

Межрегиональная олимпиада школьников

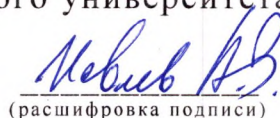
«Будущие исследователи — будущее науки»

**ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ
ПОДВИЖНОСТИ В КАДМИЕВОМ КОМПЛЕКСЕ
ТИОЦИОНАТА БУТИЛ-МЕТИЛ ИМИДАЗОЛИЯ
ПО ДАННЫМ ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ**

Секция: Физика

Научный руководитель: научный сотрудник кафедры ядерно-физических методов исследования Санкт-Петербургского государственного университета Иевлев Александр Вячеславович

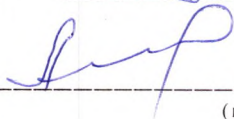

(подпись)


(расшифровка подписи)

Количество баллов,
полученных на защите

93

Председатель жюри


(подпись)


(расшифровка подписи)

Работу выполнила
учащаяся 11 класса
СУНЦ «Академическая гимназия
им. Д. К. Фаддеева СПбГУ»
г. Санкт-Петербург
Малахова Дарья Алексеевна

Саров
2025 год

ОГЛАВЛЕНИЕ:

Введение.

Цели и задачи.

Теоретическая часть:

- 1. ЯМР-спектрометрия**
- 2. ЯМР-релаксометрия**

Практическая часть.

Литература.

Введение.

Под термином «ионные жидкости» чаще всего подразумевают соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, то есть ниже 100 градусов Цельсия. Их уникальные свойства, такие как низкое давление паров, высокая ионная проводимость, широкий электрохимический потенциал и возможность тонкой настройки физико-химических характеристик путем изменения катионной и анионной структуры, привели к их широкому применению в различных областях, включая электрохимию, катализ, экстракцию и разделение веществ. Однако, для эффективного использования ИЖ в конкретных приложениях, необходимо глубокое понимание их молекулярной структуры и динамики. Внутримолекулярная подвижность ИЖ, определяемая движением отдельных фрагментов ионов, играет решающую роль в определении их физических и химических свойств

В данной работе основной интерес был направлен на изучение внутримолекулярной подвижности в комплексной ионной жидкости $[\text{BMIM}]_2\text{Cd}(\text{SCN})_4$, поскольку исследование этих систем идёт в рамках продолжения работ [1–3]. В качестве инструмента изучения внутримолекулярной подвижности мы использовали релаксометрию ЯМР. Для чего регистрировали изменения интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C при разных температурах в зависимости от интервала между импульсами в стандартной импульсной последовательности — инверсия-восстановление. По характеру изменения интегральных интенсивностей были вычислены времена спин-решёточной релаксации для отдельных спектральных линий.

Цели и задачи.

Цель работы: получить информацию о внутримолекулярной подвижности в ИЖ $[\text{BMIM}]_2\text{Cd}(\text{SCN})_4$.

Задачи:

- Регистрация данных изменения интегральной интенсивности спектральных линий ЯМР в зависимости от интервала в импульсной последовательности.
- Обработка полученных данных, вычисление времён спин-решёточной релаксации (получение температурных зависимостей)
- Вычисление времён переориентации отдельных молекулярных групп и энергии активации соответствующих этим движениям.

Теоретическая часть.

1. ЯМР-спектроскопия.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса - физико-химический метод анализа, используемый для определения структуры молекул, их динамики и взаимодействия. Он основан на явлении ядерного магнитного резонанса, возникающего при воздействии сильного магнитного поля на ядра атомов, обладающих ненулевым спином (например, ^1H , ^{13}C). Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса является наиболее применимым для решения аналитических задач среди всех радиоспектроскопических методов. Информация о количестве и строении тех или иных молекулярных образований может быть получена на основе регистрации амплитуды сигналов, спектров и релаксационных характеристик.

Многие атомные ядра обладают внутренним угловым моментом, называемым спином (I). Спин измеряется в единицах \hbar (постоянная Планка, делённая на 2π). Ядра с целым или полуцелым спином ($I \neq 0$) обладают магнитным моментом, который можно представить, как крошечный магнит. Когда ядро помещается в внешнее магнитное поле (B_0), его спин квантуется, то есть может принимать только определенные ориентации относительно поля. Для ядра со спином I , существует $2I + 1$ таких ориентаций. Например, для протона (^1H , $I = 1/2$) существуют два состояния: спин "вверх" (α) и спин "вниз" (β). Эти ориентации соответствуют различным энергетическим уровням. Разница в энергии между уровнями (ΔE) прямо пропорциональна силе магнитного поля: $\Delta E = \gamma \hbar B_0$, где γ – гиромагнитное отношение, характерное для данного ядра. Ядро может поглотить фотон электромагнитного излучения (радиоволны) определённой частоты (ν), если энергия фотона равна разнице энергий между спиновыми состояниями: $\Delta E = h\nu$. Эта частота называется собственной частотой колебаний и определяется уравнением: $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ - Эффект Зеемана. Сигнал ЯМР регистрируется как функция времени, с последующим применением преобразования Фурье, которое трансформирует его в функцию частоты. Полученный график называется спектром ЯМР. Положение сигналов в спектре (химический сдвиг) и их интенсивность несут информацию о структуре молекулы.

Принцип работы:

1. Образец помещается в сильное постоянное магнитное поле. Ядра с ненулевым спином обладают собственным магнитным моментом, который ориентируется либо параллельно, либо антипараллельно приложенному полю. Эти состояния имеют разную энергию, при этом в такой системе спинов формируются собственные колебания на частоте ν_0 .
2. В объёме образца с помощью катушки индуктивности формируется переменное радиочастотное магнитное поле в виде короткого РЧ-импульса с частотой ν_0 , для резонансного увеличения интенсивности переходов ядер

между энергетическими уровнями, сформированными благодаря эффекту Зеемана.

3. После выключения РЧ-импульса ядра стремятся вернуться в равновесное состояние благодаря чему вектор макроскопической намагниченности наводит в приёмно-передающей катушке ЭДС индукции, зависимость которой от времени регистрируется детектором. Этот сигнал называется сигналом свободной индукции (ССИ).

4. Сигнал ССИ является временной функцией. Для получения спектра, представляющего собой зависимость интенсивности сигнала от частоты, применяется Фурье-преобразование.

5. Полученные спектры можно анализировать.

2. ЯМР-релаксометрия.

ЯМР-релаксометрия – это метод, использующий явление ядерной спиновой релаксации для получения информации о физико-химических свойствах вещества. В отличие от стандартной ЯМР-спектроскопии, которая фокусируется на частотах резонансного поглощения, релаксометрия изучает *скорость* возвращения намагниченности системы к равновесию после воздействия радиочастотного импульса. Эти процессы характеризуются временем спин-решёточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации. Детально временная эволюция компонент макроскопической намагниченности описывается системой уравнений Блоха. Время спин-решёточной релаксации (T_1) характеризует скорость возвращения продольной намагниченности (намагниченности вдоль направления внешнего магнитного поля) к равновесному значению после возбуждения. Этот процесс происходит за счет взаимодействия ядерных спинов с окружающей средой (решёткой).

Стандартная последовательность инверсия-восстановление (inversion-recovery) — это один из наиболее распространенных методов в ЯМР-релаксометрии для измерения времени спин-решёточной релаксации T_1 . Она позволяет определить время, за которое продольная намагниченность возвращается к своему равновесному значению после инверсии.

Последовательность состоит из следующих этапов:

1. Инверсионный импульс (180° импульс): В начале эксперимента на систему ядерных спинов воздействует радиочастотный импульс с длительностью необходимой для поворота вектора макроскопической намагниченности на 180° относительно равновесного направления. Этот импульс полностью инвертирует намагниченность, переориентируя ее в противоположном направлении вдоль оси Z (M_z становится $-M_0$, где M_0 — равновесное значение макроскопической намагниченности).

2. Задержка (τ): После инверсионного импульса следует пауза длительностью τ . Во время этой паузы происходит продольная релаксация,

и намагниченность постепенно возвращается к своему равновесному значению M_0 .

3. Регистрирующий импульс (90° импульс): После паузы применяется импульс длительностью необходимой для поворота вектора макроскопической намагниченности на 90° , который вращает намагниченность в плоскости ХУ, т. е. в плоскость через которую проходит ось приёмно-передающей катушки. Амплитуда сигнала свободной индукции (ССИ), регистрируемого после этого импульса, пропорциональна проекции намагниченности на ось У в момент действия 90° импульса. Эта проекция зависит от времени τ и T_1 .

4. Повторение: Вся последовательность (180° - τ - 90°) повторяется несколько раз с различными значениями задержки τ . Для каждого значения τ регистрируется амплитуда ССИ.

Практическая часть.

Все измерения были проведены в ресурсном центре «Магнитно-Резонансных Методов Исследования» научного парка СПбГУ, на спектрометре Bruker Avance III (500 МГц по протонам и 127,5 МГц по углероду) в интервале температур от 263 К до 363 К с шагом 10 К, интервал между импульсами варьировался от 0,01 до 15 секунд при релаксационной задержке 15 с. Обработка результатов измерений и обработка спектров проводилась в программном пакете МестРенова версии 14.2, а последующий анализ и построение графиков зависимостей выполнялось в ПО MagicPlot 3.0.

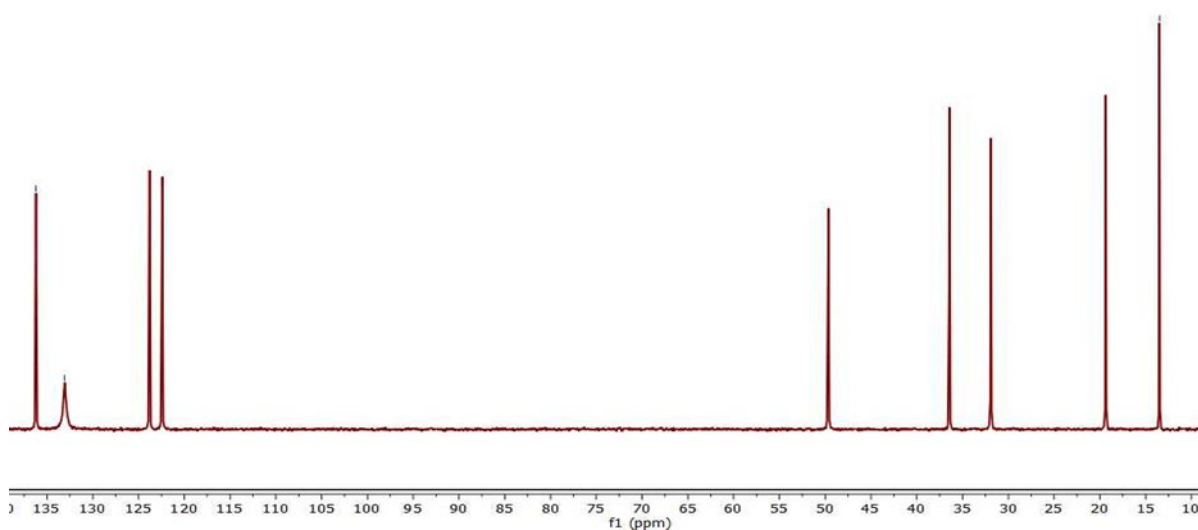


Рис 2. Углеродный спектр ЯМР ^{13}C комплексной ионной жидкости.

На рисунке 2 приведён спектр нашего соединения, на углеродном спектре хорошо видна спектральная линия углерода входящего в состав аниона тиоционата и имеет химсдвиг 133 м.д., протонный же спектр вполне стандартен для бутил-метил имидазолия и поэтому здесь не приводится. Смещение линии тиоционата по химсдвигу относительно базового образца вызвано вхождением аниона в металлический анионный комплекс с кадмием.

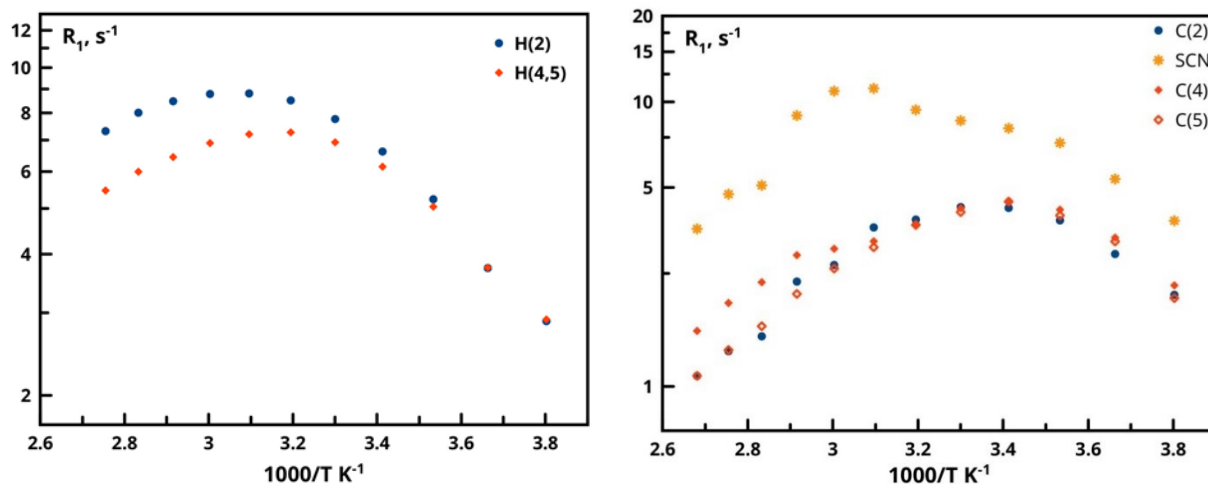


Рис 3. Температурная зависимость скорости спин-решёточной релаксации ядер углерода ^{13}C - справа и протонов ^1H — слева. Результаты приведены для групп имидазольного кольца и противоиона.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости скоростей спин-решёточной релаксации для разных спектральных линий углеродных и протонных спектров. Здесь мы приводим только информацию только для углеродов и протонов имидазольного кольца и тиоционата. Как видно из графиков для всех рассмотренных молекулярных групп температурная зависимость скорости релаксации имеет максимум.

Найдя значение максимума, мы вычислили времена переориентации для отдельных молекулярных групп, пользуясь релаксационной моделью БПП (Бломбергсена-Парселла-Паунда) согласно уравнениям показанным в работе [4]. Для решения этих уравнений относительно времён переориентации мы использовали программу, написанную в Mathcad, выбирая из двух реальных и двух мнимых корней только тот корень который имеет физический смысл

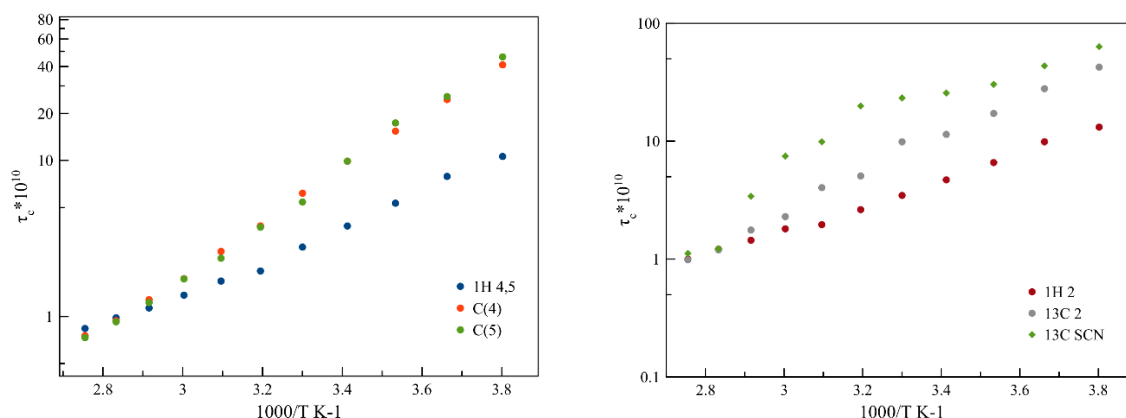


Рис.4 Температурная зависимость времени переориентации ядер 4 и 5 группы - справа и 2 группы (и SCN) - слева.

Как видно из графиков, показанных на рисунке 4, времена переориентации протонов меньше либо соизмеримы углеродным для каждой молекулярной группы, что вполне согласуется с теорией ведь у ядра углерода в молекулярной группе меньше степеней подвижности. Энергию активации переориентационных внутримолекулярных движений для каждой группы можно оценить из наклона температурной зависимости времени переориентации. Поэтому не удивительно, что для углерода она больше чем для протонов.

Вывод: методы ЯМР-релаксометрии могут дать исчерпывающую информацию как о внутримолекулярном, так и о межмолекулярном взаимодействии.

Литература.

- [1] O. Cabeza, L.M. Varela, E. Rilo, L. Segade, M. Domínguez-Pérez, D. Ausín, I. de Pedro, J.R. Fernández, J. González, M.P. Vazquez-Tato, Y. Arosa, E. López-Lago, R. de la Fuente, J.J. Parajó, J. Salgado, M. Villanueva, V. Matveev, A. Ievlev, J.A. Seijas, Synthesis, microstructure and volumetry of novel metal thiocyanate ionic liquids with [BMIM] cation, *J. Mol. Liq.* 283 (2019) 638–651.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.088>.
- [2] A.V. Ievlev, A.V. Koroleva, K.V. Tyutyukin, V.V. Matveev, O. Cabeza, L.M. Varela, NMR and X-ray photoelectron spectroscopy possibilities for study complex ionic liquids, in: *Magn. Reson. ITS Appl.*, St. Petersburg University Publishing House, Saint-Petersburg, 2020: pp. 89–91.
- [3] O. Cabeza, L. Segade, M. Domínguez-Pérez, E. Rilo, D. Ausín, J.A. Seijas, M.P. Vazquez-Tato, V. Matveev, A. Ievlev, J. Salgado, L.M. Varela, Strange behaviour of transport properties in novel metal thiocyanate based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 340 (2021) 117164.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117164>.
- [4] V. V. Matveev, D.A. Markelov, A. V. Ievlev, E.A. Brui, K. V. Tyutyukin, E. Lähderanta, Molecular mobility in several imidazolium-based ionic liquids according to data of ^1H and ^{13}C NMR relaxation, *Magn. Reson. Chem.* 56 (2018). <https://doi.org/10.1002/mrc.4681>.

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки»

Финальный тур

Шифр

Pa-4

Предмет Физика

ФИО участника (полностью) Манажова Дарья
Алексеевна

Дата рождения (дд.мм.гггг) 02.06.2007г.

Город Петербург Область г. Санкт-Петербург

Образовательное учреждение СУНЦ «Академическая
гимназия им. Д.Ф. Раддеева СХТУ»

Класс 11

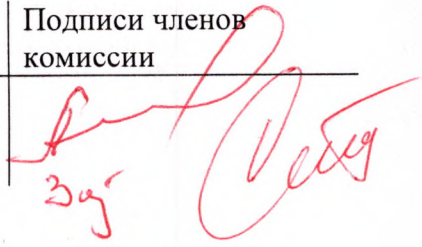
Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки»

Финальный тур

ФИЗИКА

Шифр

Pa-4

Задача №1	Задача №2	Задача №3	Задача №4	Задача №5	Итоговый балл	Подписи членов комиссии
25	0	10	25	—	60	

№4 По уравнению Клапейрона-Менделеева
 $pV = \nu RT$ из условия известно, что $p' = 2p$ $V' = \frac{1}{3}V$ $T = \text{const}$
 $\frac{2}{3}pV = \nu'RT$ — мы видим, что часть пара конденсировалась
 а именно, в газообразном состоянии осталось $\frac{2}{3}\nu$ водян-
 ного пара.

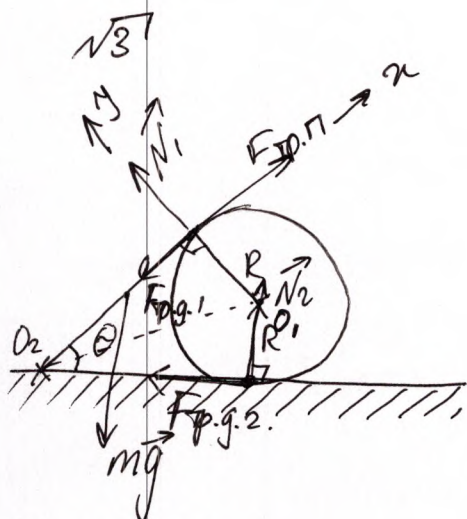
Это означает, что $p' = 2p = p_{\text{н.п.}}$, где $p_{\text{н.п.}}$ — давление
 насыщенных паров при 373 К.

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{9 \cdot 10^{-3}}{18} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$$

$$V = \frac{\nu RT}{p_{\text{н.п.}}} = \frac{\frac{1}{2} \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 373}{1020} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 3 \text{ л}$$

$$p_{\text{н.п.}} = p_{\text{атм}} = 1020 \text{ Па}$$

Ответ: 3 литра



Условие покоя (M):

$$\sum M = 0 = F_{sp.1} \cdot R \cdot \sin 90^\circ - F_{sp.2} \cdot R \cdot \sin 90^\circ$$

$$F_{sp.1} = F_{sp.2} = F_{sp.}$$

$F_{sp.} = F_{sp.1} = F_{sp.2}$
(по III з. Ньютона)

~~Δ (m): по II з. Ньютона:~~

$$\begin{aligned} O_y: N_1 - mg \sin \theta &= 0 \\ O_x: F_{sp.} - mg \cos \theta &= 0 \end{aligned}$$

~~Δ O2 (m): $\sum M = 0$~~

$$\begin{aligned} mg \cdot \frac{l}{2} \cdot \cos \theta &= N_1 \cdot l \cdot \sin 90^\circ \\ N_1 &= mg \cos \theta \end{aligned}$$

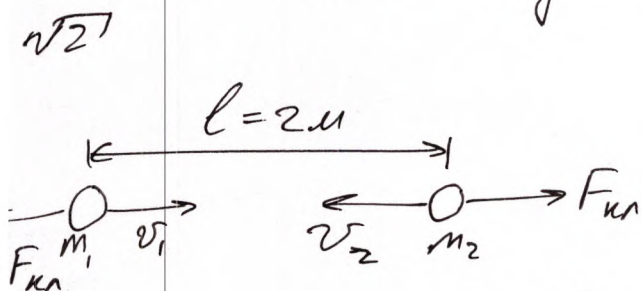
$$O_y: N_1 - mg \sin \theta = 0$$

$$O_x: F_{sp.} - mg \cos \theta = 0 \Leftrightarrow F_{sp.} = mg \cos \theta = Rg \cos \theta$$

$$m = \rho l = \rho R \cot \theta \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

Ответ: $Rg \cos \theta \cot \frac{\theta}{2}$

10



В начальный момент времени:

$$F_{кл.} = k \frac{|q_1 q_2|}{r^2} = 11,25 \cdot 10^{-3}$$

по II з. Ньютона

$$\begin{cases} a_1 = \frac{F_{кл.}}{m_1} = \frac{11,25}{6} = \ddot{x}_1 \\ a_2 = \frac{F_{кл.}}{m_2} = \frac{11,25}{4} = \ddot{x}_2 \end{cases}$$

Пусть $k|q_1 q_2| = \alpha$

$$r(t) = l - t(v_1 + v_2) + \frac{t^2}{2}(\ddot{x}_1 + \ddot{x}_2)$$

$$\dot{r}(t) = t(\ddot{x}_1 + \ddot{x}_2) - (v_1 + v_2)$$

$$a_1(t) = \frac{\alpha}{m_1} \cdot \frac{1}{r^2}$$

Расстояние между зарядами будет уменьшаться,
расстояние

Межрегиональная олимпиада школьников
«Будущие исследователи – будущее науки»

Финальный тур

а значит сила Фурлонса, и, следовательно, ускорение будет увеличиваться.

Из-за возникновения сопротивления $\frac{1}{r_2}$ в $r(t)$ посчитать трудно.

$\sqrt{1}$

Дано:

$$v_1 = 200 \frac{\text{км}}{\text{ч}} = 55 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

$$v_2 = 300 \frac{\text{км}}{\text{ч}} = 83 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

$$B = 48 \cdot 10^{-6} \text{ Тл}$$

$$l_2 = 55,7 \text{ м}$$

$$l_1 = 35,6 \text{ м}$$

$$\Delta \varphi_1 = \frac{d\varphi_1}{dt} = \frac{B dS_1}{dt} = \frac{B l_1 v_1}{dt} = 1 \text{ В}$$

$$\Delta \varphi_2 = \frac{d\varphi_2}{dt} = \frac{B dS_2}{dt} = \frac{B l_2 dx}{dt} = B l_2 v_2 = 9,2 \text{ В}$$

Ответ: 1 и 0,2.

(25)