

ВИКОРИСТАННЯ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ПРОЦЕСІ ВИВЧЕННЯ ЯВИЩА ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

У статті розглядається методика використання інформаційних технологій для вивчення явища ядерного магнітного резонансу і експериментальних методів спектроскопії ядерного магнітного резонансу.

Ключові слова: ядерний магнітний резонанс, магнітне поле, спектр, спин, хімічний зсув, програмне забезпечення.

Використання в курсі загальної фізики інформаційних технологій є важливим завданням навчання фізики, оскільки сприяє формуванню уявлень про сучасну наукову картину світу, розвитку наукового світогляду, творчого мислення, а також дозволяє студентам виконувати дослідження явищ, процесів і об'єктів. У сучасних наукових лабораторіях і на виробництві широко використовуються інформаційно-вимірні системи з метою підвищення продуктивності праці, інформативності експериментальних досліджень, для керування складним технологічним обладнанням. Тому в процесі вивчення фізики необхідно формувати в студентів правильні уявлення про роль засобів автоматизації в сучасному фізичному експерименті.

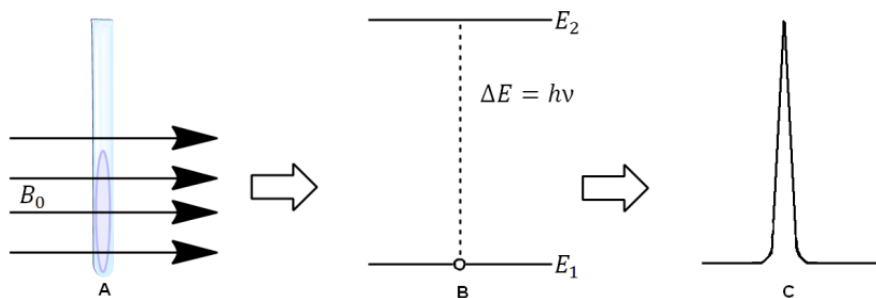
Використання комп'ютерних моделей перетворює комп'ютер на універсальну експериментальну установку. У комп'ютерному експерименті забезпечується повний контроль над усіма параметрами системи, він є дешевим і безпечним, що є важливим фактором, зокрема, у процесі вивчення фізики атома і атомного ядра.

У даній статті розглядається методика використання інформаційних технологій для вивчення явища ядерного магнітного резонансу і експериментальних методів спектроскопії ядерного магнітного резонансу.

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – фізичне явище, в якому ядра атомів у магнітному полі поглинають і випромінюють вторинні електромагнітні хвилі [2, 3]. Енергія цього випромінювання характеризується резонансною частотою, яка залежить від індукції зовнішнього магнітного поля і магнітних властивостей ізотопу; на практиці використовують частоту зовнішнього магнітного поля 60-1000 МГц. ЯМР дозволяє визначити квантово-механічні магнітні властивості атомного ядра. ЯМР-спектроскопія використовується в молекулярній фізиці, вивченні будови кристалів і некристалічних речовин. Також ЯМР застосовують у сучасних медичних дослідженнях, зокрема, у магнітно-резонансній томографії (МРТ).

Ядерний магнітний резонанс відбувається в дві послідовні стадії: 1) поляризація спінів ядер атомів у зовнішньому постійному магнітному полі \mathbf{B}_0 ; 2) збудження поляризованих спінів ядер атомів імпульсом електромагнітного поля радіочастотного діапазону. Частота збудження залежить від характеристики магнітного поля \mathbf{B}_0 і ядер атомів досліджуваного зразка.

Розглянемо фізичні основи експериментів з ядерного магнітного резонансу. Будь-яке атомне ядро складається з протонів і нейтронів і має внутрішню квантову характеристику – спінове ядерне квантове число I , яке приймає цілі або напівцілі значення $0, 1, 2, \dots$. Ядра з парними A мають цілі I , з непарними – напівцілі I .



Мал. 1. А) зразок у магнітному полі;
В) діаграма енергетичних рівнів; С) резонансний сигнал

Кутовий момент (момент імпульсу), який пов'язаний зі спіном ядра, квантується. Це означає, що величина і орієнтація моменту імпульсу може набувати тільки стаціонарних, власних значень. Відповідне квантове число m_I може набувати значень від $+I$ до $-I$. Відповідно до умови квантування $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$. Сумарна кількість можливих власних значень або енергетичних рівнів становить $2I+1$.

Ненульовий спін S пов'язаний із ненульовим магнітним моментом μ співвідношенням:

$$\mu = \gamma S \tag{1}$$

де γ – гіромагнітне співвідношення, константа, яка характеризує дане ядро. Наявність магнітного моменту μ надає можливість спостерігати ЯМР-спектри поглинання, які виникають при переході між спіновими (стаціонарними) станами.

Усі ізотопи, які містять непарну кількість протонів і/або нейтронів мають ядерний магнітний момент μ і кутовий момент S , тобто мають ненульовий спін. Ядра з парним масовим числом і парним атомним номером не мають магнітних моментів – їхній спін дорівнює нулю. Більшість нуклідів мають парну кількість протонів і нейтронів, тому володіють ненульовим ядерним магнітним моментом. Ці нукліди не мають видимих ЯМР-спектрів поглинання. Наприклад, ^{18}O – нуклід, який не має ЯМР-спектру поглинання, тоді як ^{13}C , ^{31}P , ^{35}Cl і ^{37}Cl утворюють такі спектри. Таким чином, ЯМР-спектр можна отримати для хімічного з'єднання, яке містить атоми з ненульовим спіном. Найчастіше використовуються ядра ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{14}N , ^{15}N та інші.

Z-компонента кутового моменту S :

$$S_z = m\hbar \tag{2}$$

де \hbar – приведена стала Планка. Величина проекції магнітного моменту на напрям вісі Z визначається за формулою:

$$\mu_z = \gamma S_z = \gamma m_I \hbar \tag{3}$$

Розглянемо ядра (^1H , ^{13}C , ^{19}F та ін.) які мають два спінових стани, що характеризуються магнітним квантовим числом $m_I = +\frac{1}{2}$ або $m_I = -\frac{1}{2}$. Цим двом станам відповідають власні функції α і β . Відповідні стани ядра мають однакову енергію, тобто вони вироджені.

Якщо ядро знаходиться у зовнішньому магнітному полі, то внаслідок взаємодії ядерного магнітного моменту і зовнішнього поля відбувається розщеплення енергетичного рівня на два рівні (мал. 2). Енергія ядра із магнітним моментом μ у зовнішньому магнітному полі B_0 :

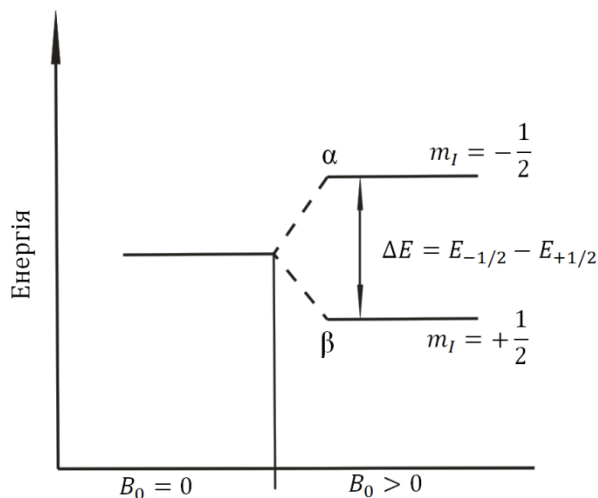
$$E = -\mu B_0 = -\mu_x B_{0x} - \mu_y B_{0y} - \mu_z B_{0z} \tag{4}$$

Напрямок вісі z обирають зазвичай вздовж вектора B_0 :

$$E = -\mu_z B_0 \tag{5}$$

або

$$E = -\gamma m_I \hbar B_0 \tag{6}$$



Мал. 2. Розщеплення енергетичних рівнів протона в магнітному полі

Унаслідок цього ядра з різними спінами розміщуються на різних енергетичних рівнях у зовнішньому магнітному полі. Якщо γ – позитивне (для більшості ядер), тоді стану з m_I – відповідатиме нижній енергетичний рівень. Різниця енергій двох спінових станів:

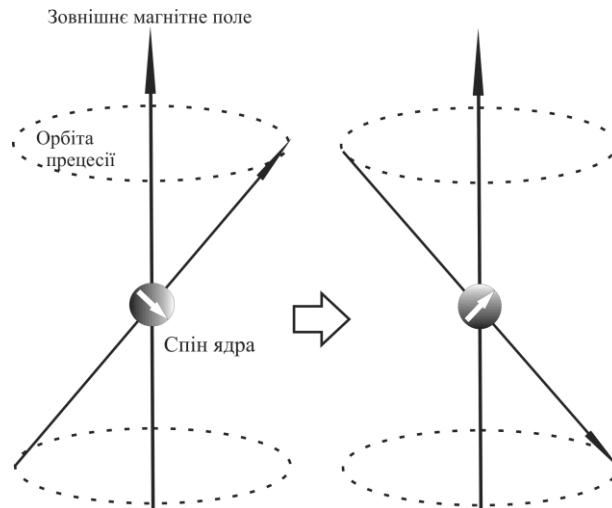
$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (7)$$

Заселення β -стану буде вищим, тому що енергія цього стану менша. Це означає, що зростання B_0 призведе до збільшення ΔE , також і ядра з більшим γ матимуть більшу ΔE .

Пояснити дане явище студентам можна на основі "класичного" погляду на поведінку зарядженої частинки в магнітному полі. Уявімо собі, що ядро зі спіном знаходиться в магнітному полі. Ядро буде знаходитися на нижньому енергетичному рівні, при цьому магнітний момент ядра не направлений проти зовнішнього магнітного поля. Ядро "обертається" навколо власної вісі. За наявності зовнішнього магнітного поля виникне явище прецесії осі обертання навколо B_0 магнітного поля. Частота прецесії (ларморова частота) відповідає частоті випромінювання при переході між енергетичними рівнями. Потенціальна енергія прецесії ядра:

$$E = -mB \cos\theta \quad (8)$$

де θ – кут між напрямками B_0 магнітного поля і "віссю обертання" ядра. Якщо енергія поглинається, то кут прецесії змінюється. Для ядра зі спіном поглинуте випромінювання "перевертає" магнітний момент у напрямку, який протилежний до напрямку магнітного поля B_0 , ядро при цьому займає вищий енергетичний рівень α (мал. 3). Важливо розуміти також, що "не потрібні" ядра знаходяться на нижньому енергетичному рівні і здатні поглинати енергію випромінювання зовнішнього поля. Можлива ситуація, коли при збудженні ядер заселеність вищих і нижніх рівнів виявиться однаковою. Якщо це відбувається, то подальше поглинання енергії стає неможливим. Спін системи насичується. Отже, потрібно знати про особливості релаксаційних процесів, які зумовлюють перехід ядер на нижній енергетичний рівень.



Мал. 3. Ядро зі спіном ? у магнітному полі

Як відбуваються переходи ядер на нижній енергетичний рівень? Ці процеси не супроводжуються значним випромінюванням, оскільки ймовірність повторного випромінювання фотонів пропорційна кубу частоти. У діапазоні радіочастот повторна емісія незначна, тому ці процеси не супроводжуються випромінюванням. Отже, інтерес становлять релаксаційні процеси, які не супроводжуються випромінюванням.

Існують два основних релаксаційних процеси: 1) спін-граткова (поздовжня) релаксація; 2) спін-спінова (поперечна) релаксація. Явище спін-граткової релаксації полягає в тому, що ядра атомів у зразку, який розміщений у магнітному полі, здійснюють коливальні й обертальні рухи, що створює складне магнітне поле. Це магнітне поле має багато компонентів. Деякі з них мають частоту і фазу, які відповідають ларморовій частоті прецесії досліджуваних ядер. Дані компоненти магнітного поля гратки (оточення спінової системи) можуть взаємодіяти з ядрами вищого енергетичного рівня і змушувати їх переходити до нижнього енергетичного рівня. Енергія, яку при цьому втрачає ядро, призводить до зростання коливального і обертального рухів оточення спінової системи – гратки, внаслідок цього незначно зростає температура досліджуваного зразка. Час релаксації (середній час життя ядер на вищому енергетичному рівні) залежить від гіромагнітного співвідношення ядра і рухливості гратки.

Спін-спінова взаємодія відображає взаємодію між сусідніми ядрами з однаковою частотою прецесії, але різними магнітними квантовими числами. Вона виникає внаслідок магнітної взаємодії між окремими протонами і передається через електрохімічні зв'язки, які опосередковано зв'язують ці

протони, а не безпосередньо через простір. У цьому випадку ядра можуть обмінватися квантовими станами: ядра на вищому енергетичному рівні можуть переходити на нижній і навпаки. Заселеність рівнів в цілому не змінюється, але середній час життя ядра в збудженому стані буде зменшуватися, що призводить до розщеплення спектральних ліній.

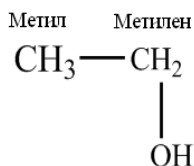
Хімічний зсув – явище ядерного екранування зовнішнього магнітного поля. Магнітне поле в ядрі не дорівнює зовнішньому магнітному полю, оскільки електрони атома також є джерелами магнітного поля атома. Зовнішнє магнітне поле індукує такі циркуляції електронної хмари, що виникає магнітний момент, протилежний за напрямом до B_0 . Локальне поле на ядрі виявляється меншим від зовнішнього. Це явище відмінності між зовнішнім магнітним полем і локальним полем ядра отримала назву ядерного екранування.

Розглянемо s-електрон в атомі. Електронна хмара має сферичну симетрію. Зовнішнє магнітне поле індукує таку циркуляцію електронної хмари, що магнітний момент, який внаслідок цього створюється, за напрямом протилежний до зовнішнього поля (мал. 4).



Мал. 4. Електронне екранування зменшує магнітне поле на ядрі

У результаті магнітного екранування необхідно підвищувати зовнішнє поле, щоб умови резонансу виконувалися за даної частоти. У випадку сферичного електронного розподілу, наприклад, у атомі ^1H , індукований рух заряду призводить до виникнення суто діаманітного ефекту. Електрони p-орбіталей не мають сферичної симетрії. Спотворення сферичної симетрії електронного розподілу в молекулах, яке

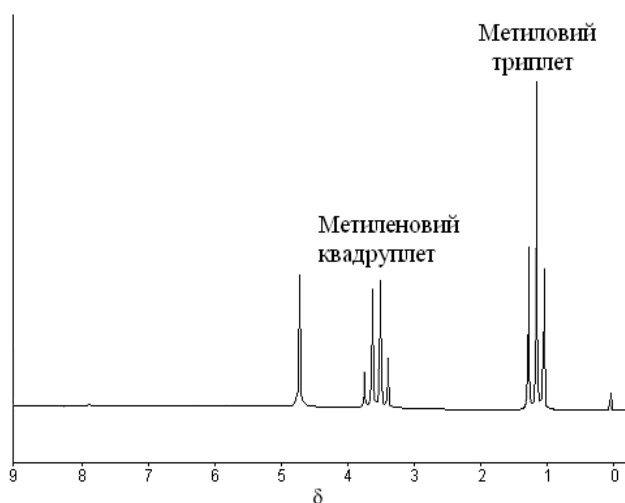


Мал. 5. Етанол

викликане присутністю інших ядер, зменшує діаманітний ефект. Це зменшення можна розглядати як виникнення парамагнітного моменту, який підсилює зовнішнє поле – явище парамагнітного зсуву.

Хімічний зсув є функцією ядра і його оточення. Посилення резонансного сигналу вимірюється відносно сигналу еталонного з'єднання. Для протонного ЯМР таким з'єднанням є тетраметилсілан – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

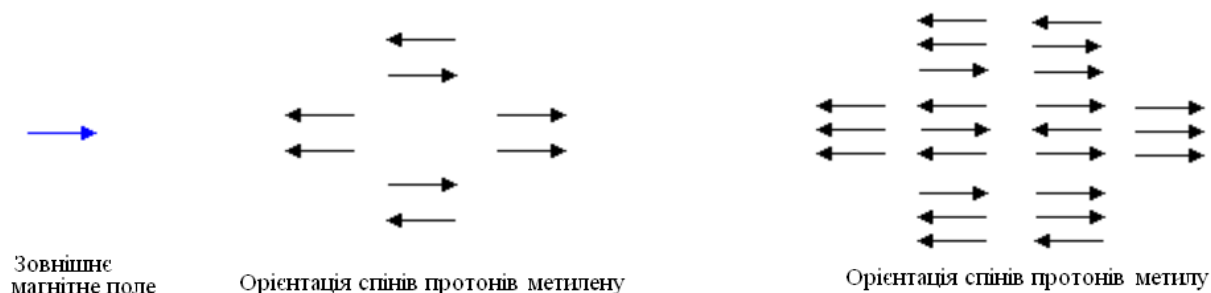
Розглянемо, наприклад, структуру етанолу (мал. 5). У протонному ЯМР-спектрі етанолу (мал. 6) пік метилу утворює триплет, а метиленовий пік утворює квадруплет. Це відбувається через взаємодію (зчеплення) між двома групами протонів. З рисунку видно, що відстані між піками квадруплета метилового триплету дорівнюють відстаням між піками квадруплета метилену. Ця відстань вимірюється у герцах і має назву константи зв'язку J .



Мал. 6. Протонний ЯМР-спектр етанолу

Щоб з'ясувати, чому пік метилу розщеплюється на триплет, розглянемо метиленові протони. Кожний з протонів може мати одну з двох можливих орієнтацій спіну – за напрямом, або протилежно до напрямку зовнішнього магнітного поля. Взагалі можливі 4 випадки (мал.7). У першому випадку спіни паралельні і направлені проти поля. Маємо ефект послаблення зовнішнього магнітного поля на метилових протонах, тому резонанс на них виникне за умови підсилення зовнішнього поля – відбувається хімічний зсув резонансної частоти. Центральний пік створюють антипаралельні спіни. Парні паралельні до зовнішнього поля спіни викликають розщеплення спектральних ліній. Таким чином, пік метилу розділений на три в співвідношенні 1:2:1.

Ефект від метильних протонів на метиленових протонах викликає вісім можливих спінових комбінацій для трьох метильних протонів (мал. 7). З 8 груп є дві групи з трьох магнітно-еквівалентних станів. Метиленовий пік внаслідок цього розщеплюється на квадруплет зі співвідношенням площ піків як 1:3:3:1.

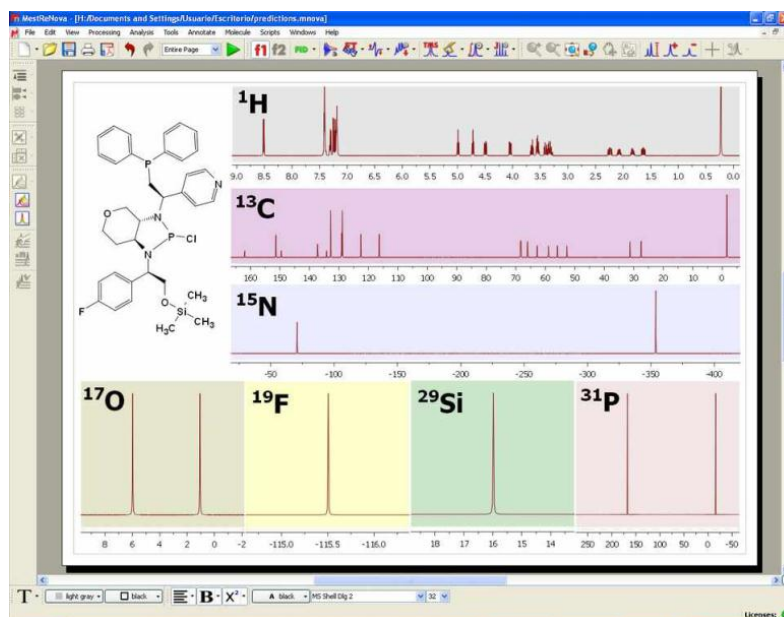


Мал. 7. Можливі спінові комбінації протонів етанолу

Для спектрів першого порядку, у яких хімічний зсув між групами ядер більший, ніж їхні константи зв'язку, інтерпретація моделі розщеплення наступна:

- мультиплетність сигналу визначається кількістю еквівалентних протонів у сусідніх атомах плюс один, тобто $N+1$;
- еквівалентні ядра не взаємодіють між собою. Три протона метилу в етанолі викликають розщеплення сусідніх ліній метиленових протонів, але не викликають розщеплення між собою;
- константа зв'язку не залежить від величини зовнішнього магнітного поля. Мультиплети легко відрізнити від піків хімічних зв'язків, які близько розташовані.

Існує чимало комерційних і вільних комп'ютерних програм для ЯМР-спектроскопії: MestReNova, gNMR, Bruker's Top Spin NMR, Bruker's 1D-, 2D-WIN-NMR, Chemomix NMR Suite, Spin Works, Win DNMR, Simpson, EXSYCALC, FTNMR Simulation, NMR 1D Spectrum, rNMR, Automics, NMR Prediction та інші. За допомогою даного програмного забезпечення можна забезпечити педагогічну функцію навчання і дослідження ЯМР-спектроскопії; виконувати моделювання ЯМР-спектрів; визначити константи зв'язку, аналізувати і інтерпретувати піки мультиплетів тощо.



Мал. 8. Інтерфейс MestReNova

Наприклад, MestReNova (Mnova) – пакет програм для ЯМР-спектроскопії і LC/GC/MS обробки даних, візуалізації, моделювання, передбачення, представлення і аналізу ЯМР-спектрів [1]. Обробка молекулярних структур за допомогою Mnova також дозволяє користувачу виконувати, зокрема, передбачення ЯМР-спектрів різних молекул (мал. 8)

Ядерний магнітний резонанс знайшов широке застосування в фізиці, біології, медицині, неруйнівному контролю та індустрії. Побудована на базі ЯМР магнітно-резонансна томографія і магнітно-резонансна мікроскопія широко використовуються в медицині, крім цього даний метод широко використовується у хімічних дослідженнях, зокрема, у ЯМР-спектроскопії – протонному ЯМР, ^{13}C ЯМР, ^{1}D ЯМР, ^{31}P ЯМР. Дослідження піків ЯМР-спектрів дозволяє хімікам визначити структуру багатьох молекул. Ядерний магнітний резонанс є надзвичайно корисним методом у неруйнівному дослідженні матеріалів і деталей та ін.

Вивчення методу ЯМР із застосуванням інформаційних технологій доцільно використовувати для підготовки майбутніх вчителів фізики, біології і хімії в процесі вивчення фізики атома і атомного ядра, біофізики, хімії.

Використані джерела

1. Mestrelab research. Chemistry Software Solutions [Electronic resource] / Santiago de Compostela University, 2014. – Access mode : <http://www.mestrelab.com/> (8.01.2014) – Heading from the screen.
2. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум; пер. с англ. Ю.М. Дёмин. – М. : Мир, 1992. – 403 с.
3. Эрнст Р. ЯМР в одном и двух измерениях / Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун ; пер. с англ. К.М. Салихов. – М. : Мир, 1990. – 711 с.

Ryabko A., Kukharchuk R.

USING OF INFORMATIONAL TECHNOLOGIES FOR STUDYING PHENOMENON OF A NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

The article deals with the technique of usage informational technologies for studying phenomenon of a nuclear magnetic resonance and an experimental method of spectroscopy of a nuclear magnetic resonance is considered.

Nuclear magnetic resonance (NMR) is a physical phenomenon in which nuclei in a magnetic field absorb and reemit electromagnetic radiation. This energy is at a specific resonance frequency which depends on the strength of the magnetic field and the magnetic properties of the isotope of the atoms; in practical applications, the frequency is 60–1000 MHz. NMR allows the observation of specific quantum mechanical magnetic properties of the atomic nucleus. Many scientific techniques exploit NMR phenomena to study molecular physics, crystals, and non-crystalline materials through NMR spectroscopy. NMR is also routinely used in advanced medical imaging techniques, such as in magnetic resonance imaging (MRI).

We will be taking a "classical" view of the behavior of the nucleus – that is, the behavior of a charged particle in a magnetic field. Imagine a nucleus (of spin 1/2) in a magnetic field. This nucleus is in the lower energy level (i.e. its magnetic moment does not oppose the applied field). The nucleus is spinning on its axis. In the presence of a magnetic field, this axis of rotation will precess around the magnetic field.

There are many computer programs for NMR-spectroscopy. These programs have main goals: 1) To save a pedagogic function in teaching and learning NMR-spectroscopy; 2) To perform simulations of research NMR-spectra; 3) Measurement of rate constants by dynamic NMR line shape simulations; 4) Analysis of integration of overlapping peaks.

MestReNova (Mnova) is Nuclear Magnetic Resonance and LC/GC/MS data processing, visualization, simulation, prediction, presentation and analysis software package . The handling of molecular structures within Mnova also allows the user to carry out spectral predictions.

Key words: nuclear magnetic resonance, magnetic field, spectrum, spin, chemical shift, software.

Стаття надійшла до редакції 29.04.2015