



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт Электроэнергетики и электроники
Кафедра Электроэнергетические системы и сети

О Т Ч Е Т

**по производственной практике
(научно-исследовательская работа 2)**

Санниковой Ирины Олеговны

обучающего(ей)ся в группе ЭСм-1-18

по образовательной программе

«Электроэнергетические системы, сети, электропередачи,

их режимы, устойчивость и надежность »

направления подготовки

13.04.02-Электроэнергетика и электротехника

ОТЧЕТ ПРОВЕРИЛ

Руководитель практики

Туранов А.Н.

«21» мая 2020г.

ОЦЕНКА при защите отчета:

Председатель комиссии

Члены комиссии

Максимов В.В. _____

Галиев И.Ф. _____

Шагидуллин А.В. _____

«21» мая 2020г.

Казань, 2020 г.

Содержание

Введение.....	3
1. Краткая информация о предприятии.....	4
2. Теоретическая часть. Ядерный магнитный резонанс	7
2.1 Спектрометр ЯМР.....	10
2.2 Преимущества и недостатки ЯМР.....	14
3. Экспериментальная часть.....	15
Заключение.....	20
Список литературы.....	21

Введение

Место прохождения практики -кафедра «Физико-технические проблемы энергетики» Казанского физико-технического института им. Завойского Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук» (КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН).

Целью научной исследовательской работы является проведение экспериментальных исследований и наблюдений для углубления знаний о явлении ядерного магнитного резонанса.

1. Краткая информация о предприятии

3 апреля 1945 года Постановлением Совета народных комиссаров в Казани был открыт филиал Академии наук СССР – КФАН СССР.

Фундамент КФАН СССР закладывался в годы Великой Отечественной войны, когда исследования плечом к плечу вели казанские ученые и сотрудники эвакуированных в столицу Татарской АССР институтов Академии наук СССР. При деятельном участии выдающегося ученого и общественного деятеля Александра Ерминингельдовича Арбузова почти за месяц до окончания Великой отечественной войны Совнарком СССР принял постановление об открытии Казанского филиала АН СССР.

28 августа 1945 года Президиум Академии наук СССР утвердил структуру КФАН.

В составе КФАН были организованы Физико-технический, Химический, Геологический и Биологический институты, Институт языка и литературы, а также Сектор водохозяйственных проблем и энергетики и Сектор научно-технической пропаганды.

Возглавил КФАН СССР академик А.Е. Арбузов, представитель Президиума АН СССР в Казани. Под его руководством произошло формирование первоначальной структуры КФАН СССР, становление его институтов.

КФАН СССР расположился в здании бывшей Ксенинской женской гимназии (памятник архитектуры), построенном в 1839 году архитектором Ф.И. Петонди.

1965 году Химический институт им. А.Е. Арбузова и Институт органической химии АН СССР (создан в 1958 году) были объединены в Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова АН СССР. Достойный преемник своего отца, выдающийся ученый академик Борис

Александрович Арбузов возглавлял ИОФХ им. А.Е. Арбузова с 1965 по 1971 год.

Таким образом, в структуре КФАН СССР были созданы академические институты, научные направления которых были актуальны для поволжского региона. После завершения реформы высшей школы и Академии наук, деятельность КФАН СССР, приостановленная в 1963 году наряду с другими структурами АН СССР, возобновлена в 1972 году.

Во главе возрожденного Казанского филиала встает М.М. Зарипов, при нем КФАН СССР приобретает новую структуру.

Под началом П.А. Кирпичникова, возглавившего КФАН СССР в 1982 году, сотрудничество академической и вузовской науки оформляется в форме договоров о творческом научном содружестве. Получают развитие подразделения научного обслуживания и социальной сферы филиала, построен жилой дом для сотрудников институтов.

В 1984 году Казанскому физико-техническому институту присвоено имя Е.К. Завойского.

В 1990 году под руководством В.Е. Алемасова КФАН СССР одним из первых был преобразован в региональный научный центр – Казанский научный центр АН СССР (КазНЦ АН СССР).

В этот период в его составе – Казанский физико-технический институт *им. Е.К. Завойского*, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казанский институт биологии, Институт языка и литературы им. Г. Ибрагимова. Получили развитие казанские школы механиков и энергетиков. Из Казанского физико-технического института в самостоятельные институты выделились Институт механики и машиностроения и Отдел энергетики (на правах института). При Президиуме КазНЦ РАН созданы новые научно-вспомогательные подразделения:

Патентный отдел, Отдел экономики. Издавалась газета научного сообщества КазНЦ РАН «Наука», построен дом для молодых специалистов.

В начале 90-х годов, в условиях начавшейся в стране перестройки председателю Президиума КазНЦ РАН И.А. Тарчевскому удалось сохранить институты КазНЦ РАН, сформировавшиеся научные школы и высококвалифицированные научные кадры.

В это время Президиум КазНЦ РАН ведет поиск и внедрение новых форм работы. КазНЦ РАН тесно сотрудничает с Академией наук РТ, в состав которой в 1993 году переходит Институт языка, литературы и истории. Развитие компьютерной техники позволяет приступить к созданию в институтах локальных компьютерных сетей и организации в дальнейшем на их основе единой телекоммуникационной сети КазНЦ РАН.

С избранием на пост председателя Президиума КазНЦ РАН представителя Казанской химической школы А.И. Коновалова в практику научно-организационной деятельности Президиума входит планирование работы институтов при проведении совместных междисциплинарных исследований и исследований, ориентированных на нужды региона, идет поиск практической реализации результатов научной деятельности.

В продолжение реформы РАН, исходя из необходимости максимально эффективного решения базовых задач, стоящих перед наукой, Казанский научный центр РАН как один из крупных региональных центров академической науки с широко известными научными школами в области химии, физики, биологии и других областях знаний, решением ФАНО РФ был призван стать Федеральным исследовательским центром.

КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН имеет 15 лабораторий :

- 1)Лаборатория спиновой физики и спиновой химии (Отдел химической физики);
- 2)Лаборатория быстропротекающих молекулярных процессов (Отдел химической физики);
- 3)Лаборатория квантовой динамики и информатики (Отдел химической физики);
- 4)Лаборатория физики и химии поверхности (Отдел химической физики);
- 5)Лаборатория радиационной физики (Отдел радиационных воздействий на материалы);
- 6)Лаборатория интенсивных радиационных воздействий (Отдел радиационных воздействий на материалы);
- 7)Лаборатория радиационной химии и радиобиологии (Отдел радиационных воздействий на материалы);
- 8)Лаборатория магнитоакустики;
- 9)Лаборатория радиоспектроскопии диэлектриков;
- 10)Лаборатория молекулярной радиоспектроскопии;
- 11)Лаборатория физики перспективных материалов;
- 12)Лаборатория нелинейной оптики;
- 13)Лаборатория методов медицинской физики (Отдел медицинской физики);
- 14)Лаборатория биофизики (Отдел медицинской физики);
- 15)Лаборатория моделирования физико-механических процессов и систем.

2. Теоретическая часть. Ядерный магнитный резонанс

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) — резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Явление магнитного резонанса было открыто в 1945—1946 гг. двумя независимыми группами ученых. Вдохновителями этого были Ф. Блох и Э. Пёрселл.

Физическая сущность ЯМР.

Только за сам метод и его развитие было присуждено две Нобелевские премии - по физике за 1952 год и по химии за 1991 год. Плюс к этому идут ещё две премии - химия за 2002 год, за филигранное использование метода для определения структуры биомолекул, и по физиологии и медицине за 2003 год - за МРТ.

Метод ЯМР не имеет конкурентов в деле установления структуры растворимых молекул. Даже рентгеновская дифракция на монокристаллах обладает куда более скромными возможностями - для неё нужен монокристалл, тогда как ЯМР работает с любыми растворами. Кроме того, ЯМР позволяет анализировать смеси, и даже дает информацию об их составе. Остальные же методы, будь то спектроскопия или что-то другое, безнадежно проигрывают ЯМР в этой области. Вдобавок, метод ЯМР можно использовать для изучения механизмов, кинетики и термодинамики реакций, для конформационного анализа, физико-химических экспериментов таких как измерение коэффициентов диффузии. Большинство журналов, посвященных органической химии, считают ЯМР самым надежным методом установления структуры и чистоты вещества.

В основе метода лежит тот факт, что многие атомные ядра обладают ненулевым собственным магнитным моментом μ . Магнитный момент, как и любой момент - величина векторная, т.е. имеет направление. Вектор μ может иметь несколько направлений, каждое из которых характеризуется проекцией на условную ось вращения ядра, и соответствующие им значения ядерного спина m . Значения эти равны косинусу угла между вектором μ и условной осью вращения. В сферическом ядре в вакууме эти направления вырождены, т.е. соответствующие им состояния неразличимы. Однако если мы наведем внешнее магнитное поле, то мы получим точку отсчета - вектор индукции, и вырождение снимется - мы сможем различать между собой состояния m . Далее для простоты изложения и

восприятия я в качестве примера буду использовать протон - ядро ^1H , имеющее $m = (+/-)1/2$.

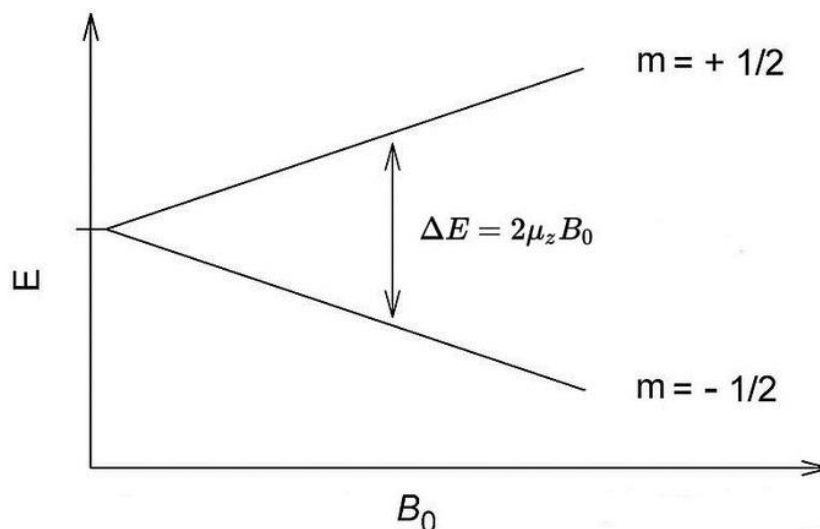


Рис.1 Энергетическая диаграмма спиновых состояний ядра ^1H . Как можно заметить, величина ΔE прямо пропорциональна B_0 .

Если есть два состояния, отличающихся по энергии - система может переходить между этими состояниями. Разумеется, не бесплатно - для того, чтобы попасть на более высокий уровень, система должна откуда-то взять энергию, а чтобы попасть на более низкий - кому-то эту энергию отдать. В том случае, когда эта энергия поглощается/излучается в виде электромагнитной волны, говорят о резонансном поглощении/испускании. При температурах записи ЯМР-спектров (редко превышающих 500 К) почти все ядра находятся в основном, самом низкоэнергетическом, состоянии. Доля возбужденных ядер крайне мала.

Энергия, а, следовательно, длина волны, соответствующая резонансному переходу в ЯМР, прямо пропорциональна величине индукции поля, и связана с ним посредством гиромагнитного отношения γ , которое является постоянной величиной для каждого ядра. Однако, говоря о ЯМР, принято оперировать не длинами волн, а частотами, благо они связаны друг с другом соотношением Планка. В итоге имеет место быть следующее соотношение между резонансной частотой поглощения/испускания:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi$$

Для ядер ^1H резонансная частота при индукции поля в 11.74 Тл составляет 500 МГц. Это довольно-таки типичные параметры для современного ЯМР-спектрометра.

2. 1 Спектрометр ядерного магнитного резонанса

Изначально спектры снимали очень просто - сканировали интересующий диапазон частот, записывая спектр поглощения (то есть зависимость доли поглощенной энергии от частоты). Были спектрометры, в которых меняли частоту при постоянном поле, потом перешли к более простой схеме - менять поле при постоянной наблюдаемой частоте. Однако оба этих варианта были далеки от идеала. Были проблемы и с чувствительностью, и с качеством спектров, и с временем съемки, и с количественными характеристиками спектра. Были даже проблемы, связанные с нагревом образца из-за постоянного облучения!

И тогда на помощь пришел Шарль Фурье, а точнее, его преобразования, позволяющие разложить сумму гармонических колебаний на спектр - совокупность частот и соответствующих им интенсивностей. Фурье-ЯМР выглядит так: сначала образец облучают коротким высокочастотным импульсом, покрывающим весь интересующий диапазон. Этот импульс частично поглощается ядрами, создавая определенную заселенность возбужденного уровня. А дальше возбужденные ядра начинают релаксировать - испускать излучение в радиочастотном диапазоне, переходя обратно в основное состояние. Записывая совокупный электромагнитный сигнал как функцию от времени, получают так называемый спад свободной индукции.

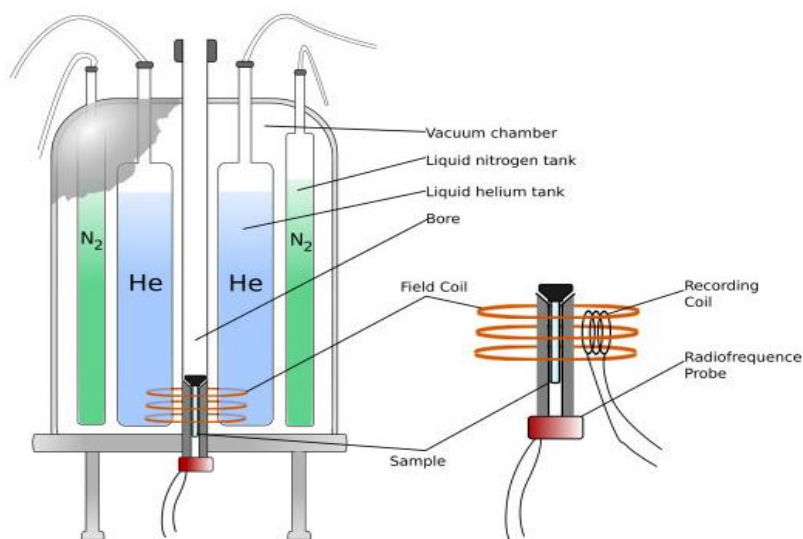


Рис.2 Схема ЯМР спектрометра.

Вся электроника, содержащаяся в корпусе магнита, находится в самом низу прибора. А образец загружают через верх. На ампулу надевают специальную турбинку, и вставляют всё это в трубку сверху. Ампула поддерживается потоком воздуха. После нажатия на кнопку она опускается вниз, и благодаря турбинке, раскручивается сжатым воздухом (любые механические привода в этой зоне будут давать помехи). После окончания эксперимента образец поднимается вверх тем же сжатым воздухом. Помимо ручной загрузки образцов используют автосамплеры.

Современные ЯМР-спектрометры исследовательского класса создают в рабочей зоне поля в 10 Тл и выше, причем очень низкоградиентное в значительном объеме. Единственный способ обеспечить такое поле - использовать сверхпроводящий магнит. А это необходимость непрерывного обеспечения спектрометра жидким азотом и жидким гелием. И если небольшой генератор жидкого азота стоит, по сравнению с самим спектрометром, сущие гроши - 3-5 млн.р., то с жидким гелием могут возникнуть проблемы.

Помимо сверхпроводящего магнита в самом корпусе магнита находятся излучатели и приемники радиочастотного диапазона, а также всякие вспомогательные приبلуды - нагреватели\охладители, специальный пневматический привод для вращения образца и т.д. Кроме корпуса магнита

есть ещё т.н. радиоблок - тумба, в которой находятся импульсные генераторы, детекторы и прочая электроника. Подключено это всё, естественно, к компьютеру, который после определенных манипуляций выдает FID.

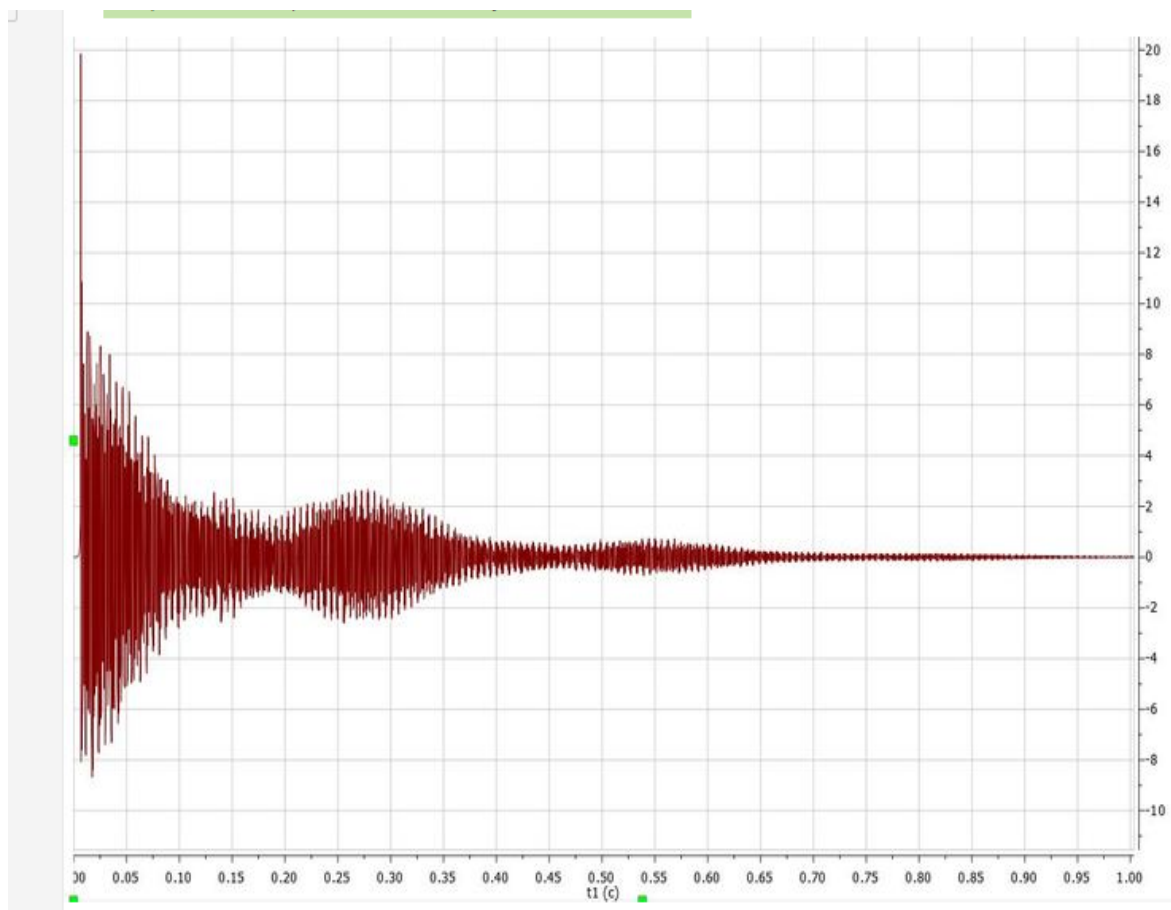


Рис.3 FID - спад свободной индукции. По оси абсцисс - время, по оси ординат - интенсивность излучения.

Пропустив эту функцию через преобразований Фурье мы получаем ЯМР-спектр в привычном нам виде, то есть в виде зависимости интенсивности от частоты.

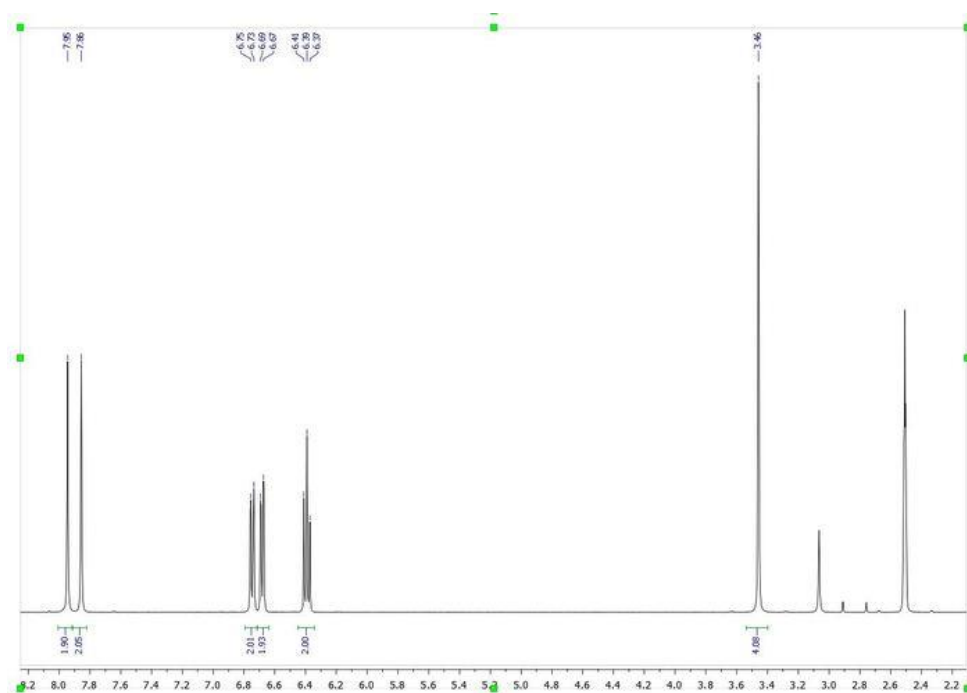


Рис.4 ЯМР-спектр

Возникает логичный вопрос - а как всё это связано со строением молекулы? Дело в том, что в молекуле есть и другие частицы, имеющие магнитный момент - электроны. Электроны образуют в пространстве, занимаемом молекулой, неодородное магнитное поле, которое может слегка (на миллионные доли) изменять величину индукции магнитного поля в той или иной точке. А вместе с изменением поля меняется и резонансная частота. В итоге выходит, что резонансная частота того или иного ядра зависит от электронной плотности вокруг него. Ну а электронная плотность отражает строение молекулы.

Но этой информации явно маловато. Благо, из ЯМР-спектра на ядрах ^1H можно выжать ещё немало информации. Начнем с того, что в силу нашего сказочного везения ядра ^1H позволяют без особых ухищрений записывать спектры, отражающие количественную картину. То есть, интегральные интенсивности сигналов в спектре пропорциональны количеству резонирующих протонов. Скажем, в ^1H ЯМР спектре пропана, который содержит 6 эквивалентных метильных протонов и 2 эквивалентных метиленовых протона, мы увидим 2 сигнала с соотношением интенсивностей

6:2. Большинство остальных ядер не позволяет оценивать количество эквивалентных ядер, но и протонов хватает.

Кроме того, ядра, расположенные близко друг к другу, могут взаимодействовать друг с другом. Взаимодействие это, называемое спин-спиновым, передается по химическим связям, поэтому близость определяется числом связей, разделяющих ядра, а не кратчайшим расстоянием. Взаимодействуя, ядра образуют спиново-связанный ансамбль, который дает сигналы сложной формы, состоящие из нескольких пиков разной интенсивности. Анализируя формы этих сигналов, можно получать информацию о взаимном расположении ядер в молекуле.

2.2 Преимущества и недостатки ЯМР

Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

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

3. Экспериментальная часть

С помощью программного комплекса OriginLab на основании данных были построены графики зависимости Y от X (рис. 7): линия экспериментальных значений (черная) и линия аппроксимирующей функции (красная).

Эксперимент №1

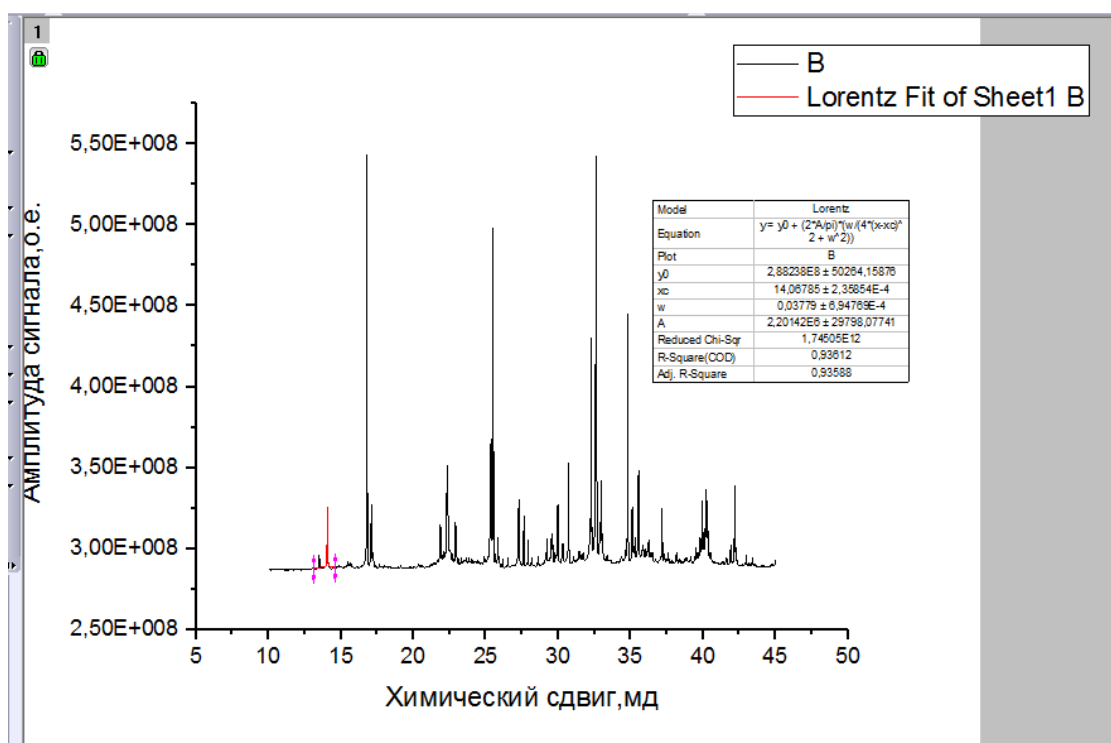


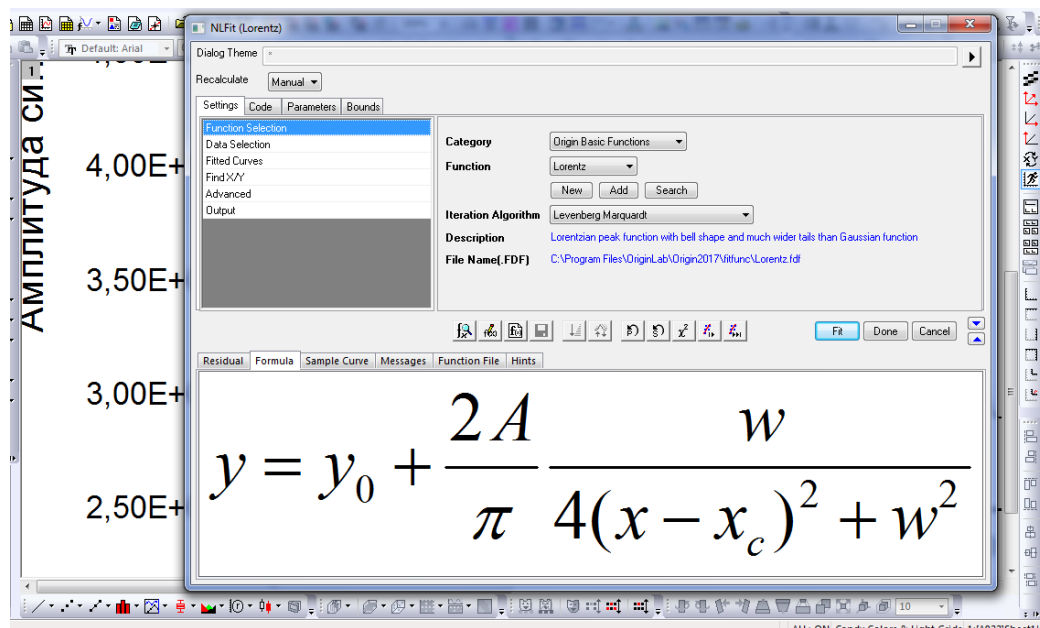
Рис. 7. Результат аппроксимации

Аппроксимацией (приближением) функции называется нахождение такой функции (аппроксимирующей функции), которая была бы близка заданной. Критерии близости функций могут быть различные.

Основная задача аппроксимации — построение приближенной (аппроксимирующей) функции, в целом наиболее близко проходящей около данных точек или около данной непрерывной функции.

В нашем случае также даны были точки (значения экспериментальных наблюдений), и перед нами стояла задача построить график и

аппроксимировать его. Такая задача возникает при наличии погрешности в исходных данных. Таким образом, нами были построены графики зависимости амплитуды сигнала от химического сдвига и линия аппроксимации. Для построения аппроксимации была выбрана наиболее подходящая функция - функция Лоренца (рис.8.)



где, A-амплитуда, w-полуширина, y_0 – смещение от начала координат, x_c - координата центра колебания, $\pi=3,14$

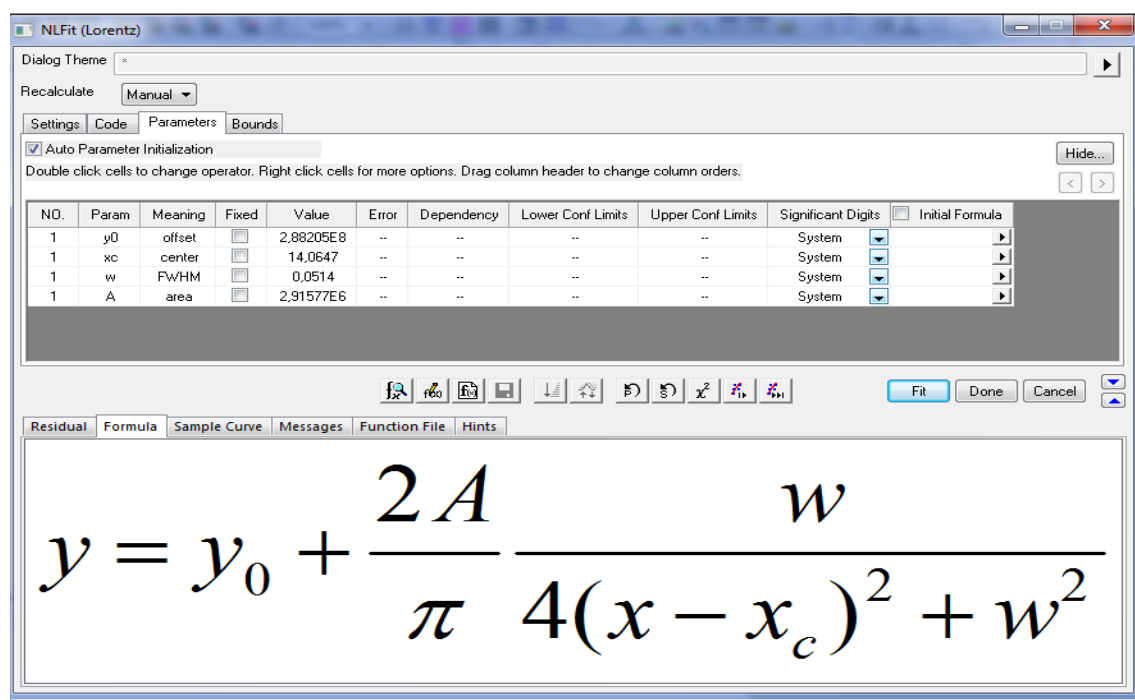


Рис.8. Описание аппроксимирующей функции

Для оценки аппроксимации проанализируем R-Square, Adj. R-Square, Reduced Chi-Sqr. В эксперименте №1 Reduced Chi-Sqr= $1,745 \cdot 10^{12}$. Это значение определяется разницей между исходными данными и подгоночными данными и весом. Если это число стремится к 1, это говорит о том, что данные наблюдений и данные подгонки имеют сходный вес. В моем случае, число превышает 1. Это возможно от того, что использовалось большое количество данных, вследствие чего присутствовал шум.

Для качественной оценки аппроксимации также можно использовать R-Square, Adj.R-Square.

R-Square- это коэффициент линейной детерминации. Коэффициент является одной из наиболее эффективных оценок адекватности регрессионной модели, мерой качества уравнения регрессии в целом (или, как говорят, мерой качества подгонки регрессионной модели к наблюдаемым значениям).

Если R-Square > 0,95, говорят о высокой точности аппроксимации (модель хорошо описывает явление). Если R-квадрат лежит в диапазоне от 0,8 до 0,95, говорят об удовлетворительной аппроксимации (модель в целом

адекватна описываемому явлению). Если $R\text{-Square} < 0,6$, принято считать, что точность аппроксимации недостаточна и модель требует улучшения (введения новых независимых переменных, учета нелинейностей и т. д.). в Эксперименте №1 $R\text{-Square}=0,936$, что говорит об удовлетворительной аппроксимации.

Adj. R-Square.- скорректированный (адаптированный, поправленный) коэффициент детерминации- он измеряет долю вариаций, объясняемых только теми независимыми переменными, которые действительно помогают в объяснении зависимой переменной. Значение Adj. R-Square должно быть близко или равно значению R-Squared. В моем случае, $\text{Adj. R-Square}=0,935$

Эксперимент №2

Также как и в Эксперименте №1 на основании данных были построены графики зависимости Y от X. Для устранения шума я воспользовалась сглаживанием сигналов с помощью Smoothing/ FFT Filter(сглаживание/ фильтрация Фурье) и выполнила подгонку. График и аппроксимация приняли вид:

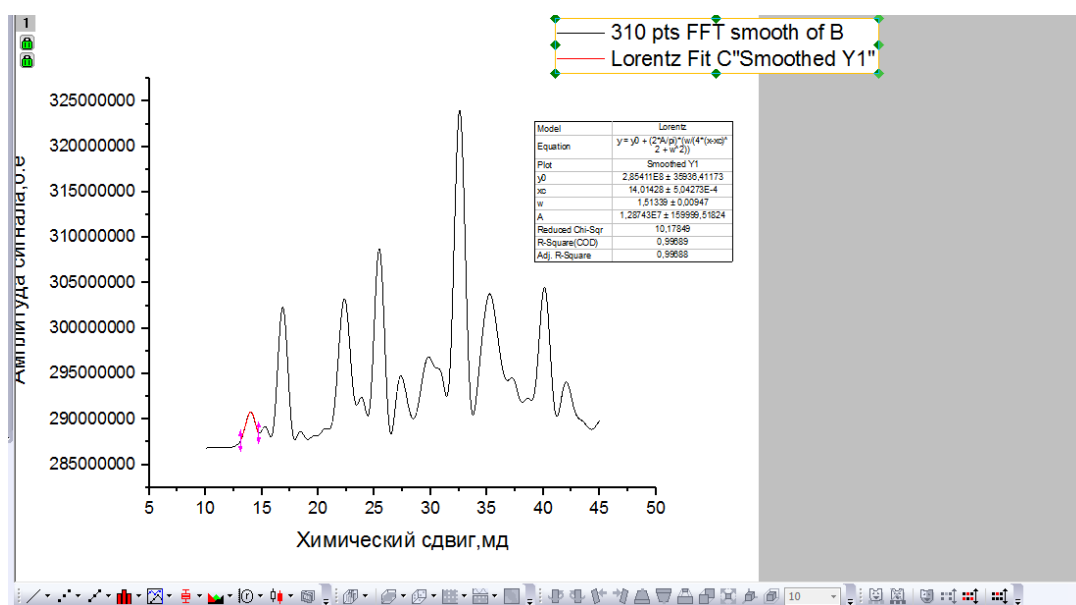


Рис.9. Результат аппроксимации

Nonlinear Curve Fit (Lorentz) (08		
+ Notes		
+ Input Data		
- Parameters		
Smoothed Y1		Value
	y0	2,85411E8
	xc	14,01428
	w	1,51339
	A	1,28743E7
	H	5,41565E6

Рис.10. Описание аппроксимирующей функции

Reduced Chi-Sqr=10,178

R-Square=0,996

Adj. R-Square=0,996

В этот раз R-Square=0,996 говорит о высокой точности аппроксимации.

Reduced Chi-Sqr стал ближе к 1, чем в первом опыте.

Заключение

В результате прохождения практики были получены знания о явлении ядерного магнитного резонанса. Исследована физическая сущность ЯМР, спектрометр ЯМР, а также достоинства и недостатки. С помощью программного комплекса OriginPro были проведены экспериментальные исследования и наблюдения, по результатам которых построены графики и их аппроксимирующая функция.

Список литературы

1. Антонов В. Ф., Коржув А. В. Физика и биофизика: курс лекций для студентов медицинских вузов. - Москва: ГЭОТАР-МЕД, 2004.
2. Чижик В. И. Квантовая радиофизика. Магнитный резонанс и его приложения. — С-Петербург. ун-та, 2004(2009), — 700с.
3. Гюнтер Х., Введение в курс спектроскопии ЯМР, пер. с англ., М., 1984;
4. Хеберлен У., Меринг М., ЯМР высокого разрешения в твердых телах, пер. с англ., М., 1980;
5. Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin. Анализ и обработка спектров. Учебно-методическое пособие. — Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет, 2007.