЛ, 1962. 684 с.
4. **Лундин А. Г., Федин Э. И.** ЯМР-спектроскопия. М.: Наука, 1986. 224 с.
5. **Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.** ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990. 711 с.