

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

О. М. Левченко
В. П. Берест
І. А. Забеліна

МЕТОДИ БІОФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Навчальний посібник

Харків – 2024

УДК 577.3.083/.089
Л 38

Рецензенти:

І. К. Кузьмичов – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу вакуумної електроніки Інституту радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України;
О. В. Мартиненко – доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри гігієни і соціальної медицини Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 6 від 28 березня 2024 року)*

Левченко О. М.

Л 38 Методи біофізичних досліджень : навчальний посібник / О. М. Левченко, В. П. Берест, І. А. Забеліна. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 84 с.

ISBN 978-966-285-852-6

Навчальний посібник призначено для підготовки здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) освітньо-кваліфікаційного рівня за спеціальністю Е6 «Прикладна фізика та наноматеріали» і, може бути корисним для фахівців, які працюють в галузі прикладної фізики. Посібник дає студенту можливість самостійно або разом з викладачем контролювати рівень сформованості компетенцій з методів досліджень у біофізиці, готуватися до виконання лабораторних робіт.

Для студентів, аспірантів, які вивчають методи біофізичних досліджень.

УДК 577.3.083/.089

ISBN 978-966-285-852-6

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, 2024

© Левченко О. М., Берест В. П.,
Забеліна І. А., 2024

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2024

ЗМІСТ

Передмова	4
1. Спектроскопія електронного парамагнітного резонансу.....	6
2. Електронний парамагнітний резонанс у дослідженні парамагнітних центрів біомолекул та їхнього оточення.....	23
3. Кутова залежність спектрів ЕПР	33
4. Вивчення вільнорадикальних станів амінокислот, реєстрація надтонкої структури спектрів електронного парамагнітного резонансу	45
5. Вивчення явища ядерного магнітного резонансу	53
6. Визначення константи дисоціації слабкої кислоти кондуктометричним методом	63
7. Теплофізика біологічних середовищ та параметри теплообмінних процесів	70

ПЕРЕДМОВА

Спільна історія кафедр молекулярної та медичної біофізики та квантової радіофізики, які беруть витoki з кафедри радіоспектроскопії радіофізичного факультету, спільна зацікавленість у вивченні впливу електромагнітних полів та фізичних факторів на живі системи, спільно використовувана експериментальна база створили підґрунтя для укладання цього посібника як вагомої складової навчально-методичного комплексу дисципліни «Методи біофізичних досліджень» – першої частини лабораторного практикуму. Його призначено для студентів, аспірантів та науковців, які цікавляться застосуванням фізичних методів у біологічних дослідженнях. Сподіваємось, посібник стане важливим джерелом інформації для тих, хто бажає вивчати, розвивати та застосовувати сучасні методи біофізичних досліджень.

Царина біофізики знаходиться на перетині біології та фізики, розкриваючи таємниці життя через призму фізичних принципів. Навчальний посібник із методів біофізичних досліджень має стати вичерпним джерелом інформації для студентів, які вивчають фізичні методи дослідження складних механізмів, що керують живими організмами на молекулярному та клітинному рівнях. Біофізика з її мультидисциплінарним підходом та кроссекторальним застосуванням дозволяє нам зрозуміти фундаментальні процеси, що керують життям. Методології, використовувані в цій галузі, такі ж різноманітні, як і питання, на які з їхньою допомогою має бути знайдено відповіді: від з'ясування динаміки макромолекул до дослідження сил у клітинних структурах. Методи, які представлено в цьому курсі лабораторних робіт, закладають основу розуміння фізики біологічних систем.

Особливу увагу в цьому підручнику приділено методам квантової фізики та спектроскопічним методам, які є одними з найбільш інформативних інструментів у біофізичних дослідженнях. Докладно розглянуто принципи та застосування таких методів, як ядерний магнітний резонанс (ЯМР), електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), кондуктометричний метод та методи виконання теплофізичних вимірів. Особливу увагу приділено принципам роботи, збору та аналізу даних, отриманих за допомогою цих методів, з метою вивчення структури, властивостей та взаємодій біологічних об'єктів.

Кожний розділ посібника присвячено окремій лабораторній роботі, розділи містять ретельний огляд певного фізичного методу та відомості щодо особливостей його використання в біофізиці для забезпечення поглибленого розуміння принципів, що лежать в основі різних фізичних підходів до вивчення живого. Подано список рекомендованої літератури та

перелік запитань для контролю рівня сформованості дослідницьких компетентностей студентів. Водночас посібник не є простою компіляцією методів та змісту лабораторних робіт: наведений теоретичний матеріал підкреслює важливість планування експерименту та критичного осмислення й інтерпретації результатів. Акцент зроблено на практичному застосуванні методів, формуванні розуміння можливості їхнього застосування подальших наукових дослідженнях студентів. У посібнику ми намагалися демістифікувати складний світ квантової біофізики, розклавши основні концепції та методи на доступні складові. Кожна лабораторна робота знайомить з конкретним методом чи підходом, його теоретичними основами, практичним застосуванням і реальними прикладами застосування; містить велику кількість інформації про підґрунтя технології, структуру експериментального устаткування, алгоритм збору та аналізу даних для успішного проведення біофізичного дослідження. Сподіваємося, матеріал посібника стане цінним інструментом, надихне допитливість, сприятиме навчанню та спонукатиме до нових відкриттів.

Цей підручник є результатом спільних зусиль численних дослідників і фахівців факультету радіофізики, біомедичної електроніки та комп'ютерних систем, які невтомно вносили свої знання та ідеї, пропонували та втілювали апаратні та програмні рішення, відпрацьовували методики підготовки зразків для адаптації наявного устаткування до дослідження фізичних процесів у живих системах. Їхня зацікавленість розвитком галузі біофізики відіграла важливу роль у формуванні цього підручника та надихнула авторів.

Ми усвідомлюємо, що біофізика є галуззю, яка швидко розвивається, і методи та інструменти, використовувані сьогодні, може бути затьмарено інноваціями в майбутньому. Тому ми заохочуємо читачів підійти до посібника з неудаваною цікавістю та кмітливістю й сподіваємося, що він послужить міцною основою, на якій вони зможуть будувати своє розуміння швидкоплинного ландшафту біофізики та робити усвідомлений вибір актуальних та адекватних методів дослідження.

Сподіваємося, що вивчення дисципліни «Методи біофізичних досліджень» надасть вам нові можливості й надихне на дослідження таємниць життя, і, що найважливіше, сприятиме глибокому розумінню краси та складності світу природи. Гортаючи сторінки цього підручника, пам'ятайте, що вивчення біофізики – це подорож до відкриттів, і ваші ідеї та завзята робота формуватимуть майбутнє цієї захопливої дисципліни.

*З повагою
автори*

Лабораторна робота №1

СПЕКТРОСКОПІЯ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Мета роботи

- Ознайомлення зі спектрометром електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
- Вивчення оптимальних умов для спостереження та вимірювання спектрів ЕПР.

Загальні відомості

Електронний парамагнітний резонанс, принцип роботи ЕПР-спектрометрів. У статичному магнітному полі магнітні частинки, які можна вважати магнітними диполями, приймають різні дискретні орієнтації відносно напрямку магнітного поля. Це призводить до розщеплення вироджених рівнів енергії частинок на підрівні. Унаслідок цього відбувається розщеплення спектральних ліній речовини. Явище розщеплення спектральних ліній, що пов'язане з розщепленням енергетичних рівнів у магнітному полі, називається явищем Зеемана.

Вимушені переходи між розщепленими (зеєманівськими) підрівнями енергії називають магнітним резонансом. Ці переходи відбуваються під дією електромагнітного випромінювання, яке має частоту, що відповідає виразу

$$h\nu = E_2 - E_1,$$

де E_1 , E_2 – енергії рівнів, тобто за наявності резонансних умов.

Уперше магнітний резонанс у молекулярних пучках спостерігав у 1938 р. Рабі та його співробітники. Спочатку було виявлено резонансні переходи, зумовлені ядерними магнітними моментами протона і дейтрона, а 1940 р. – резонансні переходи, зумовлені електронними магнітними моментами атомів.

1944 р. Є. Завойський відкрив явище електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) – поглинання мікрохвильового випромінювання речовиною за рахунок переходів між зеєманівськими підрівнями, що пов'язані з електронними магнітними моментами частинок парамагнітної речовини.

Після цього було відкрито ядерний, електронно-ядерний та інші види резонансів, що пов'язані з переорієнтацією магнітних моментів у речовині під впливом магнітної складової електромагнітного поля.

Метод електронного парамагнітного резонансу застосовують для дослідження парамагнітних центрів та їхнього оточення в речовині. За його допомогою можна визначати концентрацію та ідентифікувати парамагнітні частинки у будь-якому агрегатному стані. Метод досить чутливий і дозволяє детектувати вільні радикали в кількості до 10^{-10} моля.

Метод ЕПР дозволяє досліджувати:

- атоми або молекули з непарним числом електронів (наприклад, атоми водню, азоту, молекули NO);
- вільні радикали в газовій, рідкій та твердій фазах;
- іони з частково заповненими електронними оболонками (наприклад, іони перехідних та рідкоземельних елементів);
- точкові дефекти та домішкові атоми у твердих тілах;
- системи у триплетному стані;
- радіаційні дефекти в кристалах напівпровідників та діелектриків;
- електрони провідності в металах та напівпровідниках тощо;
- структуру молекул у збуджених триплетних станах;
- кінетику реакцій, що йдуть з утворенням радикалів.

У біології та медицині ЕПР застосовують для дослідження:

- радикалів, що виникли внаслідок ушкоджувального впливу іонізуючого випромінювання на біологічні об'єкти;
- парамагнітних частинок, що утворилися при фотохімічному окисненні хлорофілу;
- іонів перехідних металів (Fe, Co, Ni, Cu, Mn), що входять до складу біологічно важливих молекул та комплексів тощо.

Явище електронного парамагнітного резонансу полягає в індукованому поглинанні або випромінюванні електромагнітної енергії електронними спінами парамагнітної речовини в зовнішньому статичному магнітному полі під впливом магнітної складової змінного електромагнітного поля.

Явище ЕПР пояснюється наявністю в електрона спінового й пов'язаного з ним магнітного моменту. Компонента μ_B магнітного спінового моменту електрона в напрямку магнітного поля $\vec{B}$ визначається виразом:

$$\mu_B = -g\beta M_S,$$

де β – електронний магнетон Бора ($\beta = 9,27 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл), M_S – спінове магнітне квантове число, g – безрозмірна константа (g -фактор), що характеризує магнітні властивості парамагнітної частинки. У випадку електрона це відношення магнітного моменту електрона до його механічного моменту. Для вільного електрона $g = 2,0023$. Вектори його магнітного моменту й спіну антипаралельні. Негативний знак виникає внаслідок негативного заряду електрона. При відсутності зовнішнього

магнітного поля спіни електронів орієнтовані хаотично і мають практично однакову енергію.

Енергія взаємодії між електронним магнітним моментом і зовнішнім магнітним полем B описується виразом:

$$E = -(\vec{\mu}, \vec{B}) = g\beta BS_z,$$

де S_z – оператор проєкції спіну на напрямок магнітного поля.

Під впливом зовнішнього статичного магнітного поля виникають два рівні зі значеннями проєкції $m_s = \pm 1/2$ і розщепленням $\Delta E = g\beta B$. Якщо на електрон, що знаходиться у постійному магнітному полі, подіяти електромагнітним випромінюванням НВЧ-діапазону з частотою ν і напрямком змінного магнітного поля $\vec{B}_1$, перпендикулярним постійному полю, то при виконанні умови

$$h\nu = \Delta E = g\beta B$$

реалізуються резонансні переходи між двома рівнями, при яких електрон змінює свій спіновий стан:

$$|m_s = +1/2\rangle \leftrightarrow |m_s = -1/2\rangle.$$

Вірогідності переходів з підвищенням або зі зниженням величини магнітного квантового числа m_s для кожного окремого спіну однакові, але оскільки в рівноважному стані на нижньому рівні число електронів більше у відповідності до розподілу Больцмана, то в середньому по ансамблю буде спостерігатися резонансне поглинання енергії електромагнітного поля внаслідок взаємодії власних магнітних моментів електронів з магнітною компонентою електромагнітного поля.

Принцип дії радіоспектрометра засновано на резонансному поглинанні парамагнітною речовиною енергії надвисокочастотного електромагнітного поля (НВЧ-поля) при одночасному впливі на досліджуваний зразок, постійним магнітним полем B у напрямку, який є перпендикулярним до магнітної складової НВЧ-поля.

При дослідженні спектрів магнітного резонансу в спектрометрах ЕПР зазвичай змінюється магнітне поле B при постійній частоті спектрометра. Для поліпшення відношення сигнал/шум застосовують синусоїдальну модуляцію зовнішнього постійного поля з невеликою амплітудою і частотою до декількох сотень кГц. При цьому сигнал реєструється як залежність поглинання НВЧ-потужності від напруженості магнітного поля (рис. 1).

Основні характеристики спектрів ЕПР. У більшості спектрометрів лінії ЕПР реєструються як перша похідна сигналів поглинання НВЧ-випромінювання. Основними параметрами спектрів ЕПР є форма, амплітуда, ширина, інтенсивність резонансної лінії, g -фактор, константи тонкої та надтонкої структури тощо.

Лінія ЕПР – характеризує ймовірність процесу резонансного поглинання електромагнітного випромінювання парамагнітними центрами та його частотну залежність.

Форма лінії – характеризує закон розподілу за частотою ймовірності резонансних переходів; вона має гауссову форму для зразків, у яких основним релаксаційним процесом є спін-решіткова. Наявність обмінних спін-спінових взаємодій призводить до лоренцевої форми лінії. У загальному випадку форма лінії описується змішаним законом. На рис. 1 показано форми ліній.

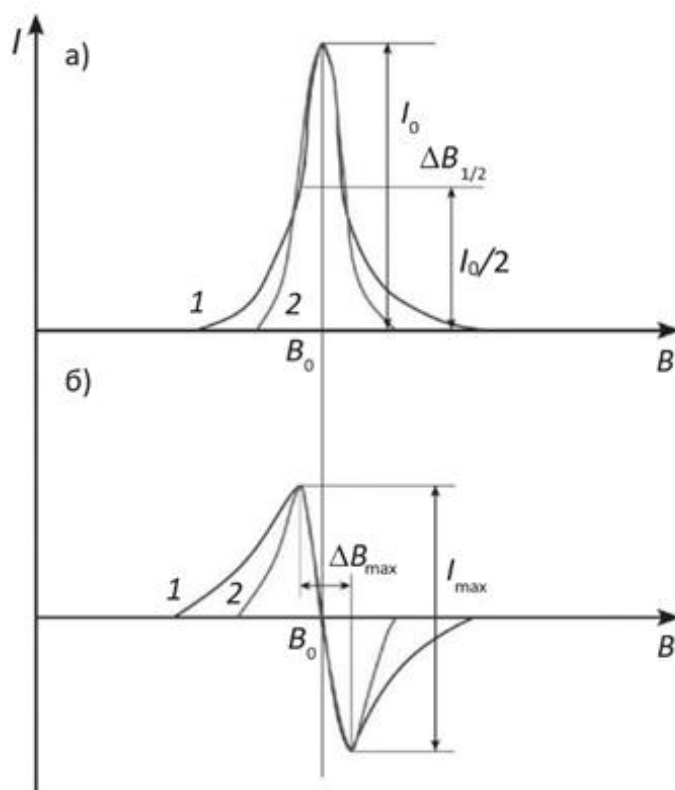


Рис.1. Лінія ЕПР-поглинання (а) та її перша похідна (б):
1 – гауссова форма; 2 – лоренцева форма

Основними параметрами спектра ЕПР є:

Ширина лінії ($\Delta B_{\max}$) – відстань по осі індукції поля між екстремумами лінії.

Амплітуда лінії ($I_{\max}$) – відповідає за шкалою амплітуди сигналу відстані між екстремумами на похідній лінії поглинання.

Інтенсивність (I_0) – характеризує ймовірність поглинання НВЧ-випромінювання в точці максимуму на кривій поглинання, що обчислюється при інтегруванні спектральної залежності.

Інтегральна інтенсивність – площа під кривою поглинання, яка пропорційна кількості парамагнітних центрів у зразку, обчислюється шляхом подвійного інтегрування лінії спектра.

Положення лінії (величина B_0 у точці максимуму) – відповідає перетину контуру похідної dI/dB з нульовою лінією.

Слід зазначити, що історично при побудові теорії спектроскопії ЕПР-поля B (магнітна індукція) і H (напруженість магнітного поля) використовувалися як взаємозамінні, і більшість формул зазвичай записують в позначеннях напруженості магнітного поля H , хоча одиницями виміру поля є Гаусс (система СГС) або Тесла (система СІ), тобто одиниці індукції магнітного поля.

Амплітуда, інтенсивність, інтегральна інтенсивність спектральної лінії. При незмінній формі й ширині лінії в експериментальному спектрі ці параметри пропорційні кількості парамагнітних частинок. Але якщо форма сигналів відрізняється, то може мати місце інша ситуація, наприклад, коли широка лінія малої амплітуди після подвійного інтегрування дає значно більшу інтенсивність, ніж «сильна», але вузька. Це слід мати на увазі при аналізі спектрів ЕПР.

Ширина спектральної лінії. Ширину сигналу ЕПР визначає взаємодія магнітних моментів електрона з його оточенням. Теоретична мінімальна ширина лінії дається співвідношенням:

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g \beta} \cdot \frac{1}{T},$$

де T – час релаксації. Це одна з формул відомого співвідношення невизначеностей для енергії й часу. Час релаксації – це час, за який в ансамблі спінів електронів, які перебувають в магнітному полі, встановлюється рівноважний стан. У парамагнітній релаксації заведено виділяти процеси двох типів: спін-решіткової та спін-спінової релаксації.

Спін-решіткова, або поздовжня релаксація характеризується часом T_1 , який є характерним часом, за який в вміщеному в магнітне поле зразку встановлюється Больцманівський розподіл неспарених електронів за рівнями енергії, що та відрізняються проєкцією спіну на напрямок магнітного поля z . Цей рівноважний розподіл встановлюється внаслідок взаємодії магнітних моментів ансамблю неспарених електронів з «решіткою», тобто із середовищем, у якому ці неспарені електрони

перебувають. У результаті спин-решіткової релаксації здійснюється обмін енергією між ансамблем спинів і середовищем.

Спин-спінова, або поперечна релаксація характеризується часом T_2 й зумовлена взаємодіями магнітних моментів неспарених електронів, тобто обмін енергією здійснюється тільки всередині ансамблю спинів. Якщо внаслідок зовнішнього впливу в розглянутому зразку виникне магнітний момент, перпендикулярний напрямку постійного магнітного поля, то після припинення зовнішньої дії цей магнітний момент буде зникати з характерним часом T_2 .

Процес спин-спінової релаксації є пов'язаним з розподілом частот прецесії спинів відносно зовнішнього магнітного поля. Частота прецесії конкретного спину визначається повним магнітним полем в точці його перебування. Це поле складається з однакового для всіх спинів зовнішнього поля й додаткового поля, що виникає як результат взаємодії з іншими спінами. Оскільки останнє поле є випадковим, то випадковим виявляється і розкид локальних магнітних полів. Це призводить до розмивання ансамблю спинів у площині, яка є поперечною до напрямку зовнішнього поля, і до обернення середньої проєкції на будь-який напрямок у ній на нуль.

У теорії ЕПР показано, що

$$\Delta H \geq \frac{h}{2\pi g\beta} \cdot \frac{2T_1 + T_2}{2T_1 T_2}.$$

Вільні радикали в розчинах зазвичай мають $T_1 \gg T_2$. Тому ширина лінії буде залежати в основному від часу T_2 .

Розширення сигналу ЕПР, що залежить від часу спин-решіткової і спин-спінової релаксації або визначається такими факторами, як не повністю усереднені диполь-дипольна взаємодія і анізотропія g-фактора, – не всі механізми, що впливають на ширину лінії. В силу співвідношення невизначеностей будь-який процес, що призводить до скорочення часу життя радикала у визначеному спіновому стані буде призводити до скорочення часу життя радикала. Таким процесом може бути спіновий обмін при зіткненні двох радикалів у розчині: хоча загальний стан двох спинів не змінюється, існує ненульова ймовірність обміну радикалами своїми станами. Оскільки два радикали, що зіштовхуються, мають випадкові відносні стани, це призведе до переведення спину у випадковий стан, тобто до скорочення часу його життя в певному стані.

Форма ліній спектра. Функція, що описує сигнал ЕПР, називається функцією форми лінії. У загальному випадку форми ліній можуть бути дуже різноманітними, проте важливу роль відіграють два граничні випадки. У розбавлених розчинах, коли можна нехтувати взаємодією між

парамагнітними частинками, крива поглинання описується функцією Лоренца.

$$f_L(H) = f_{L0} \left(1 + \frac{(H - H_0)^2}{\Delta H_{1/2}^2} \right)^{-1},$$

де f_{L0} – максимум поглинання,

H_0 – резонансне значення статичного магнітного поля,

$\Delta H_{1/2}^2$ – ширина лінії на половині висоти.

У разі статистичного розподілу локальних полів у заморожених розчинах або при наявності в самому радикалі великої кількості магнітних ядер можуть спостерігатися лінії, які описуються формулою Гаусса

$$f_G(H) = f_{G0} \cdot \exp \left(-\frac{(H - H_0)^2}{\Delta H_{1/2}^2} \right),$$

де використовуються позначення, аналогічні випадку функції Лоренца.

Лоренцеву і гауссову форми ліній часто також називають «однорідним» і «неоднорідним» контуром, а розширення ліній, відповідно, «однорідним» і «неоднорідним» розширенням. Спіновий обмін призводить до додаткового однорідного розширення лінії.

Фактор спектроскопічного розщеплення (g -фактор). Величина g -фактора сигналу ЕПР визначає величину магнітного поля, при якому буде спостерігатися сигнал ЕПР, оскільки з умови резонансу при $\nu = \text{const}$:

$$g \cdot H = \nu (h/\beta) = \text{const}.$$

Величину H не можна вважати характеристикою парамагнітного центру, тому що при зміні частоти ν резонанс буде вже при інших значеннях H . Величина g -фактора не змінюється при зміні частоти і магнітного поля. Тому g -фактор є індивідуальною властивістю парамагнітної речовини, яка характеризує кут, під яким розщеплюються енергетичні рівні при збільшенні магнітного поля, і для різних речовин він різний. З іншого боку, g -фактор залежить від структури атома, властивостей його ядра та його хімічного оточення, що дозволяє досліджувати будову речовини. У теорії ЕПР показано, що g -фактор характеризує внесок орбітального й спінового моментів в сумарний магнітний момент парамагнітного центру.

Особливості ЕПР-вимірювань. Резонансне поглинання можна спостерігати при зміні частоти НВЧ-поля та постійному значенні магнітного поля або при зміні величини магнітного поля та постійній частоті НВЧ-поля. У радіоспектрометрах, як правило, використовується

другий варіант аналізу резонансного поглинання речовиною енергії НВЧ-поля. Цей метод зручний тим, що на початку кожної серії вимірювань виявляється необхідним узгоджувати резонатор лише на одній частоті. Крім того, потужність серійних НВЧ-генераторів не залишається постійною навіть у вузькому інтервалі частот. З іншого боку, частота генератора в цьому випадку може бути легко стабілізована.

Чутливість спектрометра визначається зміною НВЧ-потужності на вході приймальної системи спектрометра, що обумовлена резонансним поглинанням. Вона залежить від багатьох факторів. Одним з таких факторів є рівень НВЧ-потужності. Внаслідок насичення переходів між енергетичними рівнями парамагнітної речовини інтенсивність сигналу зменшується, при цьому форма сигналу ЕПР, як буде показано далі, суттєво змінюється. Для отримання найбільшої чутливості спектрометра і неспотвореної форми сигналу потрібно вибирати оптимальний рівень НВЧ-потужності.

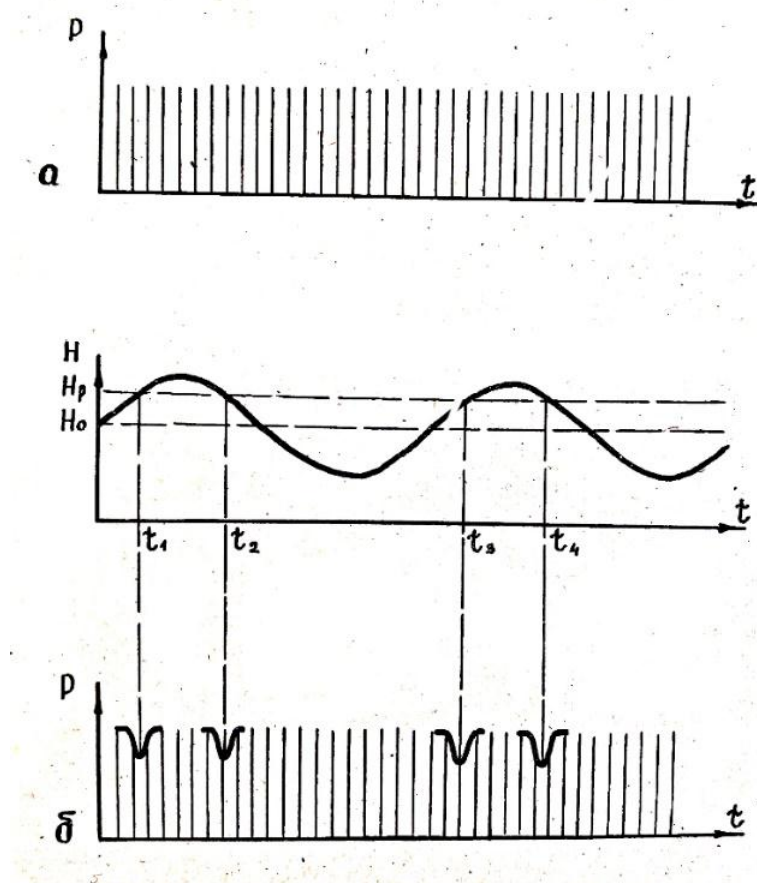


Рис. 2. Зміна рівня НВЧ-потужності P на вході НВЧ-детектора з часом t при НЧ модуляції (50 Гц) магнітного поля: при відсутності (а) і при наявності (б) сигналу ЕПР

Для реєстрації сигналу на осцилографі використовується низько-частотна (НЧ) модуляція магнітного поля. Швидкість зміни магнітного поля визначається шириною смуги пропускання детектуючої та підсилювальної системи. Коли відбувається поглинання, то модулюється вся лінія або лише її частина. При цьому на виході приймача спектрометра періодично з частотою НЧ модуляції на осцилограф подається сигнал. Для створення НЧ модуляції магнітного поля може бути застосована змінна мережева напруга $U=220$ В, $f_m=50$ Гц, яка подається через трансформатор на додаткові обмотки електромагніту спектрометра. Для отримання неспотвореної форми сигналу підсилювальна система повинна мати широку смугу пропускання. Якщо глибина модуляції більша за ширину лінії, то сигнал на виході детектора має форму лінії поглинання (рис. 2).

Для покращення відношення сигнал/шум використовується високо-частотна (ВЧ) модуляція магнітного поля. При цьому використовується метод синхронного детектування, в якому сигнал реєструється у вигляді похідної лінії поглинання. У цьому випадку для уникнення спотворень форми лінії необхідно, щоб глибина модуляції не перевищувала $1/10$ ширини ліній. На рис. 2 і рис. 3 показано сигнал ЕПР та залежність його амплітуди і ширини від амплітуди ВЧ модуляції.

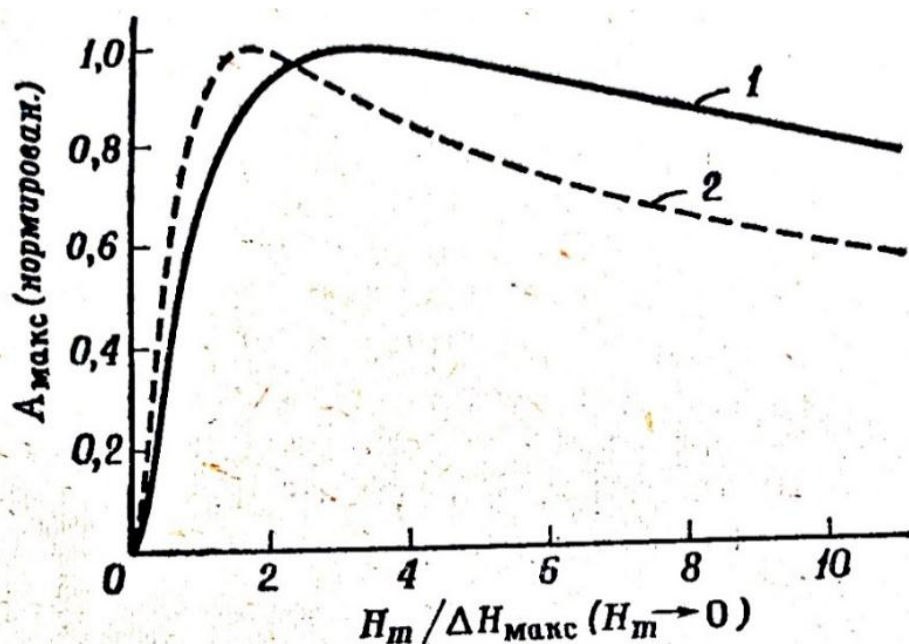


Рис. 3. Нормована амплітуда між точками максимального нахилу для першої похідної лоренцевої (1) і гауссової (2) ліній в залежності від амплітуди модуляції H_m

Вибір частоти модуляції тісно пов'язаний як з шумовими характеристиками приймача, так і з часом релаксації парамагнітних центрів, що досліджуються. Кристалічні детектори мають дуже великий коефіцієнт

шуму в діапазоні звукових частот, але він сильно падає зі збільшенням частоти. Тому бажано використовувати якомога більш високу частоту модуляції. При цьому мікрохвильова система стає нечутливою до мікрофонного ефекту.

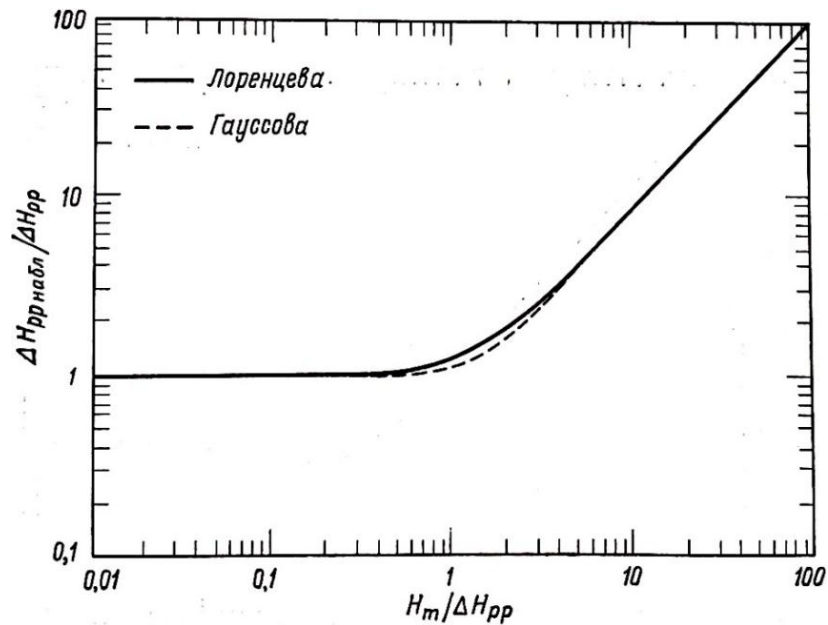


Рис. 4. Залежність розширення лінії внаслідок модуляції $\Delta H_{pp}^{розш.}/\Delta H_{pp}$ від нормованої амплітуди модуляції $H_m/\Delta H_{pp}$

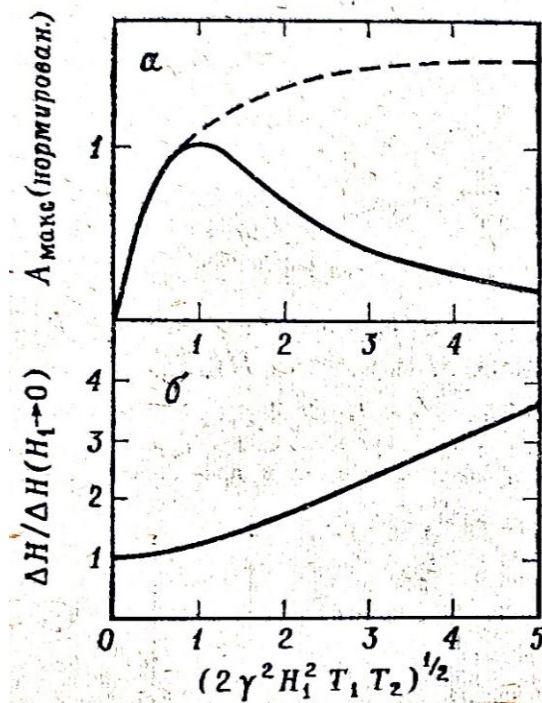


Рис. 5. а – Залежність нормованої амплітуди першої похідної від величини H_1^2 (пропорційної $\sqrt{P_0}$) для однорідно і неоднорідно (пунктирна крива) розширених ліній ЕПР; б – залежність нормованої ширини лінії (між точками максимального нахилу) від H_1 для однорідно розширеної лінії

Отже, для отримання неспотвореного сигналу до ВЧ модуляції висувають такі вимоги: 1) для отримання нерозширеної лінії частота ВЧ модуляції не повинна перевищувати $\sim 0,1$ найвужчої лінії спектра; 2) період модуляції має бути більшим за час релаксації ($T_m > T_{1,2}$) парамагнітних центрів, що досліджуються.

Рівень НВЧ-потужності також впливає на характеристики сигналу (рис. 5).

З наведених залежностей можна зробити такі висновки: 1) для отримання найбільшої інтенсивності сигналу при однорідному і неоднорідному розширенні лінії потрібно вибирати, відповідно, оптимальний і максимальний рівень НВЧ-потужності; 2) для дослідження форми або визначення ширини лінії необхідно проводити вимірювання при мінімально можливому рівні НВЧ-потужності.

Опис радіоспектрометра. У роботі використовується радіоспектрометр трьохсантиметрового діапазону з довжиною хвилі робочого резонатора $\lambda = 3,2$ см і високочастотною модуляцією магнітного поля частотою 910 кГц. Радіоспектрометр має чутливість порядку $5 \cdot 10^{-11}$ грам-моля за дифеніл-пікрилгідразилом (ДФПГ) і роздільну здатність близько 0,5 Е (Ерстед).

Блок-схему радіоспектрометра показана на рис. 6. Як джерело НВЧ-енергії використовується клістронний генератор. НВЧ-коливання клістронного генератора проходить по хвилеводу через відгалужувачі потужності для контролю потужності і частоти, феритовий вентиль, що пропускає енергію тільки в прямому напрямку, атенюатор, за допомогою якого здійснюється регулювання потужності, і узгоджувач, що узгоджує хвилеводний тракт з резонатором, що знаходиться в полі електромагніту.

У резонаторі, що налаштований на постійну частоту, міститься зразок, в якому відбувається поглинання НВЧ-енергії. Для спостереження спектральних ліній повільно змінюють магнітне поле поблизу значення H_0 з амплітудою, що перевищує ширину лінії поглинання. В момент резонансу відбувається поглинання НВЧ-енергії, яке фіксується НВЧ-детектором.

Сказане ілюструється рис. 2, на якому показані розгортка НЧ (50 Гц) магнітного поля та вид кривої НВЧ-потужності на НВЧ-детекторі за відсутності та за наявності зразка в резонаторі. На рисунку зображено зміну НВЧ-потужності на детекторі внаслідок поглинання зразком при певних значеннях магнітного поля H (у моменти часу t_1, t_2, t_3).

Абсолютне значення поглиненої зразком потужності часто дуже мале і незначно перевищує рівень шумів. Тому для збільшення відношення сигнал/шум у приладі використовують метод подвійної модуляції магнітного поля (перша модуляція – розгортка). Цей метод при виконанні

зазначених вище умов дозволяє отримати похідну кривої поглинання зразком НВЧ-енергії, тобто похідну резонансної лінії.

Метод подвійної модуляції полягає в наступному: магнітне поле, що повільно змінюється, модулюється високочастотним полем (ВЧ полем) з частотою 910 кГц і амплітудою в кілька разів меншою ширини лінії поглинання (рис. 7).

Це призводить до амплітудної модуляції кривої $P=P(t)$ із частотою, близькою до 910 кГц, причому глибина модуляції пропорційна похідній лінії поглинання. Отримана таким чином надвисокочастотна електромагнітна хвиля, модульована по амплітуді, надходить на НВЧ-детектор, а потім на вхід резонансного підсилювача сигналу ЕПР, за допомогою якого виділяється огинаюча складова НВЧ-сигналу з частотою 910 кГц.

Далі, пройшовши синхронний детектор із опорною частотою 910 кГц, сигнал надходить на індикатор.

У радіоспектрометрі може бути здійснено спостереження сигналу на екрані електронно-променевого індикатора та запис сигналу на діаграмі самописного потенціометра, який підключається через підсилювач постійного струму.

Для нормальної роботи радіоспектрометра необхідно, щоб частота клістронного генератора та робочого резонатора точно збігалися. Для усунення їхньої можливої неузгодженості використовується спеціальна схема автоматичного підстроювання частоти (АПЧ).

У цій схемі у якості еталона приймається частота робочого резонатора, тобто частота клістронного генератора підлаштовується по резонатору.

Підстроювання частоти здійснюється наступним чином. На відбивач клістрона подається додаткова напруга частоти 630 кГц від генератора ВЧ-тракту АПЧ.

У резонаторі, внаслідок зміни його добротності для сигналів із частотами, відмінними від його власної, відбувається амплітудна модуляція НВЧ-хвилі, причому амплітуда та фаза модульованого сигналу визначаються величиною та знаком розладу, тобто відмінністю частоти клістрона від частоти резонатора.

Отриманий сигнал використовується як вхідний у системі регулювання частоти. З НВЧ-детектора цей сигнал, попередньо посилений резонансним підсилювачем 630 кГц, надходить на фазовий детектор з опорною частотою 630 кГц. Напруга з фазового детектора в якості регулюючого подається на відбивач клістрона, причому фаза цієї напруги підібрана таким чином, щоб компенсувати відхід частоти клістрона від частоти резонатора.

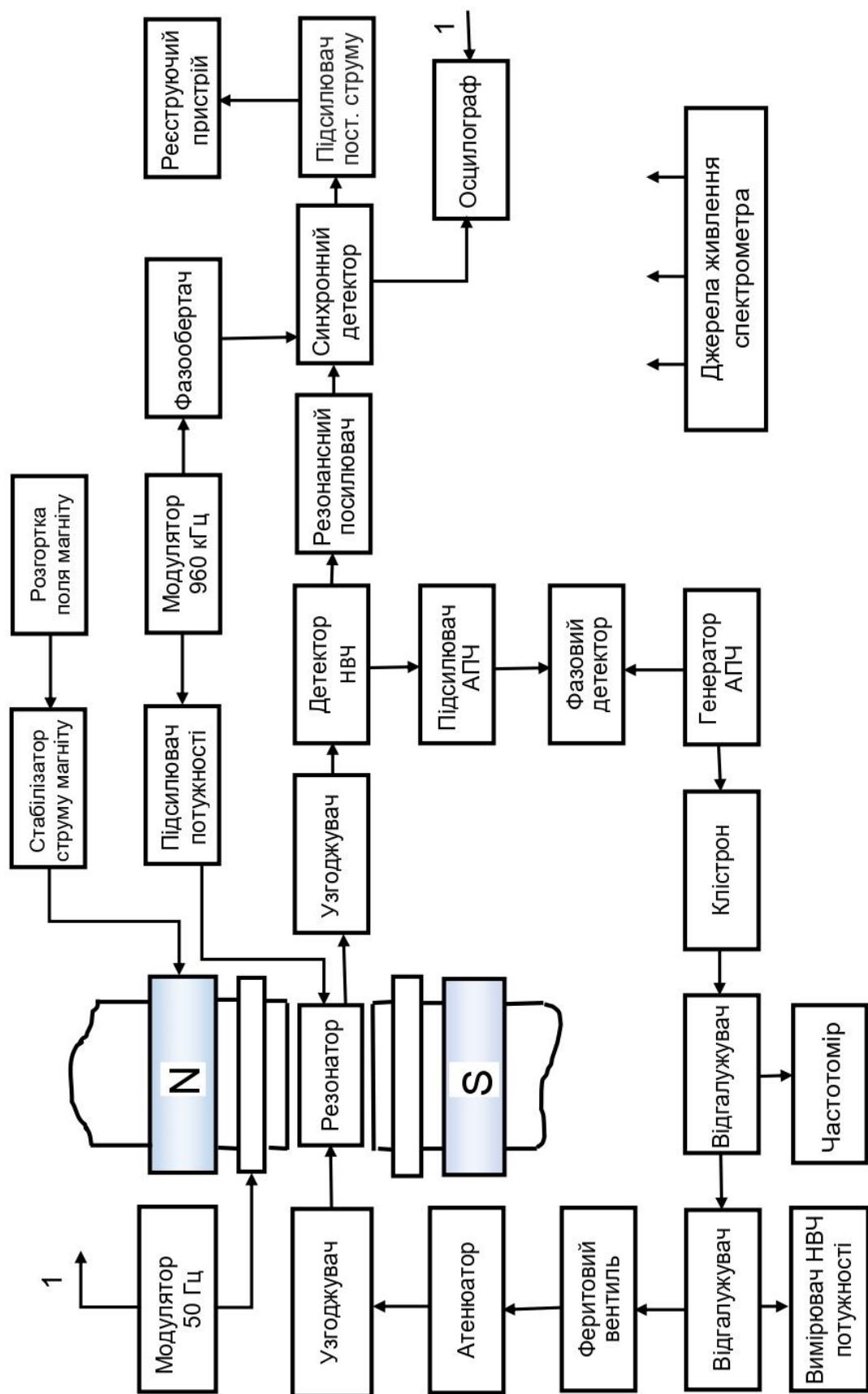


Рис. 6. Блок-схема радіоспектрометра електронного парамагнітного резонансу

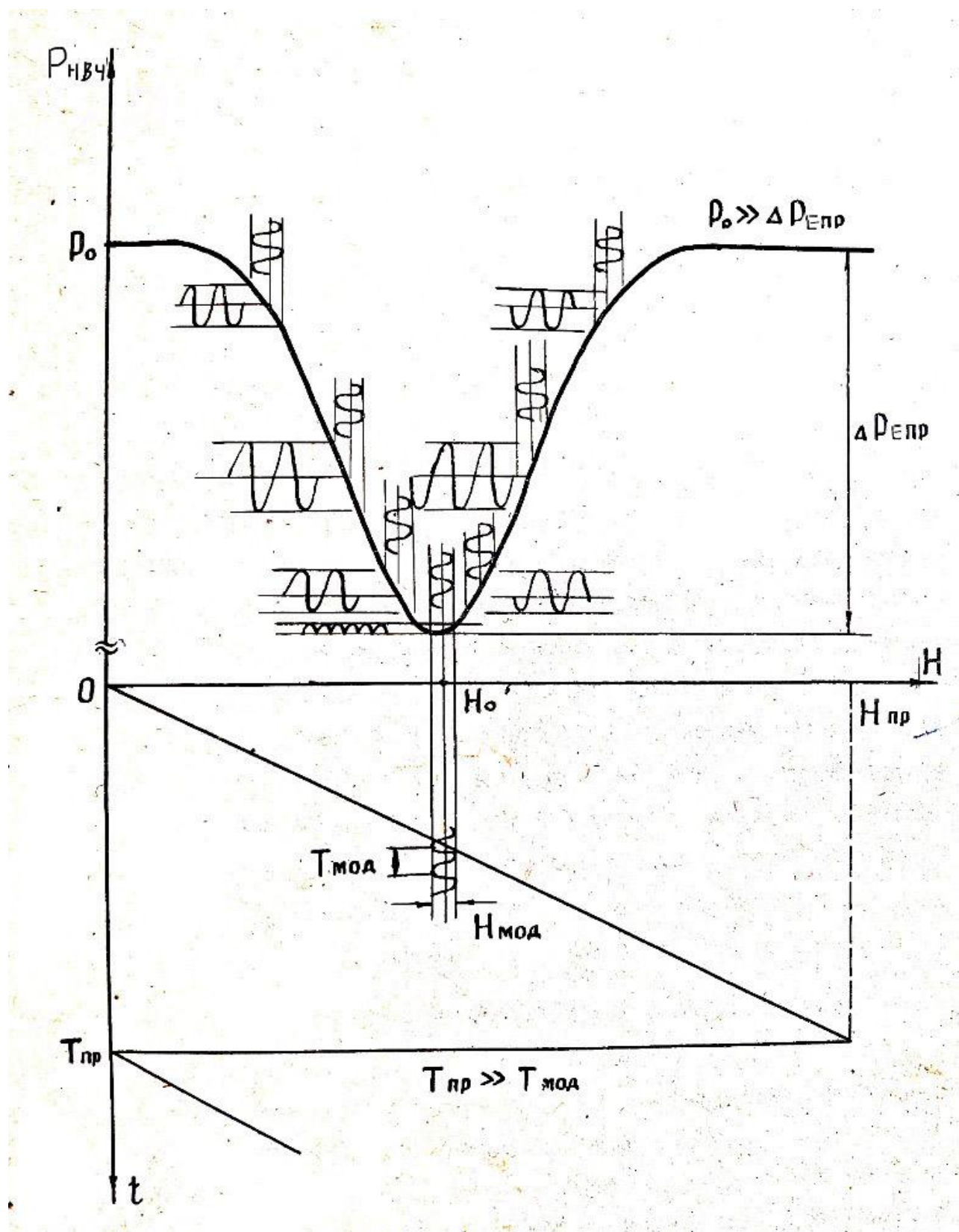


Рис. 7. Схема перетворення ВЧ-модуляції магнітного поля в амплітудну модуляцію НВЧ-потужності в робочому резонаторі при пилкоподібній розгортці статичного магнітного поля

Налаштування спектрометра

1. Ознайомитися з описом основних вузлів спектрометра: НВЧ генератора, генераторів НЧ та ВЧ-модуляції магнітного поля, системи АПЧ, системи управління джерела живлення магніту, підсилювачів, блоків живлення та осцилографа.

2. Увімкнути спектрометр і після 10-15-хвилинного прогріву встановити за допомогою атенюатора струм детектора 0,8.

3. Встановити максимальну амплітуду НЧ-модуляції магнітного поля, що відповідає положенню перемикача «5».

4. Синхронізувати розгортку осцилографа з частотою модуляції поля.

5. Увімкнути електроживлення магніту. Повільно збільшувати струм до появи на екрані осцилографа сигналу ЕПР.

Лабораторне завдання

1. Знайти сигнали ЕПР запропонованих викладачем зразків, що містять парамагнітні центри.

2. Визначити амплітуду НЧ модуляції магнітного поля при трьох значеннях змінного струму 50 Гц через обмотки котушки магніту. Для цього, збільшуючи та зменшуючи величину постійного струму через магніт (ручка «струм магніту»), зробити суміщення сигналів ЕПР на екрані осцилографа. В обох випадках записати значення струму і за допомогою градуовальної кривої електромагніту визначити амплітуду модуляції.

3. Зняти залежність амплітуди і ширини лінії від:

- а) рівня НВЧ-потужності;
- б) амплітуди НЧ-модуляції;
- с) амплітуди ВЧ-модуляції.

4. Виміряти амплітуду і ширину лінії ЕПР при оптимальних значеннях НВЧ-потужності, амплітуді НЧ і ВЧ-модуляції.

Методика та порядок виконання роботи

1. *Визначення амплітуди НЧ-модуляції магнітного поля.* При низькочастотній модуляції магнітного поля на екрані осцилографа спостерігається сигнал $U(t)$, що містить лінію ЕПР. Вигляд осцилограми істотно залежить від того, наскільки постійне магнітне поле B_0 відрізняється від резонансного значення $B_{рез}$. При $B_0 = B_{01} = B_{рез}$ сигнал ЕПР з'являється на екрані осцилографа в ті моменти часу, коли модуляційне поле (50 Гц) $B_m = B_{m0} \sin \omega_m t$ дорівнює нулю (рис. 8а), тобто через рівні проміжки часу двічі за період модуляції. Якщо зменшити величину постійного магнітного поля на B_m ($B_0 = B_{02} = B_{рез} - B_m$), то сигнал буде спостерігатися тільки один раз за період при $B_{рез} = B_{02} + B_m$ (рис. 8б).

Різниця двох значень статичного магнітного поля, що відповідають двом формам сигналу напруги U на екрані осцилографа (рис. 8а і рис. 8б), дорівнює амплітуді модуляційного НЧ магнітного поля: $B_m = B_{01} - B_{02}$. Значення статичного магнітного поля визначаються в мТл або Гс за показаннями стрілочного індикатора магнітного поля спектрометра і градуовальної кривої електромагніту.

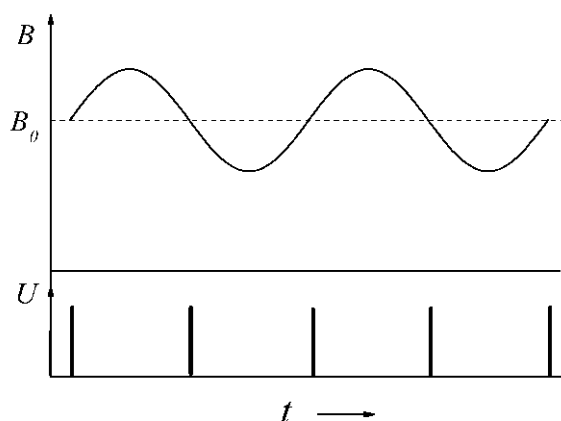
2. При вимірюванні характеристик спектральних ліній змінювання НВЧ потужності, амплітуди НЧ і ВЧ-модуляції проводити згідно з інструкцією з експлуатації радіоспектрометра.

3. Вимірювання ширини лінії ЕПР. Якщо ширина лінії значно менше амплітуди модуляційного низькочастотного поля $\Delta B \ll B_m$, то

$$B_m = B_{m0} \cdot \sin \omega_m t \approx B_{m0} \cdot \omega_m t.$$

Оскільки частота модуляційного магнітного поля відома ($\omega_m = 2\pi \cdot 50$), то ширину лінії можна легко визначити за осцилограмою сигналу при $B_0 = B_{рез}$.

а)



б)

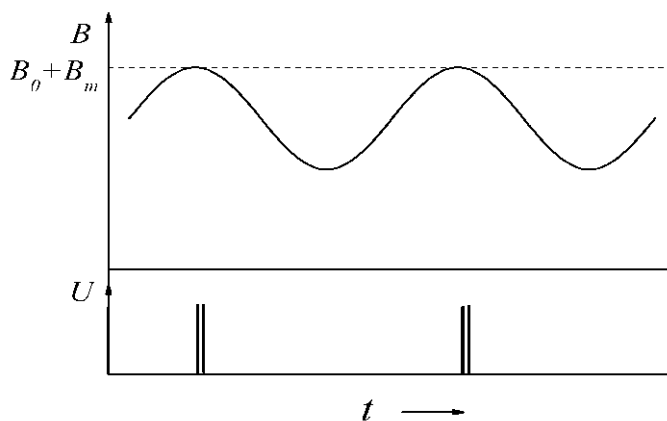


Рис. 8. Спрощена діаграма сигналу ЕПР на екрані осцилографа (U) при величині постійного магнітного поля $B_0 = B_{рез}$ (а) і при $B_0 = B_{рез} - B_m$ (б)

Контрольні питання

1. Пояснити фізичну природу явища електронного парамагнітного резонансу.
2. Які існують форми спектральних ліній та їхні параметри?
3. Принцип роботи спектрометра ЕПР.
4. Що таке g -фактор?
5. Від яких властивостей речовини залежить амплітуда і ширина лінії?
6. Назвіть умови отримання неспотвореної форми лінії при ЕПР-вимірюваннях.
7. Як можна за допомогою ЕПР-вимірювань визначити концентрацію спінів в речовині?

Література

1. Siegman A.E. Microwave solid-state masers. – New York, San Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company, 1964. – 608 p.
2. Wertz J.E., Bolton J.R. Electron spin resonance: elementary theory and practical applications. – N.Y., McGraw-Hill Book Company, 1972. – 497 p.
3. Посібник до лабораторних робіт по курсу «Квантова радіофізика» / укладачі: Мовчан С. П., Стьопін Л. Д., Комарь І. М., Ємець Б. Г., Ніколов О. Т. – Х. : ХДУ, 1972. – 115 с.
4. Зеленський С. Є., Охріменко Б. А. Лазерна спектроскопія : навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних університетів. – Київ, 2019. – 454 с.
5. Квантова електроніка : навч. посіб. / О. С. Кривець, О. О. Шматько, О. В. Ющенко. – Суми : Сумський державний університет, 2013. – 340 с.

Лабораторна робота № 2

ЕЛЕКТРОННИЙ ПАРАМАГНІТНИЙ РЕЗОНАНС У ДОСЛІДЖЕННІ ПАРАМАГНІТНИХ ЦЕНТРІВ БІОМОЛЕКУЛ ТА ЇХНЬОГО ОТОЧЕННЯ

Мета роботи

- Ознайомлення з методом електронного парамагнітного резонансу.
- Спостереження електронного парамагнітного резонансу та визначення g -фактора ряду парамагнітних зразків зі спіном $S = 1/2$.

Загальні відомості

Фізична природа електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
У магнітному полі відбувається розщеплення вироджених рівнів енергії атома на невироджені підрівні (ефект Зеемана). Вимушені переходи між зееманівськими підрівнями даного рівня енергії відбуваються під дією випромінювання, частота якого дорівнює частоті можливих переходів, тобто за наявності резонансу, і це явище називають магнітним резонансом. Частоти переходів між зееманівськими підрівнями лежать у радіочастотній області спектра та вивчаються радіоспектроскопічними методами.

Причиною зееманівського розщеплення рівнів енергії є, згідно з наочними уявленнями, те, що магнітні моменти можуть орієнтуватися різними способами по відношенню до магнітного поля.

Додаткова енергія в магнітному полі будь-якої атомної системи, що володіє магнітним моментом, залежить від орієнтації даного моменту по відношенню до поля, а саме від величини проекції цього моменту на напрям поля. Проекція μ_z магнітного моменту $\vec{\mu}$ пропорційна проекції J_z механічного моменту $\vec{J}$ і квантується разом з нею. У результаті кожному значенню проекції моменту кількості руху відповідає певне значення проекції магнітного моменту і своє значення додаткової енергії в магнітному полі. Відповідно до $2J + 1$ можливими значеннями $m_J = m = J, J - 1, \dots, -J$ проекції J_z механічного моменту $\vec{J}$ кратність виродження дорівнює $g_J = 2J + 1$ і визначає число підрівнів у магнітному полі. Квантове число m , що характеризує підрівні зееманівського розщеплення, отримало назву магнітного квантового числа.

Розглянемо докладніше розщеплення у постійному зовнішньому магнітному полі напруженості $\vec{H}$ рівня енергії атома, що має у відповідному стані електронний магнітний момент $\vec{\mu}$. Додаткова енергія атома, яка знаходиться у магнітному полі, дорівнює

$$\Delta E = -(\vec{\mu} \vec{H}) = -\mu H \cos(\vec{\mu} \vec{H}) = -\mu_z H . \quad (1)$$

Класична формула для додаткової енергії в магнітному полі переходить у квантово-механічну, якщо від класичного виразу (1) перейти до оператора

$$\hat{V} = -H \hat{\mu}_z$$

та розглядати $\hat{V}$ як збурення.

Додаткова енергія у першому порядку теорії збурень дорівнює середньому значенню оператора:

$$\Delta E_{\alpha J m} = \bar{V} = \langle \alpha J m | \hat{V} | \alpha J m \rangle = -H \langle \alpha J m | \hat{\mu}_z | \alpha J m \rangle = -H \bar{\mu}_z ,$$

взятому за функціями нульового наближення $|\alpha J m\rangle$. Позначення α включає характеристики стану, крім J і m . Середнє значення оператора проєкції магнітного моменту може бути подане у вигляді

$$\bar{\mu}_z = \langle \alpha J m | \hat{\mu}_z | \alpha J m \rangle = \gamma \hbar \langle \alpha J m | \hat{J}_z | \alpha J m \rangle ,$$

де γ – гіромагнітне відношення.

Враховуючи, що

$$J_z | \alpha J m \rangle = m | \alpha J m \rangle ,$$

$$m = m_J = J, J-1, \dots, -J$$

і, отже,

$$\langle \alpha J m | \hat{J}_z | \alpha J m \rangle = m ,$$

знаходимо

$$\bar{\mu}_z = \gamma \hbar m ,$$

звідки отримуємо

$$\Delta E = \Delta E_m = -\gamma \hbar H m .$$

Зазвичай ΔE прийнято виражати через коефіцієнт, що називається g -фактором. Для цього визначимо гіромагнітні співвідношення.

Для орбітального моменту електрона

$$\vec{M}_p^{orb} = \hbar \vec{l} ,$$

$$\gamma_l = \frac{\mu_l}{M_p^{orb}} = -\frac{e}{2m_e c} ,$$

де m_e – маса електрона.

Величина

$$\mu_B = -\gamma_l \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e c}$$

є одиницею виміру електронних магнітних моментів, яку називають магнетоном Бора.

Отже, орбітальний магнітний момент

$$\vec{\mu}_l = \gamma_l \hbar \vec{l} = -\mu_B \vec{l} .$$

Знак мінус пов'язаний з тим, що заряд електрона негативний.

Для спінового моменту електрона

$$\vec{M}_p^{спін} = \hbar \vec{s}$$

відношення

$$\gamma_s = \frac{\mu_s}{M_p^{спін}} = -\frac{e}{m_e c} = 2\gamma_l ,$$

тобто вдвічі більше, ніж для орбітального моменту, і, відповідно, спіновий магнітний момент дорівнює

$$\vec{\mu}_s = \gamma_s \hbar \vec{s} = -\frac{e\hbar}{m_e c} \vec{s} = -2\mu_B \vec{s} .$$

Зазначимо, що проєкція спінового магнітного моменту дорівнює

$$\mu_{sz} = -2\mu_B s_z = -2\mu_B m_s = \mp 2\mu_B \cdot \frac{1}{2} = \mp \mu_B .$$

Це еквівалентно тому, що електрон має магнітний момент, який дорівнює по абсолютній величині одному магнетону Бора. Відмінність у два рази γ_l та γ_s , яка вперше встановлена дослідним шляхом, обґрунтовується релятивістською квантовою механікою.

Повернемося до зееманівського розщеплення рівня енергії атома в магнітному полі $\vec{H}$.

$$\Delta E = -\gamma \hbar H m .$$

Для суто орбітального моменту $\gamma = \gamma_l$ воно дорівнює

$$\Delta E_m = -\gamma_l \hbar H m = \frac{e\hbar}{2m_e c} H m = \mu_B H m .$$

Підрівні з послідовними значеннями розташовані на відстанях $\mu_B H$. Подібно до того, як магнетон Бора представляє природну одиницю для вимірювання електронних магнітних моментів, величина $\mu_B H$ представляє природну одиницю для виміру розщеплення рівнів енергії атомів у магнітному полі. Вона дає величину розщеплення для суто орбітального моменту та її часто називають величиною нормального розщеплення.

Для чисто спінового моменту ми отримуємо

$$\Delta E_m = -\gamma_1 \hbar H m = \frac{e \hbar}{m_e c} H m = 2 \mu_B H m .$$

Для довільного електронного моменту атома ми маємо

$$\Delta E_m = -\frac{\gamma}{\gamma_1} \gamma_1 \hbar H m = \frac{\gamma}{\gamma_1} \mu_B H m .$$

Вводячи множник

$$g_\Lambda = \frac{\gamma}{\gamma_1} ,$$

можна записати

$$\Delta E_m = g_\Lambda \mu_B H m .$$

Множник g_Λ називається фактором Ланде. Він визначає відношення величини розщеплення $g_\Lambda \mu_B H$ для довільного електронного магнітного моменту до величини нормального розщеплення $\mu_B H$. Фактор Ланде вводиться тут для вільного атома. Якщо ж ми розглядатимемо довільну систему в конденсованому стані речовини, то величина розщеплення вже не буде регулюватися таким простим параметром, як фактор Ланде. У цьому випадку вводиться фактор спектроскопічного розщеплення (g -фактор), що залежить від багатьох квантових ефектів. І в такому загальному випадку зєсманівська енергія дорівнює

$$\Delta E = g \mu_B H .$$

Для того, щоб відбулося поглинання енергії, необхідно, щоб величина кванта радіочастотної енергії дорівнювала відстані між зєсманівськими рівнями (закон збереження енергії)

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B H .$$

Це умова здійснення магнітного резонансу.

Величина g -фактора є однією з найважливіших характеристик речовини. Якщо магнітний момент електронної оболонки має суто спінове

походження (орбітальний момент повністю пригнічений), то g -фактор повинен дорівнювати фактору електрона, тобто 2,0023 (0,023 обумовлено врахуванням релятивістських поправок). Таким чином, будь-яке відхилення g -фактора від $g=2,0023$ вказує на неповністю скомпенсований орбітальний магнетизм. Величина g -фактора може змінюватись у відносно широких межах.

Втрати у магнітній системі. Вище ми розглядали магнітні частинки, які не взаємодіють одна з одною і з навколишнім середовищем (решіткою). Перейдемо тепер до реального магнетика. Поведінка парамагнетика в магнітному полі істотно залежить від цих взаємодій. Ці взаємодії призводять до встановлення термодинамічної рівноваги.

Рівновага встановлюється як усередині спін-системи магнітних моментів усіх парамагнітних частинок (спін-спінова взаємодія), так і за рахунок обміну енергією між спін-системою та «решіткою» (спін-решіткова взаємодія). Спін-решітковою взаємодією називається будь-який процес, при якому спіни передають надлишок своєї енергії молекулам «решітки» замість того, щоб розподілити її між іншими спінами, як це відбувається при спін-спіновій взаємодії.

Швидкість встановлення рівноваги спін-системи з решіткою характеризується часом спін-решіткової релаксації, а швидкість встановлення рівноваги всередині спін-системи – часом спін-спінової релаксації.

Ці взаємодії призводять до встановлення рівноваги, причому, згідно із законами розподілу класичної статистики, число частинок з енергією E або заселеність даного енергетичного рівня у магнітному полі $\vec{H}_0$ визначається больцманівським множником $\exp(-E/kT)$. Оскільки на нижньому енергетичному рівні, який відповідає мінімальній енергії, знаходиться найбільша кількість частинок, то кількість актів поглинання перевищить кількість актів випромінювання, що пов'язані з переходами з верхніх рівнів. В результаті речовина поглинати енергію радіочастотного поля. Таким чином, у парамагнетику відбуваються два протилежні процеси: радіочастотне поле $\vec{H}_1$ прагне зрівняти число частинок на верхньому і нижньому рівні, а внутрішні взаємодії, при яких енергія переходить у тепло, а не випромінюється, перешкоджають цьому. В результаті встановлюється стаціонарний стан: заселеності рівнів перестають змінюватися, радіочастотна енергія поступово поглинається парамагнетиком. При дуже великій напруженості поля $\vec{H}_1$ заселеності верхніх і нижніх рівнів можуть зрівнятися. Після цього збільшення енергії, що поглинається, зі зростанням потужності радіочастотного поля припиниться внаслідок насичення.

Реальний парамагнетик із слабо взаємодіючими спінами досить точно описується рівняннями Блоха

$$\begin{aligned}
\dot{M}_x &= \gamma[\vec{H}_1 \vec{M}]_x - \frac{M_x}{T_2}, \\
\dot{M}_y &= \gamma[\vec{H}_1 \vec{M}]_y - \frac{M_y}{T_2}, \\
\dot{M}_z &= \gamma[\vec{H}_1 \vec{M}]_z - \frac{M_0 - M_z}{T_2},
\end{aligned} \tag{2}$$

де $\vec{M}$ – вектор намагніченості,

$$M_0 = \chi_0 H_0,$$

χ_0 – статична магнітна сприйнятливість.

Точки над M_x, M_y, M_z означають диференціювання за часом.

T_1 і T_2 – відповідно, спин-решітковий і спин-спіновий часи релаксації (2).

Рівняння Блоха були складені для опису релаксації після впливу якогось фактора, що збурює, за наявності тільки поля $\vec{H}_0$. Однак ними можна користуватися і в тому випадку, коли є змінне поле $H_1 \ll H_0$. З урахуванням $\vec{H}_1$ рівняння Блоха набувають вигляду

$$\begin{aligned}
\dot{M}_x &= \gamma(M_y H_0 + M_z H_1 \sin \omega t) - \frac{M_x}{T_2}, \\
\dot{M}_y &= \gamma(M_z H_1 \cos \omega t - M_x H_0) - \frac{M_y}{T_2}, \\
\dot{M}_z &= \gamma(-M_x H_1 \sin \omega t - M_y H_1 \cos \omega t) - \frac{M_0 - M_z}{T_2}.
\end{aligned}$$

Стаціонарне розв'язання цієї системи рівнянь має вигляд:

$$\begin{aligned}
M_x &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(2H_1 \cos \omega t)(\omega_0 - \omega)T_2 + 2H_1 \sin \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\
M_y &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{2H_1 \cos \omega t - (2H_1 \sin \omega t)(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}, \\
M_z &= \chi_0 H_0 \frac{(\omega_0 - \omega)T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}.
\end{aligned}$$

Введемо позначення

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}. \tag{3}$$

Тоді

$$\begin{aligned}M_x &= \chi' 2H_1 \cos \omega t + \chi'' 2H_1 \sin \omega t, \\M_y &= -\chi' 2H_1 \sin \omega t + \chi'' 2H_1 \cos \omega t.\end{aligned}\quad (4)$$

Порівняємо (4) з компонентами обертового поля:

$$\begin{aligned}H_x &= H_1 \cos \omega t, \\H_y &= H_1 \sin \omega t.\end{aligned}$$

Видно, що χ' визначає амплітуду синфазної з полем H_1 компоненти намагніченості, а χ'' – квадратурної, причому запізнювальної, тобто χ' та χ'' є компонентами динамічної сприйнятливості $\chi = \chi' - \chi''$. Величина χ'' характеризує втрати електромагнітної енергії у речовині, а χ' – дисперсію. Спостереження ЕПР може проводитися як за сигналом дисперсії, так і сигналом поглинання.

Сигнал поглинання досягає максимального значення при резонансі, коли $\omega = \omega_0$. Напівширина сигналу на піввисоті, як це впливає з виразу для χ'' , дорівнює

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2} (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}. \quad (5)$$

Зі співвідношень (3) і (5) видно, що зі зростанням амплітуди змінного магнітного поля сигнал поширюється та зменшується по амплітуді. Щоб виключити ефект насичення, необхідно виконати умову

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1. \quad (6)$$

При виконанні умови по ширині лінії (6) можна визначити час релаксації T_2 .

Резонансне поглинання у вугіллі. Поглинання у вугіллі обумовлено наявністю вільних радикалів. Вільні радикали є сполуками з ненасиченим зв'язком, у них принаймні один електрон має некомпенсований spin. На таких електронах спостерігається ЕПР.

Цікавою особливістю ЕПР деяких вільних радикалів є залежність ширини та інтенсивності лінії поглинання від присутності парамагнітних газів на їхній поверхні. Помічено, що при поміщенні порошку дифенілпікрилгідрозилу (ДФПГ) в атмосферу кисню резонансна лінія поширюється і її інтенсивність падає. Так само поводить ся і вугілля.

Вугілля – це не чистий карбон. Найбільш тверде вугілля – антрацит – може містити від 85 до 95 % карбону. У макроструктурі вугілля існують як

аморфні, так і кристалічні утворення – мікрокристали графіту з різним ступенем неупорядкованості. В макромолекулах деяких форм вугілля містяться атоми карбону різних станів гібридизації валентних електронів – sp^3 , sp^2 , sp . Остов атомно-молекулярної будови утворюється з кристалічних і неупорядкованих фрагментів структур з різними типами карбонових зв'язків, які поєднуються в просторово-полімерні структури. Вони складаються в основному з атомів карбону, організованих у конденсовані ароматичні фрагменти з тригональним типом гібридизації, які пов'язані в просторово-полімерну структуру карбоновими фрагментами діагональної (ланцюгової), тригональної (плоскої) і тетраедричної (каркасної) будови, утворюючи змішаний атомно – атомно-молекулярний тип остова. На рис. 1 представлено будову остова вугілля змішаного типу.

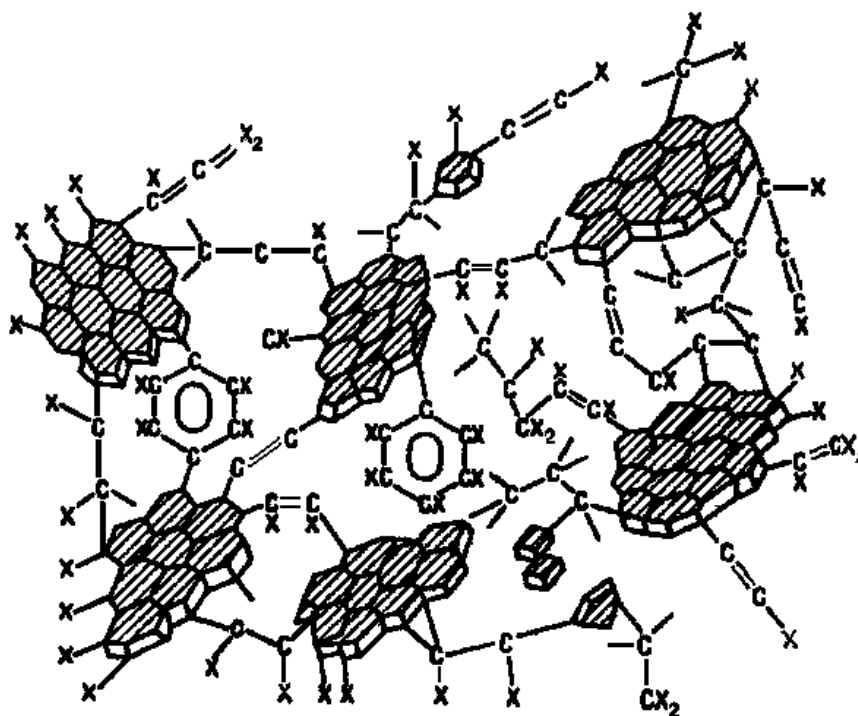
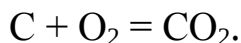


Рис. 1. Будова остова вугілля змішаного типу

Загальною властивістю для вугілля є зростання інтенсивності резонансної лінії ЕПР зі збільшенням відсоткового вмісту вуглецю. Цікаво відзначити, що крива залежності концентрації вільних радикалів від температури відпалу (карбонізації) має аналогічний характер: досягає максимуму при температурі 550°C , потім різко падає. Максимум пояснюється тим, що за цієї температури виділяється велика кількість водню і залишається багато ненасичених зв'язків. При подальшому зростанні температури утворюються області зі структурою графіту (зв'язки насичуються), і тому кількість вільних радикалів зменшується.

Карбон є найважливішим компонентом вугілля. Він визначає його калорійність, здатність вугілля до коксоутворення. Вміст вуглецю у вугіллі в основному визначає енергетичну цінність вугілля, оскільки основною реакцією горіння палива є



Вміст вуглецю визначає також електричні та магнітні властивості вугілля. Антрацит, кам'яне та буре вугілля містять, відповідно, 95 %, 85,0 % та 69,0 % карбону. Відсотковий вміст вуглецю пов'язаний з геологічним віком вугілля: чим «старіше» вугілля, тим більше в ньому міститься карбону. Найстарішим є антрацит, потім йде пісне, піснувато-спікливе, коксівне, жирне, газове, довгополуменеве вугілля, які відносяться до кам'яного виду. Інтенсивність лінії ЕПР максимальна в антрациті, а мінімальна в довгополуменовому, тобто сигнал ЕПР зменшується зі зменшенням геологічного віку вугілля.

Налаштування спектрометра

1. Ознайомитися з описом основних вузлів спектрометра: НВЧ генератора, системи АПЧ, системою управління джерела живлення магніту, генераторів НЧ та ВЧ-модуляції магнітного поля, підсилювачів, блоків живлення та осцилографа.
2. Увімкнути спектрометр і після 10–15-хвилинного прогріву встановити за допомогою атенюатора струм детектора 0,8.
3. Встановити максимальну амплітуду НЧ-модуляції магнітного поля, що відповідає положенню перемикача «5».
4. Синхронізувати розгортку осцилографа з частотою модуляції поля.
5. Увімкнути електроживлення магніту. Повільно збільшувати струм до появи на екрані осцилографа сигналу ЕПР.

Лабораторне завдання

1. Отримати на екрані осцилографа та сфотографувати (або намалювати) криві поглинання парамагнітних зразків, запропонованих викладачем.
2. Визначити g -фактор іона міді Cu^{2+} у зразку $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
3. Виміряти амплітуду низькочастотної модуляції магнітного поля та визначити масштаб розгортки осцилографа по горизонталі в одиницях магнітного поля.
4. Виміряти ширину лінії поглинання ΔH в одиницях поля.
5. По ширині лінії поглинання визначити час спін-спінової релаксації T_2 .

Контрольні питання

1. Що таке спин-системи та решітки?
2. Що таке g -фактор?
3. Чи відрізняється g -фактор від фактора Ланде?
4. Які чинники впливають на ширину лінії поглинання ЕПР?
5. Що таке насичення?
6. Чому інтенсивність поглинання у вугіллі залежить від розмірів частинок та геологічного віку вугілля?
7. Намалювати залежність χ' і χ'' від частоти.

Література

1. Sigmen A. E. Microwave solid-state masers. – McGraw-Hill, 1964. – 583 p.
2. Pake G. E. Paramagnetic resonance: an introductory monograph., W. A. Benjamin, New York, 1962. – 205 p.
3. Основи технічного аналізу вугілля : навч. посіб. / О. Ю. Світкіна, О. Б. Нетяга, Г. В. Тарасова, С. М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. Гірн. ун-т. – Д. : НГУ, 2016. – 109 с.
4. Посібник до лабораторних робіт по курсу «Квантова радіофізика» / укладачі: Мовчан С. П., Стьопін Л. Д., Комарь І. М., Ємець Б. Г., Ніколов О. Т. – Х. : ХДУ, 1972. – 115 с.
5. Зеленський С. Є., Охріменко Б. А. Лазерна спектроскопія : навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних університетів. – Київ, 2019. – 454 с.
6. Квантова електроніка : навч. посіб. / О. С. Кривець, О. О. Шматько, О. В. Ющенко. – Суми : Сумський державний університет, 2013. – 340 с.

Лабораторна робота № 3

КУТОВА ЗАЛЕЖНІСТЬ СПЕКТРІВ ЕПР

Мета роботи

- Спостереження кутової залежності спектрів ЕПР в рубіні.
- Обчислення констант спінового гамільтоніана.

Загальні відомості

Явище і природа спектрів ЕПР у кристалах. Явища електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) полягають у резонансному поглинанні енергії радіочастотного поля системою парамагнітних частинок, що знаходяться у зовнішньому статичному магнітному полі H .

Поглинання обумовлено переходами між рівнями, утвореними в результаті взаємодії магнітного моменту атомів, молекул або іонів з полем H . Магнітний момент атомів та молекул у загальному випадку обумовлений як орбітальним рухом електронів, так і їх спіном.

Найбільш повно ЕПР вивчений у іонних монокристалів. Якщо в іона електронна оболонка повністю не заповнена і він має неспарені електрони, то в кристалі, що містить такі іони, може спостерігатися сигнал ЕПР, який залежить від орієнтації спінів і сумарної величини проєкції орбітального моменту неспарених електронів щодо напрямку магнітного поля H_0 . Для вільної парамагнітної частинки ця енергія дорівнює:

$$E = g\mu_B M,$$

де g – фактор Ланде; μ_0 – магнетон Бора; M – магнітне квантове число, яке може приймати $2J + 1$ значення від $-J$ до $+J$.

При магнітному дипольному поглинанні чи випромінюванні магнітне квантове число M змінюється на ± 1 .

У твердому тілі парамагнітний іон взаємодіє з навколишнім середовищем. Основними взаємодіями є такі:

- а) взаємодії між магнітними диполями (іонами);
- б) взаємодії між парамагнітними іонами та діамагнітними сусідами (лігандами).

У типових кристалах (що містять елементи перехідної групи), які використовуються у квантовій електроніці, відстані між сусідніми магнітними атомами мають величину порядку $5 \div 10 \text{ \AA}$. За такої відстані на кожен парамагнітний іон будуть діяти магнітні поля, що створюються сусідніми магнітними атомами в місці його розташування. Поле, що

створюється сусідніми магнітними атомами на місці розташування деякого атома, зазвичай має величину близько 100 Гс. Це поле флуктуватиме в часі, внаслідок теплових коливань сусідніх магнітних атомів і переходів їх з одного енергетичного рівня на інший. В результаті на кожен атом діє в сумі зовнішнє магнітне поле і поле, що випадково флуктує, величина якого може досягати 100 Гс. Отже, наявність сусідніх іонів призводить до розмиття, тобто розширення зееманівських рівнів.

Щоб зменшити це небажане розширення лінії та інші явища, що викликаються спін-спіновим зв'язком, необхідно збільшити відстані між магнітними атомами, послабивши таким чином спін-спінову взаємодію. Зазвичай це здійснюється шляхом «розведення» кристала діамагнітною ізоморфною сіллю. При цьому для отримання кристалів потрібної солі магнітні іони додаються в невеликій кількості до речовини з немагнітними іонами, що мають ту саму валентність і приблизно той же розмір, що і магнітні іони. Наприклад, рубін, який зазвичай використовується для мазерів, виготовляється з суміші 99,9 % немагнітного оксиду Al_2O_3 і тільки 0,1 % оксиду хрому Cr_2O_3 , причому магнітним іоном є іон хрому Cr^{+3} . Обидві речовини ретельно змішуються в порошок, а потім кристалізуються так, що рубін являє собою однорідний кристал, в якому один з тисячі іонів Al^{+3} заміщений Cr^{+3} .

Взаємодія між парамагнітним іоном і діамагнітними лігандами суттєво впливає на енергетичні рівні іонів у кристалах. Ліганди складаються із заряджених іонів або полярних молекул, що створюють сильні внутрішні електричні поля. З добрим наближенням ці поля вважатимуться статистичними. Картина аналогічна тій, що спостерігається у разі ефекту Штарку в атомній спектроскопії. Відмінність полягає в тому, що в цьому випадку ми маємо справу з дуже сильними внутрішніми електричними полями, які не піддаються контролю експериментатора. Симетрія внутрішніх кристалічних полів дуже складна: вона залежить від локального розташування найближчих сусідів і може не збігатися із симетрією всього кристала загалом.

Внутрішньокристалічні поля сильно впливають на енергетичні рівні іона, насамперед вони розщеплюють рівні основного стану на кілька компонентів. Число цих компонентів і величина розщеплення залежить від симетрії поля та її величини. У разі іона, що містить непарне число неспарених електронів, внутрішньокристалічне поле не може повністю зняти виродження; нижній енергетичний рівень принаймні двічі вироджений по спіну (теорема Крамерса).

Як приклад на рис. 1 зображена діаграма енергетичних рівнів іона Cr^{+3} . Він має електронну конфігурацію $3d^3$, якій відповідає основний рівень $^4F_{3/2}$ ($S = 3/2$; $L = 3$; $J = 3/2$). У кубічному полі октаедричної симетрії семиразове

орбітальне виродження знімається і рівень розщеплюється на синглет і два триплети. Якщо одночасно з кубічним полем є слабе аксіальне поле, то чотириразове спінове виродження знімається і з'являються два крамерсові дублети. У зовнішньому магнітному полі, паралельному головній осі симетрії (осі Z), крамерсові дублети розщеплюються (рис. 1) і рівні зі збільшенням поля лінійно розходяться. Експериментально зручніше підтримувати робочу частоту постійної та змінювати величину магнітного поля. На рис. 1 видно три лінії поглинання переходів типу $\Delta M = \pm 1$. Це розщеплення називається тонкою структурою спектра ЕПР. Відстань між двома крайніми лініями у спектрі є функцією початкового розщеплення.

Вільний іон Cr^{+3} має $2J + I = 4$ зєсманівські рівні; відповідно стільки ж рівнів має іон у решітці рубіну. Проте внаслідок того, що орбітальна складова магнітного моменту практично «заморожена» внутрішнім кристалічним полем, скоріше чотирьом дорівнює величина $2S + 1$, а не $2J + 1$. Це добре ілюструється тим фактом, що у ґратах величина g близька до 2, тоді як значення фактора Ланде для вільного іона дорівнюватиме 0,4.

Аналогічна ситуація відбувається і в іншому випадку, що розглядається нижче. На рис. 1 показана діаграма рівнів для іона міді Cu^{+2} , що знаходиться в кристалічному полі кубічної (октаедричної) та аксіальної симетрії. Іон Cu^{+2} має електронну конфігурацію $3d^9$, якій відповідає основний рівень 2D ($S = 1/2$, $L = 2$). У кубічному полі терм 2D розщеплюється на орбітальний триплет та дублет. Під дією аксіальної компоненти внутрішнього кристалічного поля відбувається подальше зняття орбітального виродження 4.

Величина розщеплення в кристалічному полі сягає великих значень, отже, заселеними виявляються по суті лише найнижчі рівні. Переходи між зєсманівськими компонентами саме цих рівнів і спостерігаються в експерименті (рис. 1).

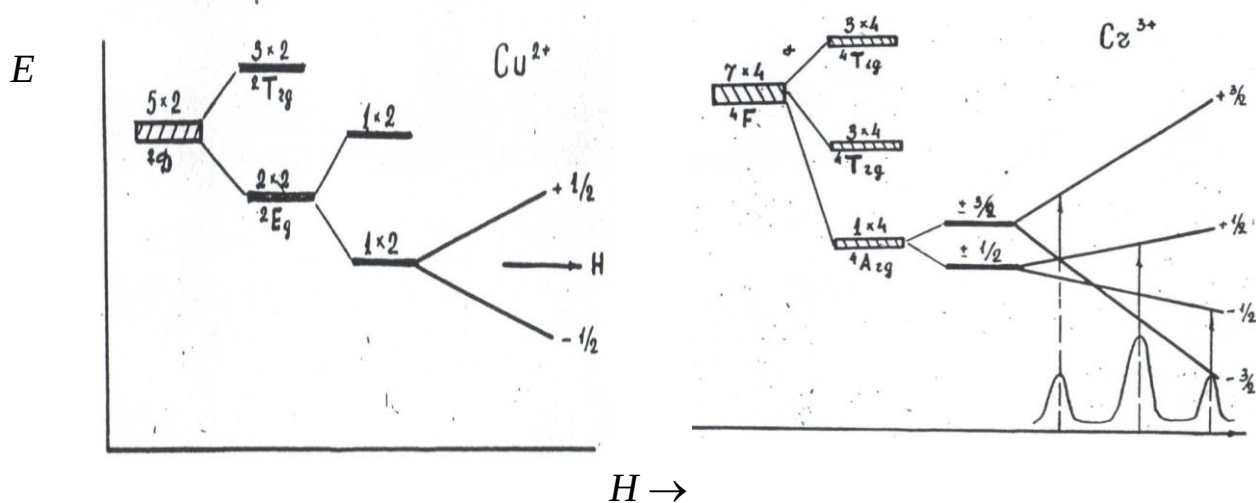


Рис. 1. Схеми розщеплення енергетичних рівнів іонів Cu^{+2} (ліворуч) та Cr^{+3} (праворуч) у внутрішньому кристалічному електричному і зовнішньому магнітному полях

Визначення енергетичних станів парамагнітної системи у зовнішньому магнітному полі здійснюється звичайним шляхом – рішенням вікового рівняння. Зважаючи на те, що дію кристалічного поля октаедричної симетрії та спін-орбітальної взаємодії вже враховано, випишемо частину гамільтоніана, що описує зєсманівську взаємодію та дію кристалічного поля оксiальної симетрії.

$$\hat{\mathcal{H}} = \mu_B g_{\parallel} H_z S_z + \mu_B g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + D[S_z^2 S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)], \quad (1)$$

де $g_{\parallel}$ і $g_{\perp}$ – компоненти g -фактора при поздовжній та поперечній орієнтації зовнішнього магнітного поля, S_x , S_y , S_z – спінові оператори, S – спін, D – константа, яка залежить від сили аксіальної компоненти кристалічного поля. Оператор (1) діє лише на спінові функції, і його зазвичай називають спіновим гамільтоніаном. У випадку $S = 3/2$ (іон Cr^{+3}) є чотири спінові функції:

$$|M_s\rangle = \left|+\frac{3}{2}\right\rangle, \left|+\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-\frac{1}{2}\right\rangle, \left|-\frac{3}{2}\right\rangle.$$

Обчисливши матричні елементи $\langle M_s | \hat{\mathcal{H}} | M_s \rangle$, не представляє труднощів скласти вікове рівняння. Воно має такий вигляд:

$\langle M_s $	$\left +\frac{3}{2}\right\rangle$	$\left +\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left -\frac{1}{2}\right\rangle$	$\left -\frac{3}{2}\right\rangle$	
$\left\langle+\frac{3}{2}\right $	$D + \frac{3}{2} \alpha_{\parallel} \cos \Theta - E$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_{\perp} \sin \Theta$	0	0	
$\left\langle+\frac{1}{2}\right $	$\frac{\sqrt{3}}{2} \alpha_{\perp} \sin \Theta$	$-D + \frac{1}{2} \alpha_{\parallel} \cos \Theta - E$	$\alpha_{\perp} \sin \Theta$	0	= 0 (2)
$\left\langle-\frac{1}{2}\right $	0	$\alpha_{\perp} \sin \Theta$	$-D + \frac{1}{2} \alpha_{\parallel} \cos \Theta - E$	$\alpha_{\perp} \sin \Theta$	
$\left\langle-\frac{3}{2}\right $	0	0	$\alpha_{\perp} \sin \Theta$	$D - \frac{3}{2} \alpha_{\parallel} \cos \Theta - E$	

де $\alpha_{\parallel} = g_{\parallel} \mu_B H$, а $\alpha_{\perp} = g_{\perp} \mu_B H$.

Для випадку $S = 1/2$ (наприклад, іон Cu^{2+}) член з D в гамільтоніані (1) перетворюється в нуль. Віковий детермінант у цьому випадку подібний до центральної частини детермінанта (2), в якому D слід відкинути. Рішення відповідного детермінанта має вигляд

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \mu_B g(\Theta) H, \quad (3)$$

де

$$g(\Theta) = [g_{\parallel}^2 \cos^2 \Theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \Theta]^{1/2}. \quad (4)$$

Таким чином, в магнітному полі отримуємо два рівні, які лінійно розходяться при збільшенні магнітного поля. Відстань між ними визначається g -фактором, який залежить від орієнтації постійного магнітного поля щодо осі симетрії кристала.

Звернемося до складнішого випадку, коли $S = 3/2$ (наприклад, іон Cr^{+3}). Віковий детермінант у цьому разі визначається співвідношенням (2), у якому тепер «працюють» всі члени. Легко бачити, що якщо поле $\vec{H}$ спрямоване вздовж осі Z , то $\Theta = 0$, $\sin \Theta = 0$, недиагональні елементи зникають, а значення енергії рівнів виявляються рівними:

$$E_{1,2} = -D \pm 1/2 g_{\parallel} \mu_B H, \quad (5)$$

$$E_{3,4} = D \pm 3/2 g_{\parallel} \mu_B H. \quad (6)$$

Отримуємо дві пари рівнів, що лінійно розходяться при збільшенні магнітного поля. Для іона Cr^{+3} у рубіні константа $D < 0$. Внаслідок цього крамерсів дублет $E_{1,2}$ має більш високу енергію, ніж $E_{3,4}$ (рис. 2).

У разі довільної орієнтації магнітного поля розв'язання рівняння (2) знайти складніше. Вважаючи, що $\alpha_{\parallel} \cong \alpha_{\perp}$ (для рубіну $g_{\parallel} = 1,9840$, $g_{\perp} = 1,9867$), та розкриваючи детермінант, отримаємо:

$$E^4 - 2(D^2 + 5/4 \alpha^2)E^2 + 2\alpha^2 D(1 - 3\cos^2 \Theta)E + [D^4 + (9/16)\alpha^4 + 1/2 D^2 \alpha^2 (1 - 6\cos^2 \Theta)] = 0. \quad (7)$$

Якщо зеєманівське розщеплення набагато перевищує розщеплення у нульовому полі, тобто коли $\alpha \gg D$, рівняння (7) зводиться до вигляду

$$E^4 - (5/2)\alpha^2 E^2 + 2\alpha^2 D(1 - 3\cos \theta)E + 9/16 \alpha^4 = 0. \quad (8)$$

Розв'язання можна шукати у вигляді ряду за степенями D :

$$E = A\alpha + BD, \quad (9)$$

де члени з вищими степенями відкинуті. Підставляючи (9) у (8), знаходимо

$$A = \begin{cases} \pm 1/2 \\ \pm 3/2 \end{cases}$$

$$B = 2(3\cos^2\theta - 1)/(5 - 4A^2).$$

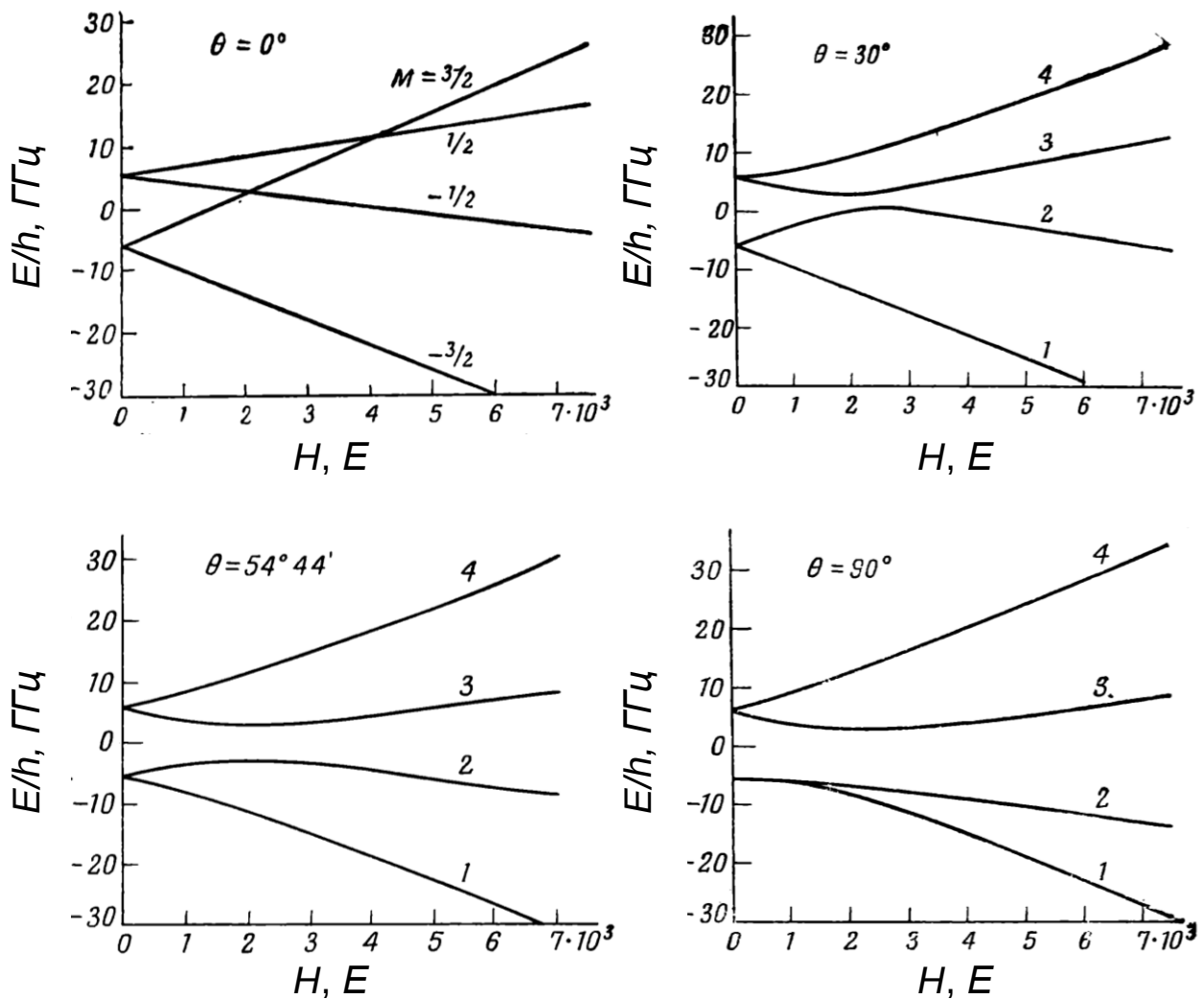


Рис. 2. Рівні енергії Cr^{+3} у рубіні при різних орієнтаціях осі Z кристала відносно напрямку статичного магнітного поля H

Разом з цим вирази для рівнів енергії набувають вигляду:

$$E = \begin{cases} \pm \frac{1}{2} \mu_B g H - \frac{D}{2} (3\cos^2\theta - 1) \\ \pm \frac{3}{2} \mu_B g H + \frac{D}{2} (3\cos^2\theta - 1) \end{cases}. \quad (10)$$

Частоти переходів (або резонансні значення H), що підпорядковуються правилу $\Delta M_S=1$, знаходимо з рівнянь (10)

$$h\nu = \mu_B g H + \begin{cases} D(3\cos^2\theta - 1) \\ 0 \\ -D(3\cos^2\theta - 1) \end{cases}. \quad (11)$$

При $h\nu > 2D$, $\mu_B g H > 2D$ в (11) спектр ЕПР рубіну складається з трьох ліній тонкої структури. Відстань між компонентами триплету дорівнює $D(3\cos^2\theta-1)$. Найбільшу відстань між лініями спостерігаємо при $\theta = 0$, вона становить величину $2D$. При $\cos^2\theta = 1/3$ всі три лінії зливаються в одну, що відповідає $\theta=54,74^\circ$ і симетричному розташуванню рівнів (це, втім, видно і з рівняння (7), яке при $3\cos^2\theta - 1 = 0$ стає бікватратним). Орієнтація кристала під кутом $54,74^\circ$ використовується в мазерах на рубіні при збудженні кристала методом подвійного (пуш-пульного) накачування ("push-pull" pumping method). Розташування енергетичних рівнів у рубіні при орієнтації кристала під кутом $54,74^\circ$ показано на рис. 2, 3.

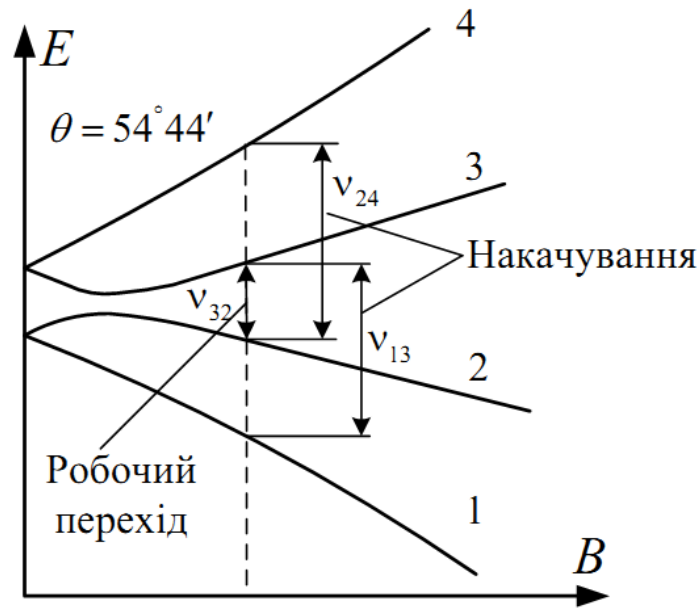


Рис. 3. Схема пуш-пульної накачки в мазерах на рубіні. Вказані переходи, які використовуються для накачування та посилення сигналу

При $h\nu < 2D$, $\vec{H}||Z$ з урахуванням, що $D < 0$, рівняння (11) мають вигляд

$$h\nu = \begin{cases} -\mu_B g H + 2|D| \\ \mu_B g H \\ \mu_B g H + 2|D| \end{cases}. \quad (12)$$

З цих рівнянь можна обчислити константи спін-гамільтоніана за отриманими результатами вимірювань резонансних полів переходів.

Принцип роботи спектрометра ЕПР

Блок-схему ЕПР спектрометра (рис. 4), опис основних його вузлів та їхнього призначення наведено нижче.

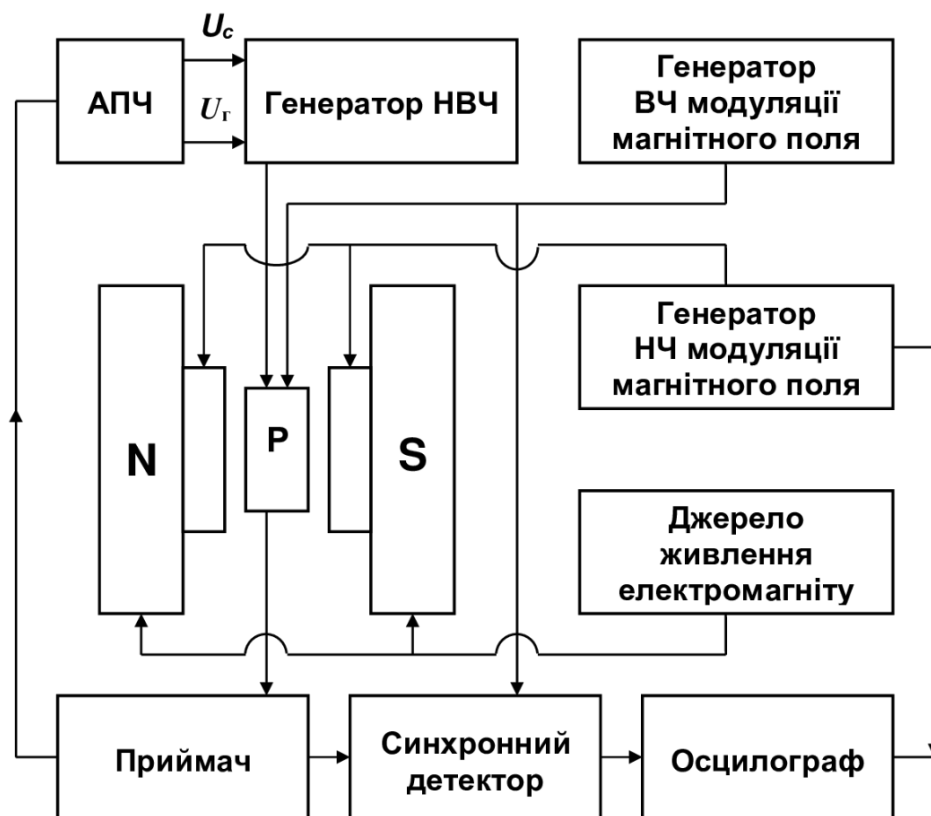


Рис. 4. Спрощена схема спектрометра ЕПР із прохідним резонатором

Електромагніт призначений для отримання однорідного магнітного поля, необхідного для розщеплення енергетичних рівнів речовини, що досліджується. За допомогою керованого джерела живлення можна плавно змінювати величину однорідного магнітного поля в заданих межах (0–440 мТл).

Генератор НВЧ випромінювання використовується для реалізації вимушених переходів між енергетичними рівнями в речовині. Ці переходи супроводжуються поглинанням або випромінюванням квантів електромагнітної енергії в НВЧ діапазоні. Він містить пристрої регулювання частоти та рівня вихідної потужності, феритовий вентиль для усунення впливу лінії передачі на частоту та потужність генератора.

Резонатор, в якому міститься об'єкт, що досліджується, є необхідним для посилення ефекту взаємодії НВЧ-поля з парамагнітною речовиною внаслідок збільшення кількості квантів електромагнітної енергії, які

поглинаються при резонансі. В ньому збуджуються НВЧ-коливання типу H_{102} . Для отримання інтенсивного сигналу ЕПР досліджуваний зразок розміщується в резонаторі в області максимуму магнітного НВЧ-поля. Резонатор має два отвори, які призначені для його зв'язку з НВЧ-генератором та детектором приймача. Для узгодження резонатора з хвильовим трактом застосовується регульоване комплексне навантаження – штирьовий відбивач, який переміщується вздовж хвилеводу.

Генератор ВЧ-модуляції (910 кГц) магнітного поля є необхідним для роботи синхронного детектора. Для отримання ВЧ-модуляції магнітного поля з ВЧ-генератора до індуктивності, яка розміщується в резонаторі, підводять ВЧ-напругу.

Синхронний детектор і генератор ВЧ-модуляції магнітного поля використовують для синхронного детектування сигналу ЕПР, що дозволяє підвищити чутливість приладу.

Генератор НЧ-модуляції (50 Гц) магнітного поля застосовується для спостереження сигналу ЕПР на екрані осцилографа при періодичному проходженні резонансного значення магнітного поля.

Резонатор встановлюється між полюсами електромагніту і модуляційними котушками, що створюють, відповідно, постійне та НЧ модуляційне магнітні поля. Постійне і модуляційні ВЧ та НЧ магнітні поля орієнтовані перпендикулярно напрямку НВЧ магнітного поля.

Система автоматичного підстроювання частоти (АПЧ) застосовується для підтримки частоти спектрометра рівною частоті робочого резонатора. Вона дозволяє підвищити чутливість приладу та є необхідною для отримання неспотвореної форми сигналу поглинання.

Приймач призначений для детектування НВЧ потужності, виділення і посилення ВЧ сигналу (910 кГц), промодульованого сигналом ЕПР. З НВЧ детектора приймача також подається сигнал на систему АПЧ, яка працює на частоті 630 кГц.

За допомогою осцилографа проводиться налаштування спектрометра і спостереження сигналу ЕПР.

Спектрометр працює в такий спосіб. Речовина, що досліджується, розміщується в резонаторі, де на нього впливає постійне (статичне), НВЧ і модуляційні ВЧ і НЧ магнітні поля. При повільному збільшенні статичного магнітного поля відстань між енергетичними рівнями парамагнітної речовини збільшується. Якщо відстань між рівнями стає рівною кванту НВЧ енергії, то між даними рівнями під впливом НВЧ магнітного поля стають можливими магніtodипольні переходи. Поглинання НВЧ-потужності, що відбувається при цьому, призводить до зміни добротності резонатора. При наближенні величини магнітного поля до резонансного значення $B = B_0$ поглинання зростає, досягаючи максимуму при B_0 , а потім зменшується.

Внаслідок ВЧ-модуляції магнітного поля сигнал поглинання після НВЧ-детектора є промодульованим ВЧ-сигналом. Він посилюється резонансним підсилювачем та детектується синхронним детектором. Вихідний сигнал виявляється пропорційним похідної уявної частини магнітної сприйнятливості по полю $U \sim \partial\chi''/\partial B$. Цей сигнал спостерігається на екрані осцилографа двічі за період синусоїдальної НЧ-модуляції магнітного поля.

Для стабілізації частоти клістрона використовується система АПЧ, в якій частота клістроного генератора підлаштовується за робочим резонатором. Для цього на відбивач клістрона подається додаткова напруга U_r частоти 630 кГц від генератора ВЧ-блока АПЧ. У резонаторі, внаслідок зміни його добротності для сигналів із частотами, відмінними від його власної, відбувається амплітудна модуляція НВЧ-хвилі, причому амплітуда та фаза модульованого сигналу визначається величиною та знаком розладу, тобто відмінністю частоти клістрона від частоти резонатора. Отриманий сигнал використовується як вхідний у системі регулювання частоти. З НВЧ-детектора цей сигнал, попередньо посилений резонансним підсилювачем 630 кГц, надходить на фазовий детектор з опорною частотою 630 кГц. Напруга з фазового детектора U_c як регулюючого подається на відбивач клістрона, причому фаза цієї напруги підібрана таким чином, щоб компенсувати відхід частоти клістрона від частоти резонатора.

Налаштування спектрометра

1. Ознайомитися з описом основних вузлів спектрометра: НВЧ генератора, системи АПЧ, системою управління джерела живлення магніту, генераторів НЧ та ВЧ-модуляції магнітного поля, підсилювачів, блоків живлення та осцилографа.
2. Увімкнути спектрометр і після 10–15-хвилинного прогріву встановити за допомогою атенюатора струм детектора 0,8.
3. Встановити максимальну амплітуду НЧ-модуляції магнітного поля, що відповідає положенню перемикача «5».
4. Синхронізувати розгортку осцилографа з частотою модуляції поля.
5. Увімкнути електроживлення магніту. Повільно збільшувати струм до появи на екрані осцилографа сигналу ЕПР.

Лабораторне завдання

1. Виміряти ЕПР спектр CuCl_2 і обчислити константи спінового гамільтоніана $g_{\parallel}$ та $g_{\perp}$.
2. Зняти кутову залежність ліній тонкої структури іона Cr^{3+} в рубіні. Для цього помістити зразок в резонатор та зорієнтувати його вісь Z вздовж статичного магнітного поля $Z \parallel \vec{H}$ ($\theta = 0^\circ$). При змінюванні H від

мінімального до максимального значення на екрані осцилографа послідовно з'являються лінії ЕПР. Записати показання приладу струму магніту $I_{\text{рез}}$, які відповідають резонансним лініям. Зазначені вимірювання зробити для різних орієнтацій зразка через 10° в межах від 0 до 180° . Результати вимірювань спектрів подати графічно на одному рисунку у вигляді точок $I_{\text{рез}}(\theta)$ при $\theta = 0, 10, 20 \dots 180^\circ$.

3. Для паралельної орієнтації кристала в магнітному полі $Z \parallel \vec{H}$ ($\theta = 0^\circ$), знаючи частоту спектрометра та значення резонансних полів переходів,

а) обчислити значення константи g ;

б) обчислити константу D в ГГц, зворотних сантиметрах (см^{-1}), ерстедах (Е) та мілітеслах (мТл).

Частота спектрометра вказана в інструкції з експлуатації приладу. Значення магнітних полів переходів визначаються за градувальним графіком $H(I)$, що додається до спектрометра.

Для розрахунків в системі СГС:

Резонансна довжина хвилі резонатора спектрометра (без зразка):

$$\lambda = 3,2 \text{ см.}$$

Магнетон Бора:

$$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ ерг/Гс.}$$

Стала Планка:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-27} \text{ ерг}\cdot\text{с.}$$

Швидкість світла:

$$c = 29979245800 \pm 120 \cong 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с.}$$

Для розрахунків в системі СІ:

Резонансна довжина хвилі резонатора спектрометра (без зразка):

$$\lambda = 0,032 \text{ м.}$$

Магнетон Бора:

$$\beta = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/Тл.}$$

Стала Планка:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с.}$$

Швидкість світла:

$$c = 299792458 \cong 3 \cdot 10^8 \pm 1,2 \text{ м/с.}$$

Контрольні питання

1. Принцип роботи спектрометра з відбивним прохідним резонатором та відеодетектуванням.

2. Що таке g -фактор? Чому він відрізняється від фактора Ланде?

3. Чому та у яких випадках утворюється тонка структура спектрів ЕПР?
4. Чому дорівнює відстань між низькопольовими лініями тонкої структури в рубіні при паралельній орієнтації осі Z кристала відносно напрямлення статичного магнітного поля ($\theta = 0$)?
5. Якою є фізична природа параметра D ?
6. Що таке кут подвійного накачування?

Література

1. Sigmen A. E. Microwave solid-state masers. – McGraw-Hill, 1964. – 583 p.
2. Pake G. E. Paramagnetic resonance: an introductory monograph., W. A. Benjamin, New York, 1962. – 205 p.
3. Зеленський С. Є., Охріменко Б. А. Лазерна спектроскопія : навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних університетів. – Київ, 2019. – 454 с.
4. Квантова електроніка : навч. посіб. / О. С. Кривець, О. О. Шматько, О. В. Ющенко. – Суми : Сумський державний університет, 2013. – 340 с.
5. Посібник до лабораторних робіт по курсу «Квантова радіофізика» / укладачі: Мовчан С. П., Стьопін Л. Д., Комарь І. М., Ємець Б. Г., Ніколов О. Т. – Х. : ХДУ, 1972. – 115 с.
6. Зеленський С. Є., Охріменко Б. А. Лазерна спектроскопія : навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних університетів. – Київ, 2019. – 454 с.

Лабораторна робота №4

ВИВЧЕННЯ ВІЛЬНОРАДИКАЛЬНИХ СТАНІВ АМІНОКИСЛОТ, РЕЄСТРАЦІЯ НАДТОНКОЇ СТРУКТУРИ СПЕКТРІВ ЕЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Мета роботи

- Спостереження квантових ефектів, що призводять до надтонкої структури (НТС) спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).
- Визначення констант НТС зі спектрів ЕПР.

Фізична природа НТС у спектрах ЕПР

Розглянемо атом, електронна оболонка якого має магнітний момент $\vec{\mu}$ і повний механічний момент $\vec{J}$, а ядро атома має спин $\vec{I}$ та магнітний момент $\vec{\mu}_I$. У зовнішньому магнітному полі відбувається квантування орієнтацій моментів щодо напрямку поля. У досить сильних магнітних полях в енергію системи входять такі складові (враховуються лише взаємодії магнітного характеру):

1. Зєсманівська енергія електронного магнітного дипольного моменту

$$E = \mu_0 g H M_J,$$

де g – фактор спектроскопічного розщеплення,
 M_J – магнітне квантове число.

2. Енергія електронно-ядерної взаємодії, що має невелику величину порівняно із зєсманівською енергією електронного магнітного дипольного моменту. За величиною ця енергія пропорційна добутку магнітних моментів оболонки та ядра, тобто

$$E \sim \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}_I.$$

Зазвичай E записують у вигляді:

$$E = A \cdot \vec{J} \cdot \vec{I},$$

де A – стала надтонкої структури,

$$A \sim \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle,$$

де r – ефективний радіус електронної оболонки.

3. Зеєманівська енергія ядерного моменту:

$$E_{|M_I\rangle} = g_N \beta_N B M_I$$

Ця остання складова набагато менше перших двох і її можна не враховувати.

Отже, у випадку сильних магнітних полів фізичну картину можна уявити так: великий електронний магнітний момент $\vec{\mu}$ спочатку приймає одну зі своїх дозволених орієнтацій у зовнішньому полі $\vec{H}$, при цьому його енергія відповідає першій складовій повної енергії. Потім невеликий ядерний момент займає одну зі своїх дозволених орієнтацій, але не щодо поля $\vec{H}$, а щодо сильного локального поля моменту $\vec{\mu}$. Відповідна додаткова енергія є друга складова повної енергії. Повна енергія власного стану може бути записана у вигляді:

$$E_{|M_J, M_I\rangle} = g\beta B M_J + A M_J M_I \quad (1)$$

Таким чином, існує кілька далеко віддалених один від одного груп рівнів. Кожна група характеризується певним значенням квантового числа M_J , а підрівні у кожній групі утворюють надтонку структуру та індикуються значеннями квантового числа M_I .

Індуковане поглинання підпорядковується правилам відбору:

$$\Delta M_J = \pm 1, \Delta M_I = 0.$$

У першому наближенні взаємодія радіочастотного сигналу з парамагнітною електронною оболонкою не супроводжується зміною орієнтації ядерних магнітних моментів. Відповідно до цього з (1) отримуємо

$$\Delta E = g\mu_o H + A M_I. \quad (2)$$

Зауважимо, що це співвідношення справедливе лише для випадку, коли відсутня тонка структура спектрів ЕПР, обумовлена дією внутрішньокристалічного поля (наприклад, в рідинах або твердих тілах в тих випадках, коли ефективний спін $S = 1/2$).

На рис. 1 показано чотири дозволених переходи. Ці переходи розташовані на однаковій відстані один від одного вздовж осі магнітного поля. Окремі лінії надтонкої структури добре розділяються, якщо відстань між ними велика порівняно із шириною окремих резонансних ліній. Однак у багатьох випадках надтонке розщеплення спостерігати неможливо, оскільки відстань між лініями менша за ширину цих ліній, що зливаються

в одну розмиту резонансну смугу. Якщо розмиття рівнів помітне, то говорять про надтонке розширення резонансних ліній.

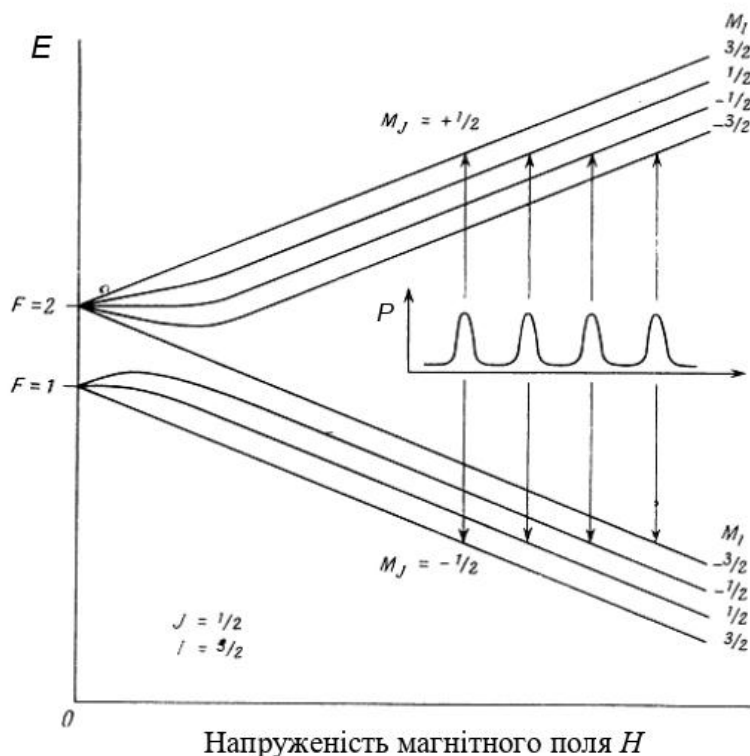


Рис. 1. Діаграма енергетичних рівнів для зв'язаної системи атом-ядро $J=1/2$, $I=3/2$; $g_I < 0$: антипаралельна орієнтація векторів $\vec{\mu}_I$ і $\vec{I}$

Оскільки положення ліній у спектрі ЕПР зазвичай визначається відповідними значеннями магнітного поля H (при постійній частоті) або значеннями частоти ν (при постійному H), то співвідношення (2) доцільно привести до вигляду:

$$H = \frac{h\nu}{g\mu_0} + \frac{A}{g\mu_0} M_I = H_0 + \Delta H M_I \quad (3)$$

або

$$\nu = \frac{g\mu_0 H}{h} + \frac{A}{h} M_I = \nu_0 + \Delta \nu M_I \quad (4)$$

НТС спектрів ЕПР, що відповідає рівнянням (3, 4), значно ускладнюється, якщо електронний спін оболонки взаємодіє не лише зі спіном свого власного ядра, а й зі спінами сусідніх парамагнітних ядер. Така ситуація має місце за наявності ковалентних зв'язків між атомами, що характеризуються перекриттям електронних оболонок атомів та узагальненням частини електронної густини. Пояснимо це на прикладі вільних

радикалів – сполук з неповністю насиченими зв'язками, у результаті чого в молекулі з'являються неспарені електрони. Нехай неспарений електрон делокалізований таким чином, що взаємодіє з двома протонами і що ця взаємодія однакова (протони магнітно-еквівалентні). Взаємодія з першим протоном розщеплює кожен електронний рівень на два $M_{I_1} = \pm 1/2$ (рис. 2). Взаємодія з іншим протоном розщеплює кожен із цих рівнів на інші два з $M_{I_2} = \pm 1/2$. Оскільки передбачається, що зв'язок та взаємодія з двома протонами однакова, то підрівень $M_{I_2} = -1/2$ рівня $M_{I_1} = +1/2$ збігається з підрівнем $M_{I_2} = +1/2$ рівня $M_{I_1} = -1/2$. В результаті кожен з електронних рівнів буде розщеплений на три рівновіддалені підрівні. Оскільки правила відбору мають вигляд: $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_{I_1} = 0$ та $\Delta M_{I_2} = 0$, то будуть дозволені лише три переходи, які показані на рисунку. Центральний перехід відбувається між двічі виродженими рівнями, його інтенсивність буде вдвічі більша за інтенсивність двох інших періодів. Тому можна очікувати появи в спектрі трьох компонент надтонкої структури з однаковою величиною розщеплення і з розподілом інтенсивності 1:2:1.

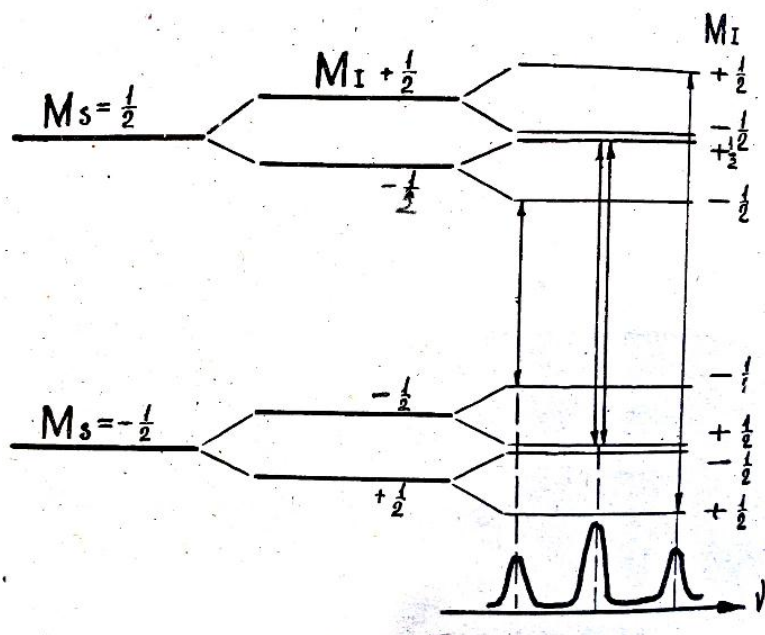


Рис. 2. Спектр СТС у випадку еквівалентної взаємодії неспареного електрона з двома протонами

У разі однакової взаємодії з трьома протонами за допомогою тих самих міркувань можна переконатися, що кожен електронний перехід розщеплюється на чотири. Це призводить до появи чотирьох рівновіддалених компонентів надтонкої структури з розщепленням інтенсивностей 1:3:3:1. У загальному випадку n еквівалентних протонів зі спіном $1/2$

надтонка структура матиме $(n+1)$ рівновіддалених ліній з розподілом інтенсивностей:

$$1 : n : \frac{n(n-1)}{2} : \dots : \frac{n!}{k!(n-k)!} : \dots : n : 1,$$

де k приймає значення від 1 до $(n-1)$. Надтонка структура, що відповідає однакоїй взаємодії неспареного електрона з протонами, часто трапляється у випадку ароматичних вільних радикалів.

Картина спектра істотно ускладнюється, якщо протони займають не еквівалентні положення і якщо, до того ж, сусідні парамагнітні ядра не протони і мають спин $I > 1/2$.

Приклад 1.

Як приклад розглянемо вільний радикал ДФПГ (дифенілпикрил-гідразил) (рис. 3).

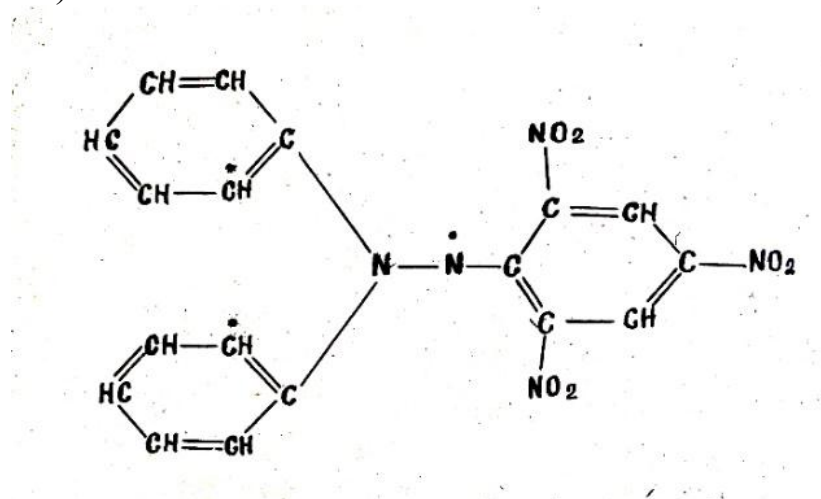


Рис. 3. Структурна формула ДФПГ

Ця речовина часто використовується у якості еталона в експериментах з ЕПР. ДФПГ в кристалічному стані дає одиночну, вузьку лінію ЕПР. При розчиненні ДФПГ у бензолі спостерігається НТС, що складається з 5 ліній (рис. 4).

Якщо врахувати спин ядра азоту $I = 1$, то мало б спостерігатися 3 лінії з відстанню між ними $\Delta\nu_1$. Якщо зважити на другий атом азоту, то кожна з ліній повинна розщепитися на три з відстанню $\Delta\nu_2$. При цьому спектр мав би складатися з 9-ти ліній.

Якщо однак $\Delta\nu_1 = \Delta\nu_2$, то частина ліній зливаються в одну і в спектрі спостерігається п'ять ліній НТС із співвідношенням інтенсивностей 1:2:3:2:1. Саме це має місце на практиці. Таким чином, неспарений електрон не локалізований на одному атомі азоту, а належить обом атомам однаковою мірою. При більш ретельно поставлених експериментах виявляється більш

тонка НТС, обумовлена іншими ядрами азоту і всіма протонами. Це доводить делокалізацію неспареного електрона по всій молекулі, що пояснює високу стійкість вільного радикалу ДФПГ. У цьому відношенні ДФПГ подібний до більшості органічних барвників (наприклад, ультрамарину або звичайної «білизняної синьки»).

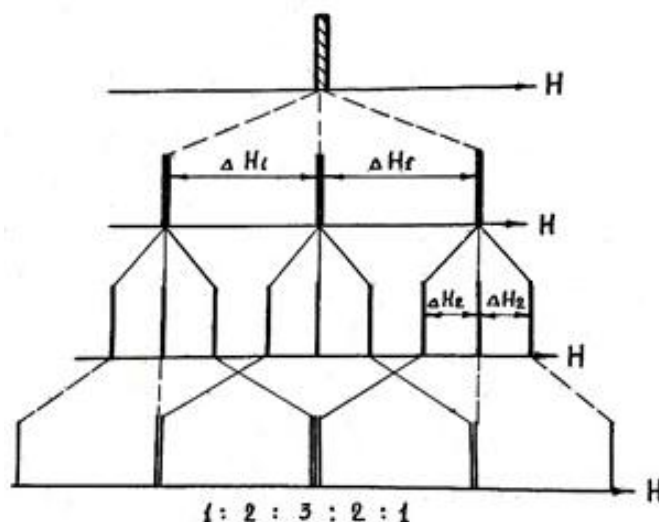
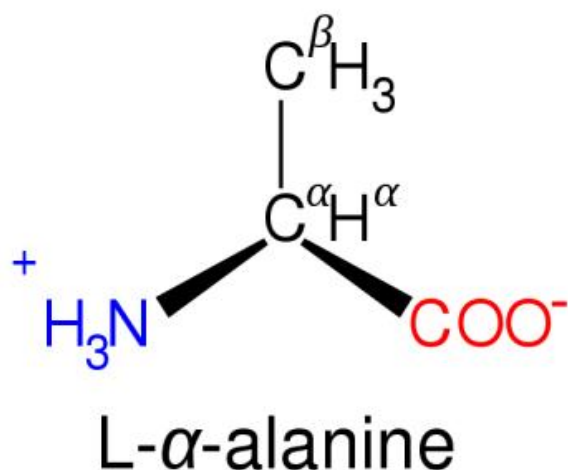


Рис. 4. Спектр СТС розчину ДФПГ в бензолі

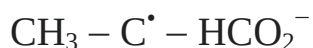
Якщо між лівими бензольними кільцями існує зв'язок (між атомами вуглецю, поміченими зірочками на рис. 3), то спектр ЕПР суттєво змінюється: всього спостерігається сім ліній із співвідношенням інтенсивностей 1:1:2:1:2:1:1. Для пояснення спектра необхідно припустити, що $\Delta\nu_1 = 2\Delta\nu_2$, тобто неспарений електрон на $2/3$ належить одному азоту, на $1/3$ – іншому атому азоту.

Приклад 2.

Іншим прикладом речовини, що має порівняно просту НТС, є γ -опромінений L- α -аланін. Молекула α -аланіна має порівняно простий вигляд



Після опромінення утворюється вільний радикал



Взаємодія неспареного електрона з протоном біля атома $\dot{\text{C}}$ має анізотропний характер, тобто залежить від напрямку зовнішнього магнітного поля відносно зв'язку $\dot{\text{C}}-\text{H}$. З іншого боку, група CH_3 вільно обертається відносно зв'язку $\text{C}-\dot{\text{C}}$, що забезпечує еквівалентність її протонів та ізотропність надтонкої взаємодії. Тому НТС спектра ЕПР у разі α -аланіну має складатися з анізотропного дублетного розщеплення на протонні групи $\dot{\text{C}}\text{H}$, кожна компонента якого повинна розщеплюватися на ізотропний квартет із співвідношенням інтенсивностей 1:3:3:1 за рахунок еквівалентної ізотропної взаємодії з трьома протонами групи CH_3 . Очевидно, що в загальному випадку має спостерігатися нееквідистантний октет, і лише коли статичне магнітне поле спрямовано вздовж головної осі c кристала, надтонкі розщеплення енергетичних рівнів внаслідок взаємодії з кожним з чотирьох протонів однакові. В цьому випадку спектр являє собою еквідистантний квінтет з біноміальним розподілом інтенсивностей 1:4:6:4:1.

Насправді, однак, картина, що спостерігається, є більш складною, ніж описано вище. Річ у тім, що у кожній елементарній комірці L - α -аланіну, що складається з чотирьох молекул, перебувають по дві нееквівалентні (у сенсі орієнтації - $\dot{\text{C}}\text{H}$ - фрагменти). Тому реальний спектр складається з двох однакових накладених один на одного октетів ліній НТС, які мають деякий зсув по фазі анізотропії. Усього може спостерігатися від 16 до 13 компонент. У напрямі головної осі спостерігається чіткий квінтет.

Налаштування спектрометра

1. Ознайомитися з описом основних вузлів спектрометра: НВЧ генератора, системи АПЧ, системою управління джерела живлення магніту, генераторів НЧ та ВЧ-модуляції магнітного поля, підсилювачів, блоків живлення та осцилографа.
2. Увімкнути спектрометр і після 10–15-хвилинного прогріву встановити за допомогою атенюатора струм детектора 0,8.
3. Встановити максимальну амплітуду НЧ-модуляції магнітного поля, що відповідає положенню перемикача «5».
4. Синхронізувати розгортку осцилографа з частотою модуляції поля.
5. Увімкнути електроживлення магніту. Повільно збільшувати струм до появи на екрані осцилографа сигналу ЕПР.

Лабораторне завдання

1. Виміряти ЕПР спектр зразків речовини, в яких спостерігається НТС, що запропоновані викладачем.

2. Обчислити константи спінового гамільтоніана:

а) g -фактори;

б) константи НТС в Гс, МГц та мТл.

3. Пояснити спектри ЕПР зразків, що спостерігаються.

Частота спектрометра вказана в інструкції з експлуатації приладу. Значення магнітних полів переходів визначаються за градувальним графіком $H(I)$, що додається до спектрометра.

Контрольні питання

1. У яких речовинах може спостерігатися ЕПР та які умови його спостереження?

2. Що таке надтонка взаємодія?

3. Коли спостерігається анізотропна надтонка взаємодія?

4. Як за допомогою ЕПР визначається спін ядра?

5. Зобразіть систему електронних рівнів та квантових переходів для випадку 6-ти еквівалентних протонів та випадку 4-х еквівалентних ядер азоту. Яким є співвідношення інтенсивностей ліній НТС у цих випадках?

6. Поясніть принцип роботи радіоспектрометра.

7. Намалюйте робочий резонатор і покажіть, як і які в ньому збуджуються типи коливань. Покажіть, як у резонаторі розташовується досліджуваний зразок, і поясніть, як впливають його розміри на роботу резонатора.

8. У якому елементі радіоспектрометра утворюється сигнал у вигляді першої похідної від кривої поглинання?

Література

1. Sigmen A. E. Microwave solid-state masers. – McGraw-Hill, 1964. – 583 р.

2. Посібник до лабораторних робіт по курсу «Квантова радіофізика» / укладачі: Мовчан С. П., Стьопін Л. Д., Комарь І. М., Ємець Б. Г., Ніколов О. Т. – Х. : ХДУ, 1972. – 115 с.

3. Зеленський С. Є., Охріменко Б. А. Лазерна спектроскопія : навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних університетів. – Київ, 2019. – 454 с.

4. Квантова електроніка : навч. посіб. / О. С. Кривець, О. О. Шматько, О. В. Ющенко. – Суми : Сумський державний університет, 2013. – 340 с.

Лабораторна робота №5

ВИВЧЕННЯ ЯВИЩА ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Мета роботи

- Вивчення явища ядерного магнітного резонансу (ЯМР), принципу роботи ЯМР-спектрометра.
- Дослідження залежності форми лінії ЯМР протонів води від умов реєстрації спектра.

Загальні відомості

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – вибіркове поглинання електромагнітних хвиль певної частоти речовиною, що перебуває у магнітному полі, внаслідок переорієнтації спінів атомних ядер.

Сфера застосування ЯМР дуже велика і включає такі питання:

- вивчення індивідуальних властивостей атомів;
- аналіз структури молекул та твердих тіл;
- вимірювання швидкості хімічних реакцій;
- уточнення фізичних констант;
- точний вимір та стабілізація магнітних полів тощо.

У постійному (статичному) магнітному полі $\vec{H}$ кожне парамагнітне ядро (протон) набуває додаткової (зеєманівської) енергії. Гамільтоніан взаємодії ядра з магнітним полем має вигляд:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\hat{\vec{\mu}}\vec{H},$$

де $\hat{\vec{\mu}} = \gamma\hbar\hat{\vec{I}},$

γ – гіромагнітне відношення,

$\hat{\vec{I}}$ – оператор спіну ядра.

Якщо магнітне поле спрямоване вздовж осі z , то

$$\hat{\mathcal{H}} = -\gamma\hbar H\hat{I}_z.$$

Власними значеннями цього гамільтоніана є добутки величини $\gamma\hbar H$ на власні значення оператора $\hat{I}_z$. Тому можливі значення енергії дорівнюють

$$E = -\gamma \hbar H m,$$

$$m = I, I - 1, \dots, -I.$$

У випадку протонів $m = \pm 1/2$.

При $m > 1/2$ рівні розташовуються еквідистантно, а відстань між ними дорівнює

$$\Delta E = -\gamma \hbar H.$$

Існування такої системи енергетичних рівнів підтверджується наявністю вибіркового, резонансного поглинання електромагнітних хвиль.

Основним рівнянням ЯМР або умовою резонансу називають формулу, яка зв'язує напруженість зовнішнього магнітного поля H_0 з частотою електромагнітного випромінювання ν , енергію якого поглинає дане ядро:

$$h\nu = \gamma \hbar H$$

або

$$\omega = \gamma H. \quad (1)$$

Для спостереження ЯМР найчастіше застосовують змінне магнітне поле, спрямоване перпендикулярно до постійного поля.

Якби значення енергії рівнів E_n та E_m мали суворо визначені значення, то атоми випромінювали та поглинали би енергію також суворо визначеної частоти:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h}.$$

Насправді рівні не мають суворо визначеної енергії при заданих квантових числах (принцип невизначеності Гейзенберга). Крім того, атоми безперервно піддаються різним зовнішнім впливам. У результаті цього енергетичні рівні стають ще більш розмитими, а сигнал поглинання стає більш широким по частоті. Залежно від характеру зовнішніх впливів на атом змінюється як амплітуда, так і ширина лінії.

У рідинах ширина лінії поглинання визначається практично не релаксаційними процесами, а неоднорідністю зовнішнього магнітного поля, тому умови для спостереження ядерного резонансу рідини близькі до оптимальних, а ширина лінії резонансного поглинання мала. Це дозволяє проводити вимірювання частоти ліній з великою точністю і отримувати високу роздільну здатність, яка дає можливість спостерігати будь-яку тонку структуру при достатній однорідності поля.

Маленька ширина ліній ядерного магнітного резонансу пояснюється тим, що ядро атома ізольоване електронною оболонкою від зовнішніх впливів, і тому розмиття енергетичних рівнів буде незначним. Однак

позитивне значення досить малої ширини ліній ядерного резонансу пов'язане з негативним явищем насичення. При зменшенні ширини енергетичних рівнів збільшується час життя ядра в даному енергетичному стані, тому при досить великій амплітуді високочастотного поля частинки не встигатимуть переходити в основний стан, у зв'язку з чим інтенсивність лінії поглинання почне зменшуватися при відповідному розширенні та, нарешті, може зовсім зникнути.

Величина насичення визначається за допомогою фактора насичення, що визначається формулою:

$$Z = \frac{n_s}{n_o},$$

де n_s – надлишок кількості ядер на нижньому рівні у стійкому стані,
 n_o – рівноважне число ядер.

Конкретний вираз для фактора насичення для різних випадків має різний вигляд. Це пов'язано з тим, що ядерні спіни завжди взаємодіють зі своїм оточенням (речовиною). Цю речовину називають решіткою незалежно від агрегатного стану. Внаслідок того, що ця взаємодія зазвичай мала, припустимо розрізняти спінову температуру і температуру решітки. Однак завдяки наявній слабкій взаємодії між двома системами встановлюється теплова рівновага. Оскільки теплоємність спінової системи зневажливо мала порівняно з теплоємністю решітки (якщо не розглядати випадок дуже низьких температур), кінцева температура буде близька до температури решітки. Поглинання енергії ВЧ-коливань спричиняє зменшення надлишку заселеності в нижньому стані, а передача тепла від ядер до решітки впливає на зміну заселеності у протилежному напрямку. Важливою характеристикою процесу є, звісно, швидкість відновлення теплової рівноваги. Сталу часу відновлення теплової рівноваги називають часом спін-решіткової релаксації.

Для того, щоб зменшити час спін-решіткової релаксації та отримати в результаті більш сильні сигнали, застосовують розведені ($\sim 10^{-3}$) розчини парамагнітних солей. Залежність T_1 від числа парамагнітних іонів N з ефективним магнітним моментом $\mu_{\text{еф}}$ в 1 см^3 розчину з в'язкістю η дається співвідношенням

$$\frac{1}{T_1} = 12\pi^2 \gamma^2 \eta N \mu_{\text{еф}}^2 / 5 kT.$$

Користуючись цим виразом і задаючи різні концентрації розчину, можна при здійсненні режиму насичення вимірювати час спін-решіткової релаксації за амплітудною залежністю. Для цього підбирається така амплітуда ВЧ-коливань, щоб у чистій воді без домішок сигнал ЯМР пропадав і виникав лише при наявності парамагнітних домішок.

Якщо іон утворює в розчині комплекси, то значення $\mu_{\text{еф}}$, що спостерігається, є залежним від концентрації та може бути використаний для вивчення рівноваг у розчинах.

Крім взаємодії з решіткою, магнітні ядра можуть взаємодіяти між собою. На кожен момент ядра діє не тільки постійне магнітне поле, але і слабе локальне магнітне поле $\vec{H}_{\text{лок}}$, яке створюється сусідніми магнітними ядрами. Магнітний диполь на відстані r створює поле $\sim \mu/r^3$, для протона це поле дорівнює ~ 14 Е на відстані 1 Å. За величиною розкиду значень локального поля $H_{\text{лок}}$ за допомогою рівняння резонансу можна знайти розкид частот ларморової прецесії.

$$\Delta \nu = \frac{\mu H_{\text{лок}}}{hI}.$$

Якщо в якийсь момент часу ядерні спіни прецесують у фазі, то час, необхідний, щоб фази розійшлися, дорівнює $(\Delta \nu)^{-1}$, або близько 10^{-4} сек. Час спин-спінової релаксації T_2 можна приблизно визначити як час «фазової пам'яті» стану ядерного спіну.

Ф. Блох припустив, що розлад фази процесії підпорядковується експоненційному закону, і запропонував феноменологічні рівняння, в яких для описання динамічних властивостей системи взаємодіючих ядерних магнітних моментів він ввів складові в диференціальних рівняннях

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2},$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2},$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1},$$

де M_0 – термічно рівноважна величина намагніченості, до якої за експоненційним законом наближається намагніченість системи внаслідок взаємодії між магнітними моментами.

$$\vec{M}_0 = \frac{\sum \vec{\mu}_i}{V},$$

де V – об'єм,

M_x та M_y – магнітні моменти одиниці об'єму, спрямовані під прямими кутами до прикладеного постійного поля $\vec{H}_0$.

За відсутності зовнішнього радіочастотного магнітного поля когерентність фаз прецесії ядер буде зникати за час порядку T_2 , за який M_x і M_y зменшуються в e раз. Таким чином, макроскопічний вплив зіткнень або спін-спінових взаємодій проявляється в затуханні з часом будь-якої повної поперечної намагніченості $\vec{M}_t$ за законом

$$\vec{M}_t = \vec{M}_{t0} \exp(-t/T_2).$$

Якщо резонансна лінія має «лоренцеву» форму (а це часто виконується для рідин), то ширина лінії та час спін-спінової релаксації пов'язані співвідношенням

$$\Delta \nu_L = \frac{1}{\pi T_2} = \frac{0,319}{T_2}.$$

Користуючись цим співвідношенням, можна вивчати залежність часу спін-спінової релаксації від температури, концентрації спінів тощо.

Експериментальне спостереження явища ЯМР здійснюється в такий спосіб. У постійне магнітне поле $\vec{H}_0$ поміщають котушку індуктивності контуру генератора, частота якого вибирається рівною γH_0 . В неї вставляють ампулу з речовиною, ядра якої мають відмінний від нуля магнітний момент.

Котушку індуктивності орієнтують у постійному магнітному полі $\vec{H}_0$ таким чином, щоб магнітна складова електромагнітного поля контуру була перпендикулярна до силових ліній постійного магнітного поля $\vec{H}_0$. У разі коливань у контурі, на систему ядерних магнітних моментів буде накладено магнітне поле частоти γH_0 , при цьому ми матимемо справу з процесами поглинання. При резонансі, коли виконується умова (1), поглинання енергії радіочастотних коливань ядрами призводить до зменшення добротності Q і паралельного повного опору налаштованого контуру, що, у свою чергу, призводить до зменшення напруги на контурі. Таким чином, у момент резонансу відбувається зміна активної та реактивної складової налаштованого контуру з ампулою, в якій знаходиться речовина, що досліджується. Використовуючи закон Фарадея для магнітної індукції, можна визначити індуквану електрорушійну силу (ЕРС), що наводиться складовою результуючого вектора ядерного намагнічення.

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} = -\xi A 18\pi H_{Bq} \omega (\chi' \cos \omega t + \chi'' \sin \omega t),$$

де ξ – коефіцієнт заповнення котушки;

A – дорівнює площі витка, помноженій на число витків;

$H_{\text{ВЧ}}$ – амплітуда високочастотних коливань магнітного поля;

χ' і χ'' – компоненти магнітної сприйнятливості речовини.

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2^2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_{\text{ВЧ}} T_1 T_2} \quad (2)$$

при $\omega = \omega_0$ у (2) магнітна сприйнятливість χ'' буде мати максимальне значення. Отже, і наведена на контурі генератора ЕРС теж при $\omega = \omega_0$ буде мати максимальне значення. Таким чином, напруга на контурі високочастотного генератора модулюватиметься сигналом поглинання.

З усіх методів спостереження ядерного магнітного резонансу найпростіше здійснюється метод генератора слабких коливань.

Схеми з використанням генератора слабких коливань дають можливість змінювати частоту генератора в широких межах і тому можуть бути застосовані для пошуку невідомих ліній. Вибір методу генератора слабких коливань визначається такими основними міркуваннями.

При великих амплітудах коливань на контурі генератора, коли не виконується умова

$$\gamma^2 H_{\text{ВЧ}}^2 T_1 T_2 \ll 1, \quad (3)$$

може настати насичення (при цьому практично зникає сигнал). Це головна причина застосування генератора саме слабких коливань, амплітуда на контурі якого задовольняє нерівності (3). При малій амплітуді коливань схема стає чутливою до невеликих змін опору, зумовлених резонансом.

При пошуках лінії ядер з невідомим гіромагнітним співвідношенням необхідно повільно змінювати магнітне поле у великих межах при незмінній частоті або змінювати частоту при фіксованому полі. У стандартних схемах неможливо безперервно змінювати частоту у великих межах без порушення умов слабкої генерації. Тому застосовують зворотний негативний зв'язок, завдяки чому заданий рівень генерації автоматично підтримується незмінним при зміні частоти у широких межах. До переваг схем з генератором слабких коливань слід віднести те, що вони дають сигнал, пропорційний поглинанню, тобто χ'' .

Вплив магнітних полів на форму сигналу поглинання

Для спостереження сигналу ЯМР до зразка речовини необхідно прикласти одночасно три магнітні поля – статичне (H), високочастотне (ВЧ) і низькочастотне (НЧ) модуляційне. Кожне з цих полів впливає на форму лінії.

1. Вплив статичного магнітного поля H .

Зі збільшенням величини статичного магнітного поля відстань між енергетичними рівнями ядер збільшується. Отже, відповідно до закону Больцмана збільшується і різниця їх населеності. Тому при однаковій однорідності магнітного поля амплітуда ЯМР-сигналу при великих магнітних полях буде більш високою.

2. Вплив магнітного поля ВЧ-коливань генератора $H_{ВЧ} = H_r$.

Існує оптимальний рівень ВЧ-поля, при якому спостерігається найбільший за амплітудою сигнал. При подальшому збільшенні амплітуди ВЧ-поля відбувається зміна форми сигналу завдяки ефекту насичення внаслідок зменшення різниці населеності рівнів.

3. Вплив магнітного поля H_m низькочастотної модуляції.

При зміні амплітуди НЧ-модуляції H_m змінюється швидкість проходження резонансної області. Це суттєво впливає на форму лінії. Швидкість проходження резонансної області дорівнює швидкості зміни магнітного поля

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt}(H_0 + H_m \cos \omega_m t) = \omega_m H_m \sin \omega_m t.$$

Як видно з формули, швидкість зміни H залежить від $H_m \omega_m$, тому, змінюючи H_m при $\omega_m = \text{const}$, можна змінювати швидкість зміни магнітного поля. Сигнал поглинання пропорційний величині:

$$J = J_0 \left[1 - \frac{a \gamma^2 H_{ВЧ}^2}{\omega_m H_m} \right], \quad (4)$$

де a – деяка стала. Як видно з формули (4), зі збільшенням H_m амплітуда сигналу має збільшуватися.

Слід також пам'ятати, що для неспотвореного відтворення лінії поглинання необхідно, щоб стала часу навантаження детектора спектрометра була менше ширини лінії ЯМР.

Принцип роботи спектрометра ЯМР

Найпростіший ЯМР-спектрометр містить магніт, генератор високо-частотних коливань, високочутливий приймач, джерело синусоїдального модуляційного магнітного поля, систему реєстрації (осцилограф), систему управління постійним і модуляційним магнітними полями.

На рис. 1 представлена блок-схема установки для вивчення ЯМР, основним елементом якої є вимірювач магнітної індукції Ш1-1, принцип роботи якого заснований на явищі ЯМР. Основним вузлом Ш1-1 є генератор високо-частотних коливань – охоплений позитивним зворотним зв'язком підсилювач. Зразок парамагнітної речовини (наприклад, водяний розчин речовини) розміщується в котушці індуктивності резонансного контуру ВЧ-

генератора та котушці індуктивності, на яку подається модуляційна напруга ($\nu_m = 50$ Гц). При зміні магнітного поля в області резонансу $H_0 = \omega_0/\gamma$ за допомогою модуляційного магнітного поля (H_m) відбувається зміна магнітної сприйнятливості зразка. Як було зазначено вище, збільшення уявної компоненти сприйнятливості χ'' призводить до збільшення втрат та зменшення добротності коливального контуру генератора. В результаті цього в контурі відбувається зменшення амплітуди ВЧ-коливань. При детектуванні високочастотної напруги виникає низькочастотна напруга, яка містить сигнал ЯМР. Ця напруга після посилення реєструється за допомогою осцилографа. Робота генератора ВЧ поблизу порога генерації є найкращою умовою для спостереження ЯМР. В цьому випадку в резонансному контурі генератора порушуються слабкі коливання, інтенсивність яких змінюється пропорційно до поглинання. При цьому досягається найбільша чутливість приладу та зменшується ймовірність насичення ядерного магнітного переходу.

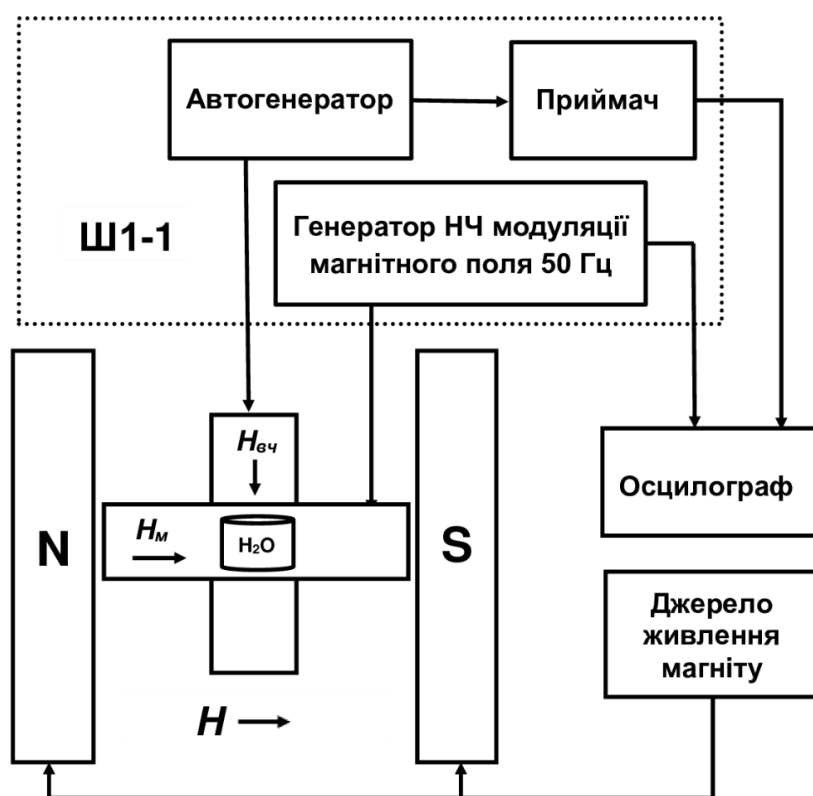


Рис. 1. Блок-схема спектрометра ЯМР

Методика та порядок виконання роботи

1. Ознайомитися з описом основних вузлів спектроскопа: генератора-підсилювача та осцилографа (прилад Ш1-1), частотоміра, блоків живлення.
2. Увімкнути електроживлення приладу Ш1-1 і встановити струм генерації $I_r < 10$ μ А.

3. Встановити модуляцію магнітного поля з амплітудою $\sim 10 \text{ E}$ ($I_M = 20 \text{ }\mu\text{A}$).

4. Синхронізувати розгорнення осцилографа із частотою модуляції магнітного поля.

5. Увімкнути блок живлення магніту. Встановити струм $I = 0,3 \text{ A}$. Повільно збільшуючи частоту, отримати сигнал поглинання на екрані осцилографа.

6. Відрегулювати амплітуду ВЧ-коливань і амплітуду модуляції магнітного поля безпосередньо за сигналом, що спостерігається.

Лабораторне завдання

1. Визначити величини статичного магнітного поля H при значеннях струму (I) через котушки магніту при його збільшенні $I = 0,3, 0,4, \dots, 0,9 \text{ A}$ та зменшенні $I = 0,9, 0,8, \dots, 0,3 \text{ A}$. За допомогою частотоміра визначити частоти, при яких спостерігається резонанс, після чого обчислити значення H_0 , вважаючи, що гіромагнітне відношення для протона $\gamma = 2,675 \cdot 10^4 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Гс}^{-1}$. В одній і тій же системі координат побудувати 2 графіки залежності статичного магнітного поля від струму $H(I)$, які відповідають збільшенню і зменшенню струму.

2. Визначити величини магнітного поля низькочастотної (НЧ) модуляції від показань мікроамперметра $I_M = 10, 20, 30, 40 \text{ }\mu\text{A}$. Обчислити значення поля в ерстедах (E). Для цього треба визначити значення частот ν_1 і ν_2 , при яких обидва ЯМР-сигнали, які спостерігаються на екрані осцилографа за 1 період модуляції 50 Гц , сходяться в один (рис. 2). При цих значеннях частот резонансне статичне поле буде дорівнювати, відповідно, $H_1 = H_0 + H_M$ і $H_2 = H_0 - H_M$. Це дозволяє за формулою умови ядерного резонансу визначити H_M .

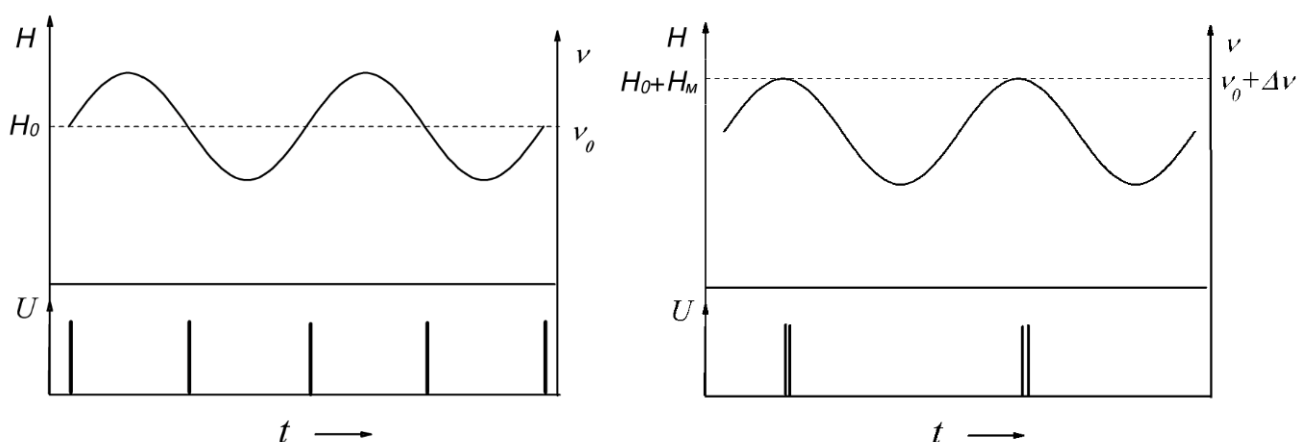


Рис. 2. Змінення магнітного поля та відповідні сигнали ЯМР $U(t)$, що спостерігаються на екрані осцилографа при значеннях статичного поля $H = H_0$ (ліворуч) і $H_1 = H_0 + H_M$ (праворуч)

3. Зняти залежність амплітуди і ширини сигналу поглинання (у довільних одиницях) від амплітуди магнітного поля ВЧ коливань $H_{ВЧ}$, вважаючи, що між струмом генерації $I_{Г}$ (показання мікроамперметра) та $H_{ВЧ}$ існує лінійна залежність. Вимірювання проводити при струмах генерації $I_{Г} = 0,5, 1,5, 2, 4, 6, \dots, 20, \dots$ (до повного зникнення сигналу) і фіксованому значенні $I_{М}$. Визначити оптимальне значення струму генерації $I_{Г}^{опт}$, що відповідає максимальному сигналу ЯМР.

4. Зняти залежність амплітуди і ширини сигналу поглинання від амплітуди поля НЧ модуляції $H_{М}$ при оптимальному $I_{Г} = I_{Г}^{опт}$ і максимальному струмі генерації $I_{Г} = I_{Г}^{макс}$.

Контрольні питання

1. Від яких факторів залежить ширина ліній поглинання?
2. Чому ширина лінії ЯМР менше ширини ЕПР приблизно на 2 порядки?
3. Що таке поздовжній і поперечний час релаксації та у чому полягає їх фізичний зміст?
4. У чому полягає зв'язок між коефіцієнтом поглинання та явищем насичення?
5. Яка потрібна мінімальна амплітуда модуляції магнітного поля для спостереження ліній поглинання?
6. Чинники, що визначають роздільну здатність радіоспектроскопа.
7. Чинники, що визначають чутливість радіоспектроскопа та методи її виміру.
8. Чому на екрані осцилографа спостерігаємо два сигнали за 1 період НЧ-модуляції (50 Гц) магнітного поля?

Література

1. Ingram D. Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies. – Plenum Press, 1967. – 534 p.
2. Andrew E. R. Nuclear Magnetic Resonance. – Cambridge University Press; 1st edition, 2009. – 280 p.
3. Slichter C. Principles of Magnetic Resonance. – Springer Series in Solid-State Sciences, 1996. – 670 p.
4. Stepin, L.D. Kurs lektsiï po kvantovoi radiofizike. – University of Virginia, 1963. – 167 p.
5. Посібник до лабораторних робіт по курсу «Квантова радіофізика» / укладачі: Мовчан С. П., Стьопін Л. Д., Комарь І. М., Ємець Б. Г., Ніколов О. Т. – Х. : ХДУ, 1972. – 115 с.
6. Зеленський С. Є., Охріменко Б. А. Лазерна спектроскопія : навчальний посібник для фізичних спеціальностей класичних університетів. – Київ, 2019. – 454 с.

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ СЛАБКОЇ КИСЛОТИ КОНДУКТOMETРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета роботи

- Вивчення електропровідності розчинів електролітів; визначення константи дисоціації слабого електроліту.

Електрична провідність розчинів електролітів

Сильні та слабкі електроліти. Розрізняють *провідники першого та другого роду*. У *провідниках першого роду* перенесення заряду здійснюється або за допомогою електронів, або за допомогою електронів і дірок. До таких провідників належать метали та напівпровідники. У *провідниках другого роду* електрична провідність обумовлюється позитивними та негативними іонами. Це = розчини солей, кислот, лугів, сольові розплави, деякі кристали солей.

Речовини, у яких перенесення електрики в електричному полі здійснюється за допомогою заряджених частинок – іонів, називають *електролітами*.

Електроліти поділяються на сильні та слабкі. До *сильних* відносять речовини, що повністю розпадаються на іони при розчиненні. *Слабкі* електроліти розпадаються на іони лише частково. Частка молекул, що розпалися на іони, називається *ступенем дисоціації* (α). Якщо в результаті дисоціації молекул бінарного електроліту виходить один катіон та один аніон, то константа дисоціації може бути виражена рівнянням:



рівноважна концентрація: $C - \alpha C \quad \alpha C \quad \alpha C$,

де C – початкова концентрація MA ; α – ступінь дисоціації MA .

$$K_{\text{дис}} = \frac{C_{M^+} \times C_{A^-}}{C_{MA}} = \frac{\alpha^2 \times C^2}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 \times C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 \times C}{(1 - \alpha) \times V},$$

де $V = 1/C$ – розведення, об'єм, в якому міститься 1 моль електроліту.

Питома електрична провідність. *Електрична провідність* – це здатність речовин проводити електричний струм під впливом зовнішнього

електричного поля. Електрична провідність (G) – величина, обернена до електричного опору $G = 1/R$.

$$G = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \kappa \cdot \frac{S}{l},$$

де ρ – питомий опір, Ом·м;

S – поперечний переріз, м²;

l – довжина провідника, м;

κ – питома електрична провідність, См/м (сименс/метр).

Одиниця вимірювання G – сіменс (См), 1 См = 1 Ом⁻¹.

Питома електрична провідність розчину характеризує провідність об'єму розчину між двома паралельними електродами, що мають площу по 1 м² і розташовані на відстані 1 м один від одного. Одиниця виміру у системі СІ $[\kappa] = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Питома провідність розчину електроліту визначається кількістю іонів, що переносять електроенергію та швидкістю їх міграції:

$$\kappa = \alpha CF (U_+ + U_-),$$

де α – ступінь дисоціації електроліту;

C – молярна концентрація еквівалента, моль/м³;

F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль;

U_- , U_+ – абсолютні швидкості руху катіона та аніона при градієнті потенціалу поля 1 В/м; $[U_-] = [U_+] = \text{м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$.

З рівняння випливає, що κ залежить від концентрації як для сильних, так і для слабких електролітів (рис. 1).

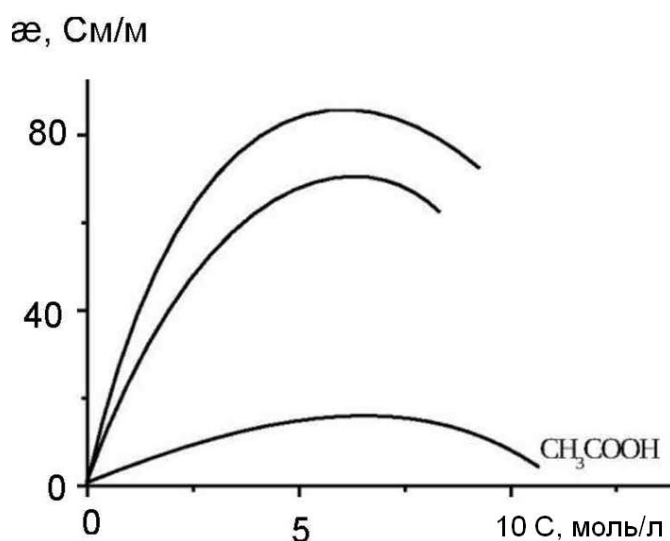


Рис. 1. Залежність питомої електричної провідності від концентрації електролітів у водних розчинах

У розведених розчинах при $C \rightarrow 0$ κ прагне до питомої електропровідності води, яка становить близько 10^{-6} См/м і обумовлена присутністю іонів H_3O^+ і OH^- . Зі зростанням концентрації електроліту κ спочатку збільшується, що відповідає збільшенню числа іонів у розчині. Однак чим більше іонів у розчині сильних електролітів, тим сильніше проявляється іонна взаємодія, що призводить до зменшення швидкості руху іонів. У слабких електролітів у концентрованих розчинах помітно знижується ступінь дисоціації і, отже, кількість іонів, що переносять електричний заряд. Тому майже завжди залежність питомої електричної провідності від концентрації електроліту проходить через максимум.

Молярна та еквівалентна електричні провідності. Щоб виділити ефекти іонної взаємодії, питому електричну провідність κ ділять на молярну концентрацію (C , моль/м³) і отримують *молярну електричну провідність* Λ ; або ділять на молярну концентрацію еквівалента та отримують *еквівалентну провідність*.

$$\lambda = \kappa / C.$$

Одиницею вимірювання λ є м²·См/моль: $[\lambda] = \text{м}^2 \cdot \text{См} / \text{моль}$.

Фізичний сенс еквівалентної провідності: еквівалентна провідність чисельно дорівнює електричній провідності розчину між двома паралельними електродами, що розташовані на відстані 1 м і мають таку площу, що об'єм розчину між електродами містить один моль еквівалента розчиненої речовини (у випадку молярної електричної провідності – один моль розчиненої речовини). Таким чином, у разі еквівалентної електричної провідності в цьому об'ємі буде N_A позитивних і N_A негативних зарядів для розчину будь-якого електроліту за умови його повної дисоціації (N_A – число Авогадро). Тому якби іони не взаємодіяли один з одним, то λ зберігалася б постійною при всіх концентраціях. У реальних системах λ залежить від концентрації (рис. 2). При $C \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$, величина $\lambda \rightarrow \lambda^\infty$, що відповідає відсутності іонної взаємодії.

$$\lambda = \kappa / C = \frac{\alpha C F (U_+ + U_-)}{C} = \alpha F (U_+ + U_-),$$

$$C \rightarrow 0, \alpha \rightarrow 1, \lambda \rightarrow \lambda^\infty,$$

$$\lambda^\infty = F (U_+ + U_-) = F U_+ + F U_-.$$

Добуток $F U_i^\infty = \lambda_i^\infty$ називають граничною еквівалентною електричною провідністю іонів, або граничною рухливістю іонів:

$$\lambda^{\infty} = \lambda_{+}^{\infty} + \lambda_{-}^{\infty}.$$

Це співвідношення встановлено Кольраушем і називається *законом незалежного руху іонів*. Гранична рухливість є специфічною величиною даного виду іонів і залежить тільки від природи розчинника і температури. Рівняння для молярної електричної провідності набуває вигляду:

$$\Lambda^{\infty} = \nu_{+} \lambda_{+}^{\infty} + \nu_{-} \lambda_{-}^{\infty},$$

де ν_{+}, ν_{-} – число еквівалентів катіонів та аніонів, необхідних для утворення 1 моля солі.

Приклад:

$$\Lambda_{BaCl_2} = 2 \cdot \lambda_{1/2Ba^{2+}}^{\infty} + 2 \cdot \lambda_{Cl^{-}}^{\infty}.$$

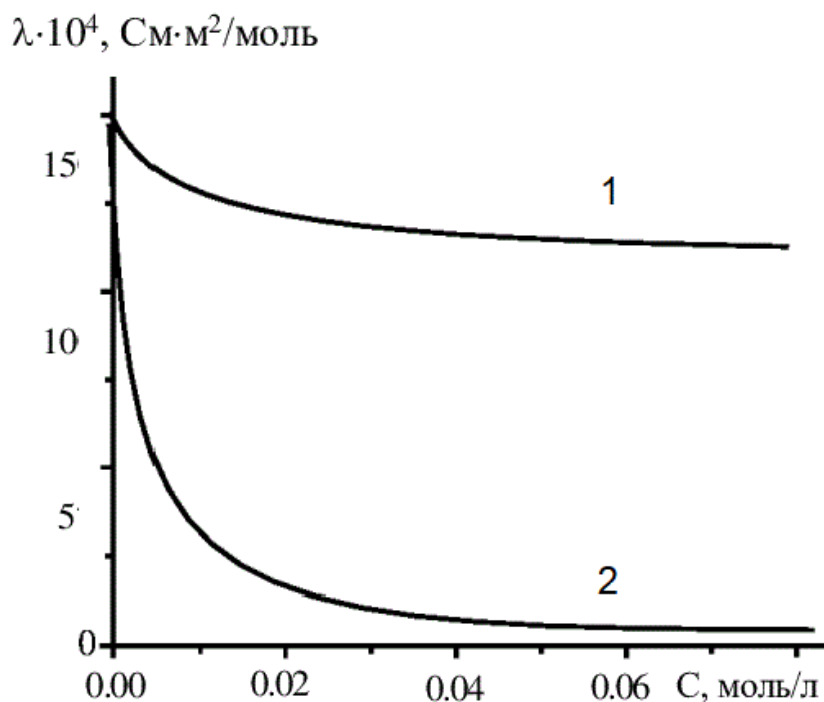


Рис. 2. Залежність еквівалентної електропровідності від концентрації для сильних (1) та слабких (2) електролітів

У випадку одновалентного електроліту, наприклад, HCl , $\lambda_{\text{HCl}}^{\infty} = \Lambda_{\text{HCl}}$, тобто молярна та еквівалентна електричні провідності збігаються.

Ступінь дисоціації через еквівалентну електропровідність та граничну еквівалентну електропровідність можна виразити як:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}}.$$

Зі збільшенням концентрації λ розчинів сильних електролітів зменшується, але незначно. Кольрауш показав, що λ таких розчинів при невисоких концентраціях підпорядковується рівнянню:

$$\lambda = \lambda^{\infty} - A\sqrt{C},$$

де A – стала, що залежить від природи розчинника, температури та валентного типу електроліту.

Кондуктометрія. Вимірювання електричної провідності – *кондуктометрія* широко застосовується в лабораторній практиці для визначення фізико-хімічних характеристик електролітів і розчинів.

Кондуктометричне титрування. Це один із фізико-хімічних методів аналізу, заснований на вимірі електропровідності системи. Він з успіхом застосовується у випадках, коли між аналізованим розчином і титрантом можуть протікати обмінні іонні або окислювально-відновлювальні реакції, в результаті яких змінюється електропровідна здатність розчину. Залежність електричної провідності розчину від об'єму титранту, що додається, зображують графічно. Отриманий графік називається *кривою кондуктометричного титрування*. Криві мають злам, що відповідає точці еквівалентності. На рис. 3 показані приклади кривих титрування кислот лугом.

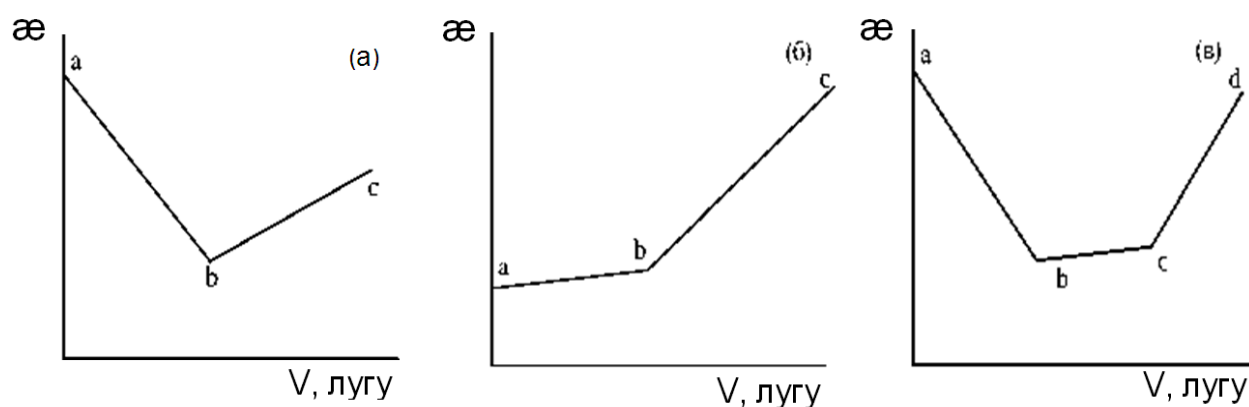


Рис. 3. Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти (а), слабкої (б) і суміші сильної і слабкої кислот з сильною основою (в)

Слід зазначити, що рухливість іонів H^+ та OH^- є аномально високою в порівнянні з іншими іонами:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{H}^+}^{\infty} (25^{\circ}\text{C}) &= 349,8 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{моль}; \\ \lambda_{\text{Na}^+}^{\infty} (25^{\circ}\text{C}) &= 50,1 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{моль}; \\ \lambda_{\text{OH}^-}^{\infty} (25^{\circ}\text{C}) &= 198,3 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{моль}; \\ \lambda_{\text{Cl}^-}^{\infty} (25^{\circ}\text{C}) &= 76,35 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 / \text{моль}.\end{aligned}$$

При титруванні сильної кислоти лугом (рис. 3 (а)) спочатку відбувається зниження електричної провідності розчину за рахунок заміну рухомого іона водню менш рухомим катіоном металу (ділянка ab). При додаванні до системи, після точки еквівалентності, надлишку лугу електрична провідність зростає за рахунок появи іонів OH^- (вільного лугу).

При титруванні слабкої кислоти (наприклад, CH_3COOH) лугом (NaOH) (рис. 3 (б)) мала електропровідність кислоти зростає за рахунок появи вільних іонів солі (сильного електроліту). Після точки еквівалентності в системі з'являються надлишкові іони OH^- , що мають велику рухливість, що призводить до різкого зростання електропровідності.

При титруванні суміші кислот (рис. 3 (в)) спочатку відтитрується сильна кислота (ділянка ab), а потім починається нейтралізація слабкої, мало-дисоційованої кислоти. При цьому утворюється добре дисоційована сіль, що призводить до підвищення κ (ділянка bc) до точки еквівалентності (c).

Подальше приливання надлишку лугу призводить до більш різкого зростання κ за рахунок іонів OH^- лугу (cd).

Увага! Прилади вмикати лише після перевірки схеми викладачем та у його присутності.

Завдання 1. Визначення сталої судини $K_{\text{суд}}$. У склянку для вимірювання налити 50 мл 0,01 н розчину КС1 і визначити опір розчину. Обчислити сталу судини за формулою: $K_{\text{суд}} = R \cdot \kappa$. Значення κ розчину КС1 0,01 н при 20° С дорівнює $0,00127 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Завдання 2. Визначення константи дисоціації оцтової кислоти. Визначивши сталу судини $K_{\text{суд}}$, вилити розчин КС1, ретельно промити судину дистильованою водою, обполоснути розчином оцтової кислоти і провести замір опору за описаною раніше методикою.

Відібрати 25 мл досліджуваного розчину оцтової кислоти і стільки ж – дистильованої води. Визначити опір розчину. Аналогічні виміри провести з трьома послідовними розведеннями. Отримані дані записати до таблиці та розрахувати κ , λ^v , λ^∞ , α , $K_{\text{дис}}$ для всіх розведень.

Розрахунки і графіки:

1. Розрахувати $K_{\text{суд}}$.

$$K_{\text{суд}} = R_{\text{КС1}} \cdot \kappa_{\text{КС1}}$$
2. Для 4 значень концентрації кислоти C розрахувати κ , λ^∞ , λ^v , α , $K_{\text{дис}}$.

$$\kappa_{1,2,3,4} = \frac{K_{\text{суд}}}{R};$$

$$\lambda_{1,2,3,4}^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty;$$

$$\lambda_{1,2,3,4}^v = \frac{\alpha}{C};$$

$$\alpha_{1,2,3,4} = \frac{\lambda^v}{\lambda^\infty};$$

$$K_{\text{дис}(1,2,3,4)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

3. Побудувати залежності $\alpha = f(C)$, $\lambda^v = f(C)$.

Таблиця 1

Результати вимірювань та розрахунків

Розчин	R , Ом	$K_{\text{суд}}$	α , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	λ^v , $\frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{кмоль}}$	λ^∞ , $\frac{\text{Ом} \cdot \text{см}^2}{\text{кмоль}}$	α	$K_{\text{дис}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
КС1							
CH ₃ COOH C=0,50							
CH ₃ COOH C=0,25							
CH ₃ COOH C=0,125							
CH ₃ COOH C=0,0625							

Контрольні питання

- Особливості перенесення електричного заряду у провідниках першого і другого роду.
- Фізичний зміст та аналітичний вираз питомої та еквівалентної електропровідності, залежність від концентрації та зв'язок між собою.
- Суть закону Кольрауша.
- Суть закону розведення Оствальда.
- Формули для розрахунку сталої судини α , λ^v , λ^∞ , α , $K_{\text{дис}}$.
- Значення електролітичного обміну для життєдіяльності організму.
- Роль кондуктометричного титрування у фармації.

Література

- Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу : навчальний посібник. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.

Лабораторна робота 7

ТЕПЛОФІЗИКА БІОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩ ТА ПАРАМЕТРИ ТЕПЛООБМІННИХ ПРОЦЕСІВ

Мета роботи

- Освоєння прийомів виконання теплофізичних вимірів та розрахунків.
- Визначення сталої часу охолодження (теплової сталої) та коефіцієнта тепловіддачі води в різних умовах охолодження.
- Визначення теплової сталої та коефіцієнта тепловіддачі фізіологічного розчину.

Загальні відомості

У ході виконання різних медичних та біологічних завдань буває необхідним здійснити охолодження чи нагрівання конкретного біологічного об'єкта. Наприклад, процеси заморожування лежать в основі методів кріобіології та кріомедицини, тоді як застосування фізіотерапевтичних методів зазвичай призводить до нагрівання об'єкта.

Поширення теплоти у просторі називають теплообміном (або *теплопередачею*), оскільки при цьому реалізується обмін внутрішньою енергією між окремими елементами (областями) середовища. Перенесення теплоти здійснюється трьома основними способами: теплопровідністю, конвекцією та випромінюванням.

Теплопровідність є молекулярним перенесенням теплоти в тілах (або між ними), обумовленим відмінністю температур в розглянутому просторі.

Конвекція можлива лише у поточному середовищі. Під конвекцією теплоти розуміють процес її перенесення при переміщенні об'ємів рідини або газу (проточного середовища) у просторі з області з однією температурою в область з іншою. При цьому перенесення теплоти нерозривно пов'язано з перенесенням самого середовища.

Теплове випромінювання електромагнітних хвиль широкого спектра частот здійснює будь-яке тіло, що має температуру вище за абсолютного нуля. Електромагнітні хвилі під час взаємодії з іншим тілом підвищують температуру останнього. Послідовні події – перетворення внутрішньої енергії речовини на енергію випромінювання, перенесення випромінювання та його поглинання іншою речовиною – становлять елементи процесу теплообміну випромінюванням. У природі та техніці елементарні процеси поширення теплоти – теплопровідність, конвекція та теплове випромінювання – дуже часто відбуваються спільно.

Теплопровідність у чистому вигляді переважно має місце лише у твердих тілах. Конвекція теплоти завжди супроводжується теплопро-

відністю. Спільний процес перенесення теплоти конвекцією та теплопровідністю називається конвективним теплообміном.

Для конкретних цілей виконуються розрахунки, під час яких визначають рівень конвективного теплообміну між потоками рідини (або газу) та поверхнею твердого тіла; цей процес конвективного теплообміну називають *конвективною тепловіддачею* (або просто *теповіддачею*).

Процеси теплопровідності та конвективного теплообміну можуть супроводжуватись випромінювальним теплообміном. Теплообмін, обумовлений спільним перенесенням теплоти випромінюванням та теплопровідністю, називають *радіаційно-кондуктивним* теплообміном. Якщо перенесення теплоти здійснюється додатково ще й конвекцією, такий процес називають *радіаційно-конвективним* теплообміном. Іноді радіаційно-кондуктивне та радіаційно-конвективне перенесення теплоти називають *складним* теплообміном.

Процеси теплообміну можуть відбуватися в різних середовищах: у чистих (без домішок) речовинах і різних сумішах, при зміні та без змін агрегатного стану робочих середовищ тощо. Залежно від цього теплообмін протікає по-різному та описується різними рівняннями.

Багато процесів перенесення теплоти супроводжуються перенесенням речовини. Наприклад, при випаровуванні води в повітря, крім теплообміну, може відбутися і перенесення пари, що утворилася в пароповітряній суміші. У загальному випадку перенесення пари здійснюється як молекулярним, так і конвективним шляхом. Спільне молекулярне і конвективне перенесення маси називають *конвективним масообміном*. За наявності масообміну процес теплообміну ускладнюється, теплота додатково може переноситися разом з масою речовин, що дифундують.

У загальному випадку перенесення теплоти в суміші різних речовин може бути спричинено неоднорідним розподілом інших фізичних величин, окрім температури. Наприклад, різниця концентрації компонентів суміші призводить до додаткового молекулярного перенесення теплоти (дифузійний термoeфект). Зазвичай перенесення теплоти, зумовлене подібними ефектами, порівняно невелике, і, як правило, ними можна знехтувати.

При теоретичному дослідженні теплообміну доводиться вводити деякі модельні уявлення про середовище, в якому відбуваються процеси, що вивчаються. Розглянуті гази, рідини та тверді тіла у переважній більшості випадків зручно вважати *суцільним середовищем*, тобто середовищем, при розгляді якого допустимо знехтувати його дискретною будовою.

Розрізняють *однорідні* та *неоднорідні* суцільні середовища. У перших фізичні властивості у різних точках однакові за однакових температури й тиску, у неоднорідних середовищах ці властивості = різні. Розрізняють також *ізотропні* та *анізотропні* суцільні середовища. У будь-якій точці

ізотропного середовища його фізичні властивості не залежать від обраного напрямку: навпаки, в анізотропному середовищі деякі властивості у цій точці можуть бути функцією напрямку. Найбільш вивчений теплообмін в ізотропних середовищах.

Суцільне середовище може бути *однофазним* і *багатофазним*. В однофазному середовищі, що складається з чистої (без домішок) речовини або суміші речовин, властивості змінюються в просторі *безперервно*. У багатофазному середовищі, яке складається з ряду однофазних частин, на межі розділу властивості змінюються стрибками. Теплообмін в однофазних та багатофазних системах протікає по-різному.

Методи вивчення фізичних явищ

У фізиці явища природи описують та досліджують на основі феноменологічного та статистичного методів. Метод опису, що ігнорує мікроскопічну структуру речовини й розглядає її як суцільне середовище (континуум), називається *феноменологічним*. Феноменологічний метод дослідження дає можливість встановити деякі загальні співвідношення між параметрами, що характеризують явище, що розглядається *в цілому*. Феноменологічні закони мають дуже загальний характер, а роль конкретного фізичного середовища враховується коефіцієнтами, що визначаються безпосередньо з досвіду.

Інший шлях вивчення фізичних явищ ґрунтується на вивченні внутрішньої структури речовини. Середовище розглядається як деяка фізична система, що складається з великої кількості молекул, іонів або електронів із заданими властивостями та законами взаємодії. Одержання *МАКРО*скопичних характеристик за заданими *МІКРО*скопичними властивостями середовища становить основне завдання методу, який називається *статистичним*. Як перший, так і другий метод мають свої переваги та недоліки.

Феноменологічний метод дозволяє відразу встановити спільні зв'язки між параметрами, що характеризують процес, і використовувати експериментальні дані, точність яких визначає і точність методу. У цьому полягає перевага використання феноменологічного підходу щодо явища. Проте сам факт проведення дослідів для виявлення характеристики фізичного середовища є водночас і недоліком методу, оскільки цим обмежує застосування феноменологічних законів. Крім цього, сучасний експеримент дуже складний і найчастіше є дорогим.

Статистичний метод дозволяє отримати феноменологічні співвідношення виходячи з заданих властивостей мікроскопічної структури середовища без додаткового проведення експерименту – у тому його перевага. Недоліком статистичного методу є його складність, через що отримати кінцеві розрахункові співвідношення можливо лише для

найпростіших фізичних моделей речовини. Окрім того, для реалізації методу потрібно знання низки параметрів, визначення яких є предметом дослідження спеціальних розділів фізики.

В основу дослідження процесів теплообміну покладено феноменологічний метод. Аналітична теорія при цьому ігнорує подробиці молекулярної будови речовини та розглядає речовину як суцільне середовище. Такий підхід є правомірним, якщо розміри об'єкта дослідження досить *великі* в порівнянні з *відстанями* ефективної міжмолекулярної взаємодії.

Температурне поле

Явище теплопровідності є процесом поширення теплової енергії при безпосередньому зіткненні окремих частинок тіла або окремих тіл, що мають різні температури. Теплопровідність обумовлена рухом мікрочастинок речовини. При цьому в газах перенесення енергії здійснюється шляхом *дифузії молекул та атомів*, а в рідинах та твердих тілах – діелектриках – за допомогою *пружних хвиль (фононів)*. У металах перенесення енергії в основному здійснюється шляхом дифузії вільних електронів, а роль пружних коливань кристалічних решіток тут другорядна.

Слід зазначити, що в рідинах та газах чиста теплопровідність може бути реалізована при виконанні умов, що унеможливають перенесення тепла конвекцією. Будь-яке фізичне явище у загальному випадку супроводжується зміною у просторі та часі істотних для даного явища фізичних величин. Процес теплопровідності, як і інші види теплообміну, може мати місце лише за умови, що у різних точках тіла (чи системи тіл) температура *неоднакова*. В загальному випадку процес передачі теплоти теплопровідністю у твердому тілі супроводжується зміною температури, як у просторі, так і у часі.

Аналітичне дослідження теплопровідності зводиться до вивчення просторово-часової зміни температури, тобто знаходження рівняння

$$T = f(x, y, z, t). \quad (1)$$

Рівняння (1) є математичним виразом *температурного поля*. Таким чином, температурне поле є сукупність значень температури у всіх точках простору, що вивчається, для кожного моменту часу t .

Розрізняють *стаціонарне* та *нестационарне* температурні поля. Рівняння (1) є записом найбільш загального виду температурного поля, коли температура змінюється з часом від однієї точки до іншої. Таке поле відповідає тепловому режиму теплопровідності, що не встановився, і має назву нестационарного температурного поля. Якщо температурний режим є встановленим, то температура в кожній точці поля з часом залишається

незмінною, і таке температурне поле називається стаціонарним. В цьому випадку температура є функцією лише координат:

$$T = f_1(x, y, z); \frac{dT}{dt} = 0. \quad (2)$$

Температурне поле, яке відповідає умовам (2), називається стаціонарним.

Температурний градієнт

Якщо з'єднати точки тіла, що мають однакову температуру, отримаємо поверхню рівних температур, яка називається *ізотермічною*. Отже, ізотермічною поверхнею називається геометричне місце точок у температурному полі, що мають однакову температуру.

Оскільки та сама точка тіла не може одночасно мати різні температури, то ізотермічні поверхні не перетинаються. Вони або закінчуються на поверхні тіла, або повністю розташовуються всередині самого тіла.

Перетин ізотермічних поверхонь дає на цій площині сімейство кривих ізотермічних ліній (ізотерм). Вони мають ті самі властивості, що й ізотермічні поверхні, тобто не перетинаються, не обриваються всередині тіла, закінчуються на поверхні чи цілком розташовуються усередині тіла.

Температура в тілі змінюється лише у напрямках, що перетинають ізотермічні поверхні. При цьому *найбільший* перепад температури на одиницю довжини відбувається у напрямку нормалі до ізотермічної поверхні (тобто в напрямку, перпендикулярному до ізотермічної поверхні).

Зростання температури у напрямку нормалі до ізотермічної поверхні характеризується *градієнтом температури*. Градієнт температури – це вектор, спрямований вздовж нормалі до ізотермічної поверхні у бік *зростання* температури, він чисельно дорівнює похідній від температури у цьому напрямі, тобто:

$$\mathbf{grad} T = \vec{n}_o \frac{dT}{dn}, \quad (3)$$

У рівнянні (3) $\vec{n}_o$ – одиничний вектор, нормальний до ізотермічної поверхні та спрямований у бік зростання температури; $\frac{dT}{dn}$ – похідна температури по нормалі n . *Позитивним* направленням вектора температурного градієнта вважається направлення в бік *зростання* температури. Значення температурного градієнта, взяте зі зворотнім знаком, називають *падінням температури*.

Скалярна величина температурного градієнта $\frac{dT}{dn}$ не однакова для різних точок ізотермічної поверхні. Вона більше там, де відстань Δn між ізотермічними поверхнями менше.

Тепловий потік. Закон Ж. Фур'є

Необхідною умовою поширення теплоти є нерівномірність розподілу температури в середовищі, що розглядається. Таким чином, для передачі теплоти теплопровідністю потрібно, щоб температурний градієнт не дорівнював нулю в різних точках тіла. Теплова енергія поширюється завжди лише у бік зменшення температури.

Згідно з гіпотезою, сформульованою Жаном Фур'є, кількість теплоти dQ_t (вимірюється в Дж), що проходить через елемент ізотермічної поверхні dS за проміжок часу dt , пропорційна температурному градієнту $\frac{dT}{dn}$.

$$dQ_t = -\lambda \cdot \frac{dT}{dn} \cdot dS \cdot dt. \quad (4)$$

Дослідним шляхом встановлено, що коефіцієнт пропорційності в рівнянні (4) є фізичний параметр речовини. Він характеризує здатність речовини проводити теплоту і називається *коефіцієнтом теплопровідності*.

Кількість теплоти, що проходить за одиницю часу через одиницю площі ізотермічної поверхні $q = dQ_t \frac{1}{dS} \frac{1}{dt}$ (вимірюється в Вт/м²), називається *поверхневою густиною теплового потоку*. Поверхнева густина теплового потоку є вектор, який визначається співвідношенням

$$\vec{q} = -\vec{n}_0 \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dn}. \quad (5)$$

Вектор поверхневої густини теплового потоку $\vec{q}$ спрямований по нормалі до ізотермічної поверхні. Його позитивний напрямок збігається з напрямком зменшення температури, тому що теплота завжди передається від більш гарячих частин тіла до холодних. Таким чином, вектори $\vec{q}$ та $\vec{grad}T$ лежать на одній прямій, але спрямовані у протилежні сторони. Це і пояснює наявність знака «мінус» у правих частинах рівнянь (4) і (5).

Лінії, дотичні до яких збігаються з напрямком вектора q , називаються лініями теплового потоку. Лінії теплового потоку ортогональні до ізотермічних поверхонь.

Скалярна величина вектора поверхневої густини теплового потоку q , Вт/м² дорівнює

$$q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dn}. \quad (6)$$

Численні досліді підтвердили справедливості гіпотези Фур'є. Тому рівняння (4), так само як і рівняння (5, 6), є математичним записом основного закону теплопровідності, тобто закону Фур'є: поверхнева густина теплового потоку пропорційна градієнту температури.

Кількість теплоти, що проходить в одиницю часу через ізотермічну поверхню S , називається *тепловим потоком* (вимірюється Дж/с, тобто у Ватах). Якщо градієнт температури для різних точок ізотермічної поверхні різний, то кількість теплоти, яка пройде через всю ізотермічну поверхню в одиницю часу $\Delta Q/\Delta t$, знайдеться як

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \int_S q dS = - \int_S \lambda \cdot \frac{dT}{dn} \cdot dS, \quad (7)$$

де dS – елемент ізотермічної поверхні.

Повна кількість теплоти Q , Дж, що пройшла за час t через ізотермічну поверхню S , дорівнює

$$Q_t = - \int_0^t \int_S \lambda \cdot \frac{dT}{dn} \cdot dS \cdot dt. \quad (8)$$

Зі сказаного випливає, що для визначення кількості теплоти, що проходить через якусь поверхню твердого тіла за формулами (7) і (8), необхідно знати температурне поле всередині тіла, що розглядається. Знаходження температурного поля є головним завданням аналітичної теорії теплопровідності.

Передумови постановки завдання по роботі

Для низки практичних завдань важливим є розгляд процесу перенесення теплоти за відсутності внутрішніх джерел теплоти, коли температура змінюється не тільки від точки до точки, але і з часом. Такі процеси теплопровідності, коли поле температури у тілі змінюється не тільки у просторі, а й у часі, називають *нестационарними*. Вони мають місце при нагріванні (охолодженні) найрізноманітніших об'єктів.

Серед практичних завдань нестационарної теплопровідності найважливіше значення мають процеси прагнення тіла до теплової рівноваги з навколишнім фізичним середовищем, тобто процеси прогріву або охолодження тіл, поміщених у середовище із заданим тепловим станом.

Першим це фізичне завдання розглянув Ісаак Ньютон. Нехай є нагріте тіло з початковою температурою $T_0 = T(0)$; маса тіла m , теплоємність c , площа поверхні тіла S . Це тіло міститься в холоднішому середовищі (дуже великого обсягу) з температурою T_c . Тіло, оскільки його

температура вища за температуру навколишнього середовища, втрачає теплоту, і в результаті цього через деякий проміжок часу відбудеться вирівнювання температур тіла і навколишнього середовища.

Знайдемо зв'язок між температурою $T(t)$ тіла, яку воно матиме по закінченню часу t з початку процесу охолодження від початкової температури T_0 , та температурою навколишнього середовища T_c . Обчислимо кількість теплоти dQ , яку тіло втрачає при охолодженні. Для нескінченно малого проміжку часу dT воно пропорційне величині цього відрізка часу. Введемо коефіцієнт пропорційності h , який називається коефіцієнтом тепловіддачі. Цей коефіцієнт є характеристикою самого тіла та стану його поверхні. Так, гладка і шорстка поверхні того самого тіла будуть мати різні коефіцієнти h .

Коефіцієнт тепловіддачі є в загальному випадку складною функцією геометричних характеристик тіла, температури, швидкості течії рідини або газу, що контактує з тілом, щільності, в'язкості тощо.

Кількість теплоти, віддана тілом, пропорційна площі S , з якої відбувається віддача тепла, та різниці температур T тіла та навколишнього середовища T_c :

$$dQ = hS (T - T_c) dt. \quad (9)$$

З іншого боку, кількість теплоти dQ , відповідно до рівняння теплового балансу, дорівнює добутку маси тіла на питому теплоємність речовини цього тіла та на величину зниження температури dT :

$$dQ = - mcdT. \quad (10)$$

Прирівнюючи вирази (9) та (10), отримуємо рівняння, з якого можна знайти час t , протягом якого температура тіла знизиться до деякої величини $T(t)$:

$$hS (T - T_c) dt = - mcdT. \quad (11)$$

Інтегруючи рівняння (11) від початкової температури T_0 до кінцевої $T=T(t)$, отримаємо

$$\int_0^t dt = - \frac{mc}{hS} \int_{T_0}^{T(t)} \frac{1}{T - T_c} dT,$$

звідки

$$t = - \frac{mc}{hS} \int_{T_0}^{T(t)} \frac{dT}{T - T_c} = - \frac{mc}{hS} \ln \left\{ \frac{T(t) - T_c}{T_0 - T_c} \right\} \quad (12)$$

Вираз (12) називають законом Ньютона для охолодження. Величина $\frac{mc}{hS} = \tau$ має розмірність часу. Позначивши $\frac{mc}{hS}$ через τ , можемо формулу (12) переписати у вигляді

$$t = -\tau \ln \left\{ \frac{T(t) - T_c}{T_0 - T_c} \right\}. \quad (13)$$

Потенціювання виразу (13) дає формулу

$$T(t) = T_c + (T_0 - T_c) \exp(-t/\tau). \quad (14)$$

Формула (14) показує, що температура спочатку нагрітого тіла і температура навколишнього середовища T_c зрівняються тільки через нескінченно великий час (з рівняння виходить $T(t) = T_c$ лише при $t \rightarrow \infty$). Цей результат суперечить фактам, відомим кожному з нас на підставі особистого досвіду: температури тіла та навколишнього середовища вирівнюються зазвичай за цілком доступний для огляду проміжок часу $t \approx 4 \tau$. Очевидно, формула (14) враховує охолодження, що здійснюється тільки за рахунок контактної теплопередачі, і не враховує інших реальних процесів, що супроводжують охолодження тіла. Найважливішим із таких «додаткових» процесів є втрата тепла променевипусканням; наявність зазначених обставин призводить до кінцевого часу встановлення теплової рівноваги.

Незважаючи на деяку неповноту опису процесу охолодження, формула закону Ньютона дає цілком задовільні результати для великого числа при розрахунку теплообміну між нагрітим фізичним тілом і навколишнім рідким або газоподібним середовищем. Необхідно тільки не забувати про умови, в яких ця формула застосовується. Справді, суворіший розгляд процесу охолодження конкретного тіла показує, що він складається з трьох послідовних стадій. У перші моменти часу, коли нагріте тіло занурюється в навколишнє холодне середовище, логарифм різниці температури залежить від часу *нелінійно*. Цей перший (порівняно короткий) період охолодження називають *невпорядкованою стадією*. У цей час відбувається перерозподіл температури за обсягом нагрітого тіла. Потім настає друга стадія, коли процес повністю визначається лише умовами охолодження на межі між тілом та навколишнім середовищем, фізичними властивостями тіла, а також геометричною формою та розмірами. Саме друга стадія описується формулою Ньютона, тобто логарифм різниці температур змінюється згодом за лінійним законом. Цю стадію прийнято називати *регулярним режимом охолодження*. Третя стадія охолодження відповідає стаціонарному режиму, коли температура у всіх точках тіла дорівнює температурі навколишнього середовища (має місце теплова рівновага).

Визначення теплової сталої та коефіцієнта тепловіддачі води: завдання та методика виконання

I. Визначити коефіцієнт тепловіддачі h системи «рідке тіло – повітря» для водних зразків різної форми, що контактують із нерухожим повітрям. Рідкі зразки містяться в тонкостінних скляних судинах. (Визначення коефіцієнта h проводиться у припущенні, що вклад скляних стінок у процес теплопередачі незначний).

- Заповнити водою скляні судини, які мають *форму циліндра та кулі*. Виконати вимірювання площі стін судин, які контактують з рідиною. Визначити масу наливої води.

- Виконавши (за допомогою термопари) температурні вимірювання попередньо нагрітої рідини, отримати залежність температури рідкого тіла, що охолоджується, від часу (динаміку охолодження). В отриманій залежності визначити ділянку регулярного режиму охолодження. На підставі експериментальних даних визначити теплову сталу τ , а потім обчислити значення h .

II. Визначити вплив обдування повітряним потоком системи «рідке тіло – повітря» та обчислити коефіцієнт тепловіддачі h системи «рідке тіло – повітря» для водних зразків, що мають форми циліндра та кулі.

- Заповнити водою скляні судини, що мають *форми циліндра та кулі*.
- Виконавши за допомогою термопари температурні вимірювання попередньо нагрітих водних зразків, що мають форми циліндра та кулі, отримати залежність їхніх температур від часу при охолодженні в умовах обдування повітряним потоком системи «рідке тіло – повітря». В отриманих залежностях визначити ділянки регулярного режиму охолодження. На підставі експериментальних даних визначити теплові сталі τ , а потім обчислити значення h .

III. Визначити коефіцієнт тепловіддачі h системи «рідке тіло – вода» для зразків води у судині циліндричної форми та в судинні форми кулі, що розміщуються у ванні, заповненій водою кімнатної температури.

- Заповнити водою скляну судину, що має *форми циліндра та кулі*.
- Виконавши за допомогою термопари температурні вимірювання попередньо нагрітої *води* в циліндричній судині та в судинні форми кулі, поміщених у ванні з водою кімнатної температури, отримати залежність температури води від часу в процесі охолодження. В отриманій залежності визначити ділянку регулярного режиму охолодження. На підставі експериментальних даних визначити теплову сталу τ , а потім обчислити значення h .

IV. Поясніть вплив форми зразків і умов охолодження на h і τ . Зробіть необхідні висновки.

Визначення теплової сталої та коефіцієнта тепловіддачі фізіологічного розчину: завдання та методика виконання

I. Визначити коефіцієнт тепловіддачі системи «рідке тіло – повітря» для випадку, коли зразком є *фізіологічний розчин*, що контактує з нерухомим повітрям.

- Заповнити *фізіологічним розчином* скляну судину *циліндричної форми*. Виконати вимірювання площі стін судини, яка контактує з рідиною. Визначити масу *фізіологічного розчину*.

- Виконавши за допомогою термopарі температурні вимірювання попередньо нагрітого *фізіологічного розчину* в судині *циліндричної форми*, отримати залежність його температури від часу в процесі охолодження при кімнатній температурі при контакті з нерухомим повітрям. В отриманій залежності визначити ділянку регулярного режиму охолодження. На підставі експериментальних даних визначити теплову сталу τ , а потім обчислити значення h .

II. Визначити коефіцієнт тепловіддачі h системи «рідке тіло – вода» для зразка *фізіологічного розчину* в судині *циліндричної форми*, поміщеного у ванну, заповнену водою, яка не перемішується при кімнатній температурі.

- Заповнити *фізіологічним розчином* скляну судину *циліндричної форми*.

- Виконавши за допомогою термopарі температурні вимірювання попередньо нагрітого *фізіологічного розчину* в судині *циліндричної форми*, поміщеній у ванну, заповнену водою кімнатної температури, яка не перемішується, отримати залежність температури розчину від часу в процесі охолодження. В отриманій залежності визначити ділянку регулярного режиму охолодження. На підставі експериментальних даних визначити теплову сталу τ , а потім обчислити значення h .

III. Визначити коефіцієнт тепловіддачі h системи «рідке тіло – вода» для зразка *фізіологічного розчину* у судині *циліндричної форми*, поміщеній у ванну, заповнену водою, що перемішується при кімнатній температурі.

- Заповнити *фізіологічним розчином* скляну судину, що має форму циліндра.

- Виконавши за допомогою термopарі температурні вимірювання попередньо нагрітого *фізіологічного розчину* в судині *циліндричної форми*, поміщеній у ванну, заповнену водою, що перемішується при кімнатній температурі, отримати залежність температури розчину від часу в процесі охолодження при кімнатній температурі. В отриманій залежності визначити ділянку регулярного режиму охолодження. На підставі експериментальних даних визначити теплову сталу τ , а потім обчислити значення h .

IV. Поясніть вплив різних умов охолодження на h і τ для зразків *фізіологічного розчину* і зробіть необхідні висновки.

Контрольні питання

1. Перерахуйте мікроскопічні та макроскопічні характеристики середовища.
2. Дайте визначення теплового потоку.
3. Дайте визначення поверхневої густини теплового потоку.
4. Намалюйте графік температурної (T) залежності тіла, що вистигає, від часу (t) в координатах «час-температура»

$$T(t) = T_c + (T_0 - T_c) \exp(-t/\tau).$$

Вкажіть на осі абсцис відрізок від початку координат 0 до точки τ , тобто відрізок 0τ .

5. Яким чином, знаючи величину τ , можна обчислити коефіцієнт тепловіддачі h ?

6. Чи можна, знаючи величину τ , визначити час, достатній для того, щоб попередньо нагріте тіло в процесі охолодження прийняло температуру, що дорівнює температурі навколишнього середовища?

7. Пояснити, використовуючи мікроскопічні характеристики, послідовність подій, що забезпечують передачу тепла від нагрітого тіла до повітря, що його оточує.

Література

1. Методи біофізичних досліджень : методичний посібник до лабораторного практикуму / уклад.: Б. Г. Ємець. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 44 с.

ФІЗИЧНІ КОНСТАНТИ

Стала Планка, h	$6,62607015 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Стала Планка, $\hbar$	$1,05457180 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Атомна одиниця маси, а.о.м.	$1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд електрона, e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$ Кл
Маса електрона, m_e	$9,109 \cdot 10^{-31}$ кг
Маса протона, m_p	$1,6726 \cdot 10^{-27}$ кг
Відношення m_p/m_e	1836
Швидкість світла у вакуумі, c_0	$2,997925 \cdot 10^8$ м/с
Стала Больцмана, k	$1,3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Стала Рідберга, R_∞	$0,218 \cdot 10^{-17}$ Дж
Радіус першої борівської орбіти, a_0	$0,529175 \cdot 10^{-10}$ м
Діелектрична проникність вакууму, ϵ_0	$8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Частота, що відповідає енергії kT ($T = 300$ К)	$208,5$ см ⁻¹
Енергія фотона з $\lambda=0,5$ мкм	$3,973 \cdot 10^{-19}$ Дж
Магнетон Бора для електрона, $\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}$	$9,274 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
Магнітний момент електрона, $\mu_e = \frac{g_e\beta}{2}$	$9,285 \cdot 10^{-24}$ Дж/Тл
g -фактор електрона	-2,0023
Гіромагнітне відношення електрона	$1,76084 \cdot 10^{11}$ рад·с ⁻¹ ·Тл ⁻¹
$\gamma_e = \frac{ \mu_e }{S\hbar}$	
Ядерний магнетон Бора β_N (для протона)	$5,051 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл
Магнітний момент протона μ_p	$1,4106 \cdot 10^{-26}$
g -фактор протона $g_p = \frac{2\mu_p}{\beta_N}$	+5,585
Гіромагнітне відношення протона	$2,6752 \cdot 10^8$ рад·с ⁻¹ ·Тл ⁻¹

ДЛЯ НОТАТОК

Навчальне видання

Левченко Олександр Миколайович
Берест Володимир Петрович
Забєліна Ірина Анатоліївна

МЕТОДИ БІОФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Навчальний посібник

Коректор *О. В. Анцибора*
Комп'ютерне верстання *О. С. Чистякова*
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 5,07. Наклад 100 пр. Зам. № 45/24.

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна