

СПЕКТРОСКОПИЯ И ТОМОГРАФИЯ

Мультиядерная магнитно-резонансная визуализация: томография и локальная ЯМР спектроскопия	
<i>Ю.А. Пирогов</i>	4
Современные методы МРТ визуализации пересаженных клеток	
<i>А.В. Наумова</i>	6
Количественная МРТ с выявлением супермолекулярной структуры тканей	
<i>В.Л. Ярных</i>	8
Механизм ТГц поглощения в жидкой воде	
<i>В.Г. Артемов, А.А. Волков, А.А. Волков, Н.Н. Сысоев</i>	9
Оптимизация параметров МРТ сканирования для метода градиентного эхо при исследовании фторуглеродных соединений	
<i>Н.В. Анисимов, М.В. Гуляев, О.С. Павлова, Д.В. Волков, Д.В. Фомина, С.С. Батова, Ю.А. Пирогов</i>	10
Молекулярная диффузия в жидкой воде по данным диэлектрической спектроскопии	
<i>А.А. Волков, В.Г. Артемов, А.А. Волков, Н.Н. Сысоев</i>	13
Акустооптический стереоскопический спектрометр для восстановления трехмерной структуры микрообъектов в произвольных спектральных интервалах	
<i>А.С. Мачихин, В.И. Батиев, В.Э. Пожар, М.М. Мазур</i>	14
Особенности ¹⁹F-МРТ исследований препарата Перфторан® в магнитных полях 0.5, 7 и 11.7 Тл	
<i>Д.В. Волков, М.В. Гуляев, О.С. Павлова, Н.В. Анисимов, Ю.А. Пирогов</i>	16
Перспективы использования метода эмпирических мод и вейвлетного анализа для выявления проэпилептической активности на сигналах электроэнцефаллограмм	
<i>В.В. Грубов, Е.Ю. Ситникова, М.К. Куровская, А.А. Короновский, А.Е. Храмов</i>	19
Регулируемая анизотропная подсветка в корреляционных томографических системах	
<i>В.А. Буров, К.В. Дмитриев, О.Д. Румянцева</i>	23
Диэлектрические потери и температурная динамика доменной структуры триглицинсульфата	
<i>Г.И. Овчинникова, А.П. Еремеев, Н.В. Белугина, Р.В. Гайнутдинов, Е.С. Иванова, А.Л. Толстихина</i>	27

Каскадный механизм возбуждения энергетических уровней в присутствии разупорядоченной фотонной структуры	
<i>Д.Ю. Загурский, И.Г. Захарова, В.А. Трофимов</i>	<i>31</i>
Оценка геометро-фазовых поправок для преобразователей кольцевой антенны	
<i>В.А. Буров, Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева.....</i>	<i>34</i>
О снижении контраста фотопроводимости по площади неоднородных кремниевых структур p^+- $n(p)$- p^+ типа из-за токов по слоям p^+ и n^+ типа	
<i>О.Г. Кошелев.....</i>	<i>38</i>
Люминесцентная микроскопия малых ансамблей квантовых точек CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице октаноата кадмия	
<i>К.А. Магарян, И.Ю. Еремчев, К.Р. Каримуллин, И.А. Васильева, А.В. Наумов.....</i>	<i>41</i>
О локальном определении скоростей рекомбинации неравновесных носителей заряда бесконтактным методом в объеме и на тыльной стороне пластин кремния с p-n переходами	
<i>О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев.....</i>	<i>44</i>
Характеризация нелинейных ультразвуковых полей	
<i>Д.А. Николаев, С.А. Цысарь.....</i>	<i>46</i>
Сравнение микросейсмического зондирования и томографического подхода при изучении глубинного строения Земли	
<i>Р.А. Жостков, Д.А. Преснов, А.С. Шуруп, А.Л. Собисевич</i>	<i>48</i>
Исследование оптических коэффициентов нанометровых пленок меди и золота в СВЧ диапазоне	
<i>С.М. Пронин, В.А. Вдовин, В.Г. Андреев</i>	<i>52</i>
Влияние слабоинтенсивного излучения на длине волны 7,1 мм на микрореологические свойства эритроцитов крови человека	
<i>А.Н. Семенов, А.Н. Великанов, М.Г. Гапочка, К. Ли, А.Е. Луговцов, А.В. Приезжев ..</i>	<i>54</i>
Метод импедансной спектроскопии для изучения особенностей строения межфазных границ серебряного электрода	
<i>М.А. Чоба, В.А. Сафонов, Ю.К. Алешин</i>	<i>56</i>
Ближнеполевой СВЧ микроскоп для измерения проводимости тонких металлических пленок	
<i>В.И. Фролов, В.А. Вдовин, В.Г. Андреев</i>	<i>61</i>

Применение ЯМР спектроскопии для определения низких концентраций ^2H и ^{17}O в жидких средах

С.С. Джимак, Д.И. Шашков, А.А. Басов, Д.В. Кашаев, М.Г. Барышев 65

Мультиядерная магнитно-резонансная визуализация: томография и локальная ЯМР спектроскопия

Ю.А. Пирогов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра фотоники и физики микроволн. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

yupi937@gmail.com

Разработанные в Центре магнитной томографии и спектроскопии МГУ [1] новые методы МРТ визуализации позволили провести разнообразные преклинические исследования малых лабораторных животных на 7-Тл биоспектротомографе фирмы Bruker BioSpec 70/30 URS и 0.5-Тл медицинском томографе Bruker S50. Их целью было изучить возможности целевой доставки фармпрепарата к очагам онкологического поражения [2] и научиться неинвазивно (без хирургического вмешательства, *in vivo*) определять по спектру ЯМР степень поражения тканей живых организмов [3].

Наиболее интересными оказались результаты, полученные при совместном применении опций магнитно-резонансной томографии и ЯМР спектроскопии, способом так называемой локальной ЯМР спектроскопии. Последняя на 7-Тл сканере может реализоваться не только на протонах, но и на ряде тяжелых ядер – ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si и ^{31}P , а на 0.5-Тл приборе на 8 ядрах, тех же ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si и ^{31}P , а также на ^2H , ^{11}B , ^{23}Na и ^{35}Cl . Отметим, что такое расширение визуализационно-спектральных возможностей медицинского сканера на примере томографа Tomikon S50 было реализовано впервые в мировой практике. Метод локальной ЯМР спектроскопии позволяет локализовать в интересующей ткани воксел с поперечным размером 2.5-3 мм на БиоСпекте, 1-1.5 см на Томиконе и произвести в таком объеме измерения спектров ЯМР как на протонах, так и на тяжелых ядрах. По расположению в спектре (химическому сдвигу) и амплитуде спектральных линий, ответственных за характерные метаболиты ткани, можно судить о степени ишемизации ткани, типе опухолевых образований, в реальном времени измерять *in vivo* локальный метаболический портрет и температуру внутренних органов [4]. Такой подход комбинированного использования МРТ и ЯМР спектроскопии являет собой неинвазивные аналоги биопсии, метабомики и внутритканевой термометрии.

Недостаточно высокие значения ЯМР сигнала от тяжелых ядер рекомендуется увеличивать за счет применения методик гиперполяризации, основанной на двух- или трехступенчатой намагниченности ядерного ансамбля. Так, в случае нанопрепаратов, содержащих углерод ^{13}C , посредством микроволновой накачки при гелиевых температурах и в высоких магнитных полях осуществляется намагниченность квазисвободных электронов (эффект ЭПР), которая за счет электрон-ядерного эффекта Оверхаузера передается затем ядрам ^{13}C . Сформированное таким образом гиперполяризованное состояние сохраняется в течение десятка секунд, достаточных для размораживания препарата, разведения его в растворителе, инъекции в кровотоки и регистрации МРТ сигнала, по уровню сравнимого с протонным ЯМР откликом [5]. Весьма короткое время деполяризации, создающее понятные трудности при выполнении диагностических процедур, может быть, однако, существенно увеличено (до десятков минут) посредством сценария, аналогичного описанной в работе [6] трехступенчатой гиперполяризации заключенных в полимерную оболочку микрочастиц ^{29}Si размером 1-2 мкм. В этом случае сначала также посредством ЭПР намагничивается поверхностный подоболочечный электронный ансамбль, намагниченность которого посредством электрон-ядерного эффекта Оверхаузера передается близким к поверхности ядрам ^{29}Si . Затем намагниченность поверхностных

слоев диффундирует в область глубинных слоев за счет ядер-ядерного эффекта Оверхаузера. Созданная в результате гиперполяризация микрочастиц кремния после размораживания и удаления из магнитного поля сохраняется длительное (до 30 минут!) время. Тому способствует медленная обратная диффузия размагничивания поверхностных слоев во внутренние слои гиперполяризованной частицы, что и обеспечивает значительную задержку тотальной деполяризации. Гиперполяризация позволяет реализовать высокого качества МРТ имиджинг даже при очень малых магнитных полях значением в сотые доли Тесла и создавать МРТ устройства, свободные от применения криогенных магнитов.

Обсуждаются также разработки новых эффективных методик подавления злокачественных опухолей посредством магнитной гипертермии, основанной на применении капсулированных декстран-ферритовых наночастиц, нагреваемых высокочастотным (с частотой 10 МГц) магнитным полем [7].

Использованные в МРТ экспериментах приборы Bruker Tomikon S50 и BioSpec 70/30 USR принадлежат ЦКП МГУ «Биоспектротомография» и входят в состав уникального комплекса научных установок (УНУ) с тем же наименованием «Биоспектротомография».

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки №14.604.21.0060 (RFMEFI60414X0060).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Анисимов, С. Батова, Ю. Пирогов – Магнитно-резонансная томография: управление контрастом и междисциплинарные приложения.– М.: МАКС Пресс, 2013, 244 с.
2. G. Yusubalieva, V. Baklaushev, O. Gurina, et al. – Antitumor effects of monoclonal antibodies to connexin 43 extracellular fragment in induced low-differentiated glioma. – Bull. Exp. Biol. Med., 2012, 153(1), 163-169.
3. М. Гуляев, Л. Губский, Э. Черкашова и др. – Локальная ЯМР спектроскопия в изучении ишемии головного мозга.–Журнал радиоэлектроники: электронный журнал, 2013, № 1.
4. М. Гуляев, С. Ханов, Д. Наместникова и др. – Магнитно-резонансная термометрия головного мозга крыс методом локальной ЯМР спектроскопии. – Журнал радиоэлектроники: электронный журнал, 2013, №10.
5. B. Ross, A. Lin, K. Harris, et al. – Review Article: Clinical experience with ^{13}C MRS *in vivo*. – NMR Biomed., 2003, 16, 358-369.
6. M. Cassidy, H. Chan, B. Ross, et al. – *In vivo* magnetic resonance imaging of hyperpolarized silicon particles. – Nature Nanotechnology, 2013, 8, 363-368.
7. N. Brusentsov, Yu. Pirogov, V. Polyanskiy, et al. – Magnetohydrodynamic thermochemotherapy and MRI of malignant tumorigenesis. – Solid State Phenomena, 2012, 190, 717-720.

Современные методы МРТ визуализации пересаженных клеток

А.В. Наумова^{1,2}

¹Департамент радиологии университет Вашингтона, Сиэтл, США.

² НИИ Биологии и Биофизики Томского государственного университета, Томск, Россия.
anabella1710@gmail.com

Главная задача клеточной терапии – структурное и функциональное восстановление поврежденных тканей с помощью предоставления специализированных популяций клеток, способствующих регенерации или стимулирующих внутренние восстановительные процессы. Магнитно-резонансная томография (МРТ) широко используется в доклинических и клинических исследованиях в медицине. МРТ позволяет с большой точностью оценить структуру и функцию различных органов, а также проследить локализацию и миграцию трансплантированных клеток. Перед трансплантацией клетки должны быть помечены суперпарамагнитными наночастицами (СПН) или должны быть генетически модифицированы для экспрессии определенных белков, которые помогут локализовать пересаженные клетки в организме. При помещении меченых клеток в магнитно-резонансный томограф высокое содержание оксида железа в клетках вызывает местное нарушение магнитного поля, что выявляется как темные зоны на МРТ при использовании T2 и T2* взвешенных пульсовых последовательностей. Прямое мечение клеток с помощью СПН дает значительный МРТ контраст в ранний период после трансплантации. Основным ограничением этого метода является невозможность различить живые меченые клетки от мертвых. СПН также не позволяют получить информацию об эффективности клеточной терапии и интеграции пересаженных клеток с тканями хозяина. Методы непрямой метки основаны на модификации клеточного генома стимулирующее наработку специфических белков, например железосеквентирующего белка ферритина. Преимущества и недостатки каждого из методов метки клеток для МРТ визуализации будут представлены и обсуждены в докладе. Кроме того, будут представлены другие неинвазивные технологии используемые для визуализации пересаженных клеток в организме.

Благодарность Российскому научному фонду (проект №14-45-00040).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.V. Naumova, et al. // Nat. Biotechnol. 2014. V. 32. No 8. P. 804-818.
2. E. Ahrens E, J.W.M. Bulte. // Nat. Immunol. 2013. V. 13. P. 755-763.
3. A.V. Naumova, et al. // J. Mol. Imaging. 2010. V. 9. No. 4. P. 201-210.
4. A.V. Naumova, et al. // NMR Biomed. 2012. V. 25. No. 10. P. 1187-1195.
5. A.V. Naumova, et al. // J. Cardiovasc. Pharmacol. Ther. 2014. V. 19. No. 4. P. 358-367.
6. E.M. Shapiro, et al. // PNAS. USA. 2004. V. 101. No. 30. P. 10901-10906.
7. K.A. Hinds et al. // Blood. 2003. V. 102. No. 3. P. 867-872.
8. J.W.M. Bulte, et al. // Methods Enzymol. 2004. V. 386. P. 275-299.
9. J.A. Frank JA, et al. // Radiology. 2003. V. 228. P. 480-487.
10. Bulte JW, Kraitchman DL. // Curr. Pharm. Biotechnol. 2004. V. 5. P. 567–584.
11. P.M. Harrison, P. Arosio. // Biochim. Biophys. Acta. 1996. V. 1275. No. 3. P. 161–203.

12. B. Cohen, et al. // *Neoplasia*. 2005. V. 7. No. 2. P. 109–117.
13. G. Genove, et al. // *Nature Medicine*. 2005. V. 11. No. 4. P. 450-454.
14. J. Vymazal, et al. // *J. Inorg. Biochem.* 1998. V. 71. No. 3-4. P. 153-157.
15. V. Herynek, et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2000. V. 5. No. 1. P. 51–56.
16. W. Aung, et al. // *Gene Ther.* 2009. V. 16. No. 7. P. 830-839.
17. J. Liu, et al. // *Tissue Eng. Part C Methods*. 2009. V. 15. No. 4. P. 739-747.
18. K. Ono, et al. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2009. V. 388. No. 3. P. 589-94.
19. H.S. Kim, et al. // *Cancer Res.* 2010. V. 70. No. 18. P. 7315-7324.
20. G. Vande Velde, et al. // *Neuroimage*. 2012. V. 62. No. 1. P. 367-380.
21. B. Iordanova, E.T. Ahrens. // *Neuroimage*. 2012. V. 59. No. 2. P. 1004-1012.
22. M. Campan, et al. // *Am. J. Physiol. Heart Circ. Physiol.* 2011. V. 300. No. 6. P. H2238-H2250.
23. M. Terashima, et al. // *Biomaterials*. 2011. V. 32. No. 5. P. 1430-1437.
24. A. Moore, et al. // *Radiology*. 2001. V. 221. No. 1. P. 244–250.
25. C.H. Sotak, et al. // *Contrast Media Mol. Imaging*. 2008. V. 3. No. 3. P. 95-105.
26. C. Qin, et al. // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 1490.
27. A.Y. Louie, et al. // *Nat. Biotechnol.* 2000. V. 18. No. 3. P. 321-325.
28. P. Zurkiya, et al. // *Magn. Reson. Med.* 2008. V. 59. No. 6. P. 1225-1231.
29. K.W. Chan, et al. // *Nat. Mater.* 2013. V. 12. P. 268-275.

Количественная МРТ с выявлением супермолекулярной структуры тканей

В.Л. Ярных^{1,2}

¹*Университет Вашингтона, Сиэтл, США*

²*Томский Государственный Университет, Томск, Россия*
yarnykh@uw.edu

Основной задачей количественной магнитно-резонансной томографии (МРТ) является получение объективных физических характеристик тканей, описывающих те или иные биофизические процессы и чувствительных к различным патологическим изменениям. В последние годы значительный интерес привлекают методы количественной МРТ направленные на изучение процесса магнитной кросс-релаксации между протонами биологических макромолекул и воды и несущие информацию о разрушении, повреждении или патологическом накоплении супермолекулярных тканевых структур. Одним из таких методов является количественное картирование макромолекулярной протонной фракции (МПФ). МПФ является фундаментальным биофизическим параметром, описывающим эффект кросс-релаксации в рамках двухкомпарментной модели. В исследованиях, проведенных нашей и другими научными группами было показано, что МПФ является чувствительным и специфичным биомаркером таких супермолекулярных структур, как миелин и коллаген. Миелин является одним из основных биохимических компонентов центральной нервной системы и составляет около 50% сухого веса белого вещества головного мозга, а также присутствует в различных количествах в корковом и подкорковом сером веществе. Ввиду принципиальной роли миелина для функционирования нервных волокон и осуществления проводимости нервных импульсов, его повреждение и потеря являются важными патогенетическими факторами при ряде социально-значимых неврологических заболеваний, включая рассеянный склероз, ишемический инсульт и черепно-мозговую травму. Миелинизация также является критическим фактором пост-натального развития мозга, который, согласно современным теориям, обеспечивает последующее развитие когнитивных функций и может отвечать за формирование ряда функциональных нарушений у детей и взрослых. Коллаген является основным структурным компонентом соединительной ткани, пролиферация которой является общим патологическим механизмом формирования фиброза внутренних органов. Фиброзное повреждение тканей лежит в основе ряда распространенных хронических инвалидизирующих и летальных заболеваний, одним из которых является цирроз печени. Благодаря появлению недавно разработанного автором и коллегами быстрого клинически-ориентированного метода картирования МПФ, осуществилась возможность количественной оценки разрушения миелина (демиелинизации) в головном и спинном мозге при различных неврологических заболеваниях, объективного описания динамики миелинизации в процессе созревания мозга в детском возрасте и ранней диагностики фиброза печени на стадиях, предшествующих развитию цирроза. В лекции рассматриваются физическая теория магнитной кросс-релаксации в тканях, инженерные принципы и техническая реализация картирования МПФ с использованием клинических магнитнорезонансных томографов, алгоритмы для реконструкции карт МПФ, клинические результаты, полученные с помощью картирования МПФ головного мозга и печени, а также опыт применения метода в доклинических исследованиях на лабораторных животных.

Механизм ТГц поглощения в жидкой воде

В.Г. Артемов¹, А.А. Волков², А.А. Волков¹, Н.Н. Сысоев²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

² Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
vartemov@bk.ru

В исследованиях по воде в силу её жизненной важности задействован огромный арсенал экспериментальных и теоретических методов – структурных, тепловых, спектральных, расчетных [1]. Объем накопленного материала беспрецедентно велик. Для интерпретации экспериментальных данных разработано множество теоретических моделей, в основе которых, всех без исключения, лежит представление о воде как о собрании неделимых молекул H₂O, скрепленных водородными связями. Считается, что все богатство свойств воды обязано динамическим процессам в структуре водородных связей – их непрекращающимся разрывам и восстановлением [1- 3].

С годами сформировалась проблема, которую можно определить как конфликт между большим разнообразием свойств воды, наблюдаемых разными методами, и косностью её динамической структуры. Высокая степень условности принятых за базу понятий таких, как водородная связь или структурная релаксация, привели к разбросу представлений разных научных школ о происходящих в воде микроскопических процессах. Представления вынужденно сосуществуют, но в общую картину не складываются. Аксиома химии, например - повышенная подвижность протона в воде [4], мирится с фактом категорического отсутствия этого явления в диффузионных экспериментах с мечеными атомами [5]. По данным ЯМР [6] молекулы воды в масштабе пикосекундных времен обмениваются протонами, но время жизни молекулы воды при этом считается равным 10 часам [7]. Принят тезис о том, что молекулы воды, хотя и опутаны паутиной водородных связей, легко и массово переориентируются. Противоречий так много, что они составляют норму, а сама вода как жидкость, наоборот, считается аномальной.

Унификация представлений о воде требует выработки на базовом уровне более адекватной физической модели [8]. Перспективной нам представляется идея, происходящая из работ Френкеля [9]. Предполагается, что каждая из молекул воды совершает диффузию броуновского типа, задерживаясь на время в клетке из окружающих её соседей. Движение молекулы в клетке носит осцилляторный характер.

В настоящей работе мы обращаемся к френкелевской идее с целью найти общие закономерности молекулярной динамики воды, которые определяют форму её терагерцовых диэлектрических спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Эйзенберг, В. Кауцман “Структура и свойства воды” Л.: Гидрометеиздат, 1975.
2. Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии, 2006, Т. 47, 5-35.
3. D. Marx // Chem. Phys. Chem. 2006, V. 7, 1848 – 1870.
4. P. Atkins, J. de Paula “Physical Chemistry” W. H. Freeman & Company, NY, 2010.
5. M. Holz, S.R. Heil and A. Sacco // Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, 2, 4740-4742.
6. S. Meiboom // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. P. 375–388.
7. P.L. Geissler et. al. // Science. 2001. V. 291. P. 2121-2124.
8. V.P. Sokhan et. al. // PNAS USA, 2015; 112(20): 6341.
9. Я.И. Френкель “Кинетическая теория жидкостей” Л.: Наука, 1975.

Оптимизация параметров МРТ сканирования для метода градиентного эхо при исследовании фторуглеродных соединений

Н.В. Анисимов, М.В. Гуляев, О.С. Павлова, Д.В. Волков, Д.В. Фомина, С.С. Батова,
Ю.А. Пирогов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
anisimovnv@mail.ru

Фторуглеродные соединения применяются в медицине в качестве лекарств, газотранспортных препаратов, контрастных агентов. Для исследования их свойств *in vivo* удобно использовать методы фтор-19 магнитно-резонансной томографии (МРТ), поскольку ее чувствительность сопоставима с протонной [1]. Важно, что при этом отсутствует фоновый сигнал от нормальных тканей, поскольку, в отличие от водорода, содержание фтора в них очень мало.

Спектры ^{19}F -ЯМР характеризуются наличием большого количества линий, распределенных в широком диапазоне химических сдвигов Δ - в полях от 1 Тл и выше $\Delta \sim 10^3$ - 10^4 Гц, что обуславливает повышенные требования к аппаратным ресурсам.

Это касается длительности РЧ импульсов - $t_{\text{и}} < 1/\Delta$, а также мощности передатчика, т.к. угол поворота намагниченности (FA) определяется произведением амплитуды РЧ импульса на $t_{\text{и}}$.

Поскольку спад сигнала индукции происходит за время $T \sim 1/\Delta \ll T_2$, где T_2 – время поперечной релаксации, то скорость оцифровки этого сигнала (BW) должна быть такой, чтобы за время T произвести достаточно большое число отсчетов (N). От числа N зависит размер матрицы МРТ изображения, а, следовательно, его детализация и информативность. Если $T > 1/\Delta$, то МРТ изображение окажется искаженным из-за артефактов химического сдвига [2].

Повышение BW требует расширения полосы пропускания приемника, что сопровождается увеличением теплового шума на его входе с соответствующим снижением его чувствительности.

Временной масштаб ($T \sim 1/\Delta$) определяет также и требования к быстрдействию и мощности градиентной системы, поскольку за интервал $T \sim 1$ мс, необходимо провести не только РЧ возбуждение спиновой системы, но и пространственное кодирование ларморовых частот, чтобы в конечном итоге получить МРТ изображение.

Отмеченные аппаратные требования не всегда выполнимы, что стимулирует поиск компромиссных решений при проведении ^{19}F МРТ.

Снизить эти требования можно за счет частотно-селективного возбуждения спиновой системы – фактически сужения параметра Δ . Проблема в том, что тогда не все линии дадут вклад в сигнал МРТ, из-за чего чувствительность метода может оказаться недостаточной. Поэтому необходимо найти такой вариант селективного возбуждения (положение центральной частоты и ширина спектра ΔF), который технически реализуем и при котором регистрируемый сигнал максимален.

Чтобы нивелировать эффекты химического сдвига в МРТ обычно используют метод спинового эхо. Однако аппаратные возможности не всегда позволяют получить необходимые для этого перефокусирующие (180°) импульсы приемлемой длительности и мощности. Наличие в ИП спинового эхо дополнительных задержек для этих импульсов не позволяет реализовать такую же высокую скорость сканирования, как в методе градиентного эхо.

С учетом этих факторов в данной работе предлагается способ определения такого варианта применительно к сканированию по методике градиентного эхо. Рассматривается случай малого угла отклонения вектора намагниченности, что

позволяет, во-первых, уйти от учета релаксационных факторов, во-вторых - обеспечить простую взаимосвязь между спектром импульса и профилем возбуждения спиновой системы, и в-третьих, упрощает экспериментальную проверку метода, поскольку снижаются требования к мощности передатчика.

Идея метода в том, чтобы на основе информации о спектре ЯМР рассчитать графики зависимости сигналов индукции от времени при разных вариантах селективного возбуждения спиновой системы. Положения экстремумов на этих графиках определяются как ориентиры для задания параметра TE, определяющего момент формирования сигнала градиентного эхо. А по диаграмме, отображающей субординацию экстремальных значений, можно выбрать вариант, при котором возможно получение МРТ изображения с наилучшим отношением сигнал/шум.

Предполагается, что при малых значениях FA профиль возбуждения определяется фурье-образом огибающей РЧ импульса [3]. Для определенности рассматривается импульс гауссовой формы, что минимизирует длительность РЧ воздействия по сравнению с импульсами другой формы, обеспечивающими ту же ширину спектра.

Метод реализуется следующим образом. Исходный спектр ЯМР умножается на гауссову функцию заданной ширины и спектральной локализации, а результат перемножения подвергается обратному фурье-преобразованию. Из полученных в результате такого преобразования квадратурных компонентов $U(t)$ и $V(t)$ рассчитывается магнитуда сигнала по формуле $S(t)=(U(t)^2+V(t)^2)^{1/2}$. По значению графика в момент t оценивается интенсивность сигнала на магнитудном МРТ изображении, если при МРТ сканировании задать $TE=t$.

Эксперименты проводились на 7 Тл МР-томографе Bruker BioSpec 70/30 USR. Необходимые для реализации метода расчеты (перемножение спектра на гауссову функцию, обратное фурье-преобразование, расчет магнитуды и т.д.), а также просмотр К-пространства проводились с помощью разработанных нами программ, работающих на платформе PC в среде MS Windows® [5].

Метод апробирован на фторуглеродном соединении перфтордекалин. Это соединение является одной из основных частей препарата Перфторан®, который разрешен к применению в медицине. В частности, он обладает газотранспортными свойствами, а потому применяется как кровезаменитель [4].

Для перфтордекалина был получен спектр ^{19}F ЯМР шириной ~ 45 кГц, по которому рассчитаны сигналы индукции для 12 вариантов селективного возбуждения при вариациях ΔF в пределах от 1.4 до 23 кГц. Были определены значения TE, обеспечивающие максимальные сигналы для этих вариантов и проведено сравнение расчетных результатов с данными МРТ – интенсивностями сигналов для разных вариантов селективного возбуждения. Для этого проводилось МРТ сканирование флакона с перфтордекалином методом 3D-градиентного эхо с параметрами $TR/TE=600/3.1$ мс, $FA=30^\circ$, $BW=100$ кГц, $Matrix=32\times 67\times 8$, время накопления 5 мин. 12 с. Длительность гауссова импульса t_n (с отсечкой на уровне 0.01) рассчитывалась по формуле $t_n=2.74/\Delta F$, где ΔF – ширина спектра на уровне $1/e$, требуемого для селективного возбуждения спинов.

Выбор значения $TE=3.1$ мс для тестовых МРТ экспериментов обусловлен тем, что именно в зоне $t=3.0-3.2$ мс сконцентрированы наиболее заметные экстремумы расчетных сигналов. На других, более удаленных временных интервалах значения экстремумов были ниже. Следует признать, что наибольшие значения экстремумов расположены вблизи $t=0$. Однако на нашем оборудовании их аппаратурная реализация методом градиентного эхо возможна лишь для $t>3.0$ мс.

В целом получается удовлетворительное соответствие экспериментальных данных расчетным, особенно касающееся субординации сигналов – для большинства

вариантов расхождение не превышает 15%. Зависимость МРТ сигнала от TE примерно соответствует расчетному, хотя было замечено некоторое нарушение пропорций, особенно для самого узкополосного варианта $\Delta F=1.4$ кГц. Это можно объяснить тем, что в этом случае длительность РЧ импульса (1.975 мс) соизмерима с TE (3.1 мс), т.е. с временем эволюции спиновой системы. Это не совсем корректно в случае концепции, при которой этапы возбуждения спиновой системы и ее эволюции четко разделены. Отметим, что при выведении времени действия импульса из эволюционного периода (фактически смещения рассчитанного графика в сторону коротких значений t) соответствие расчетных и экспериментальных данных для узкополосного варианта улучшается.

Можно отметить еще ряд аппаратурных факторов, которые предложенный метод не учитывает, но может обуславливать отличие ожидаемого результата и реального.

Это, во-первых, конечная скорость оцифровки сигнала - BW, из-за чего среднее значение сигнала, определяющее интенсивность сигнала на МРТ-изображении, может существенно отличаться от экстремального, которое используется в нашем расчетном методе. Это особенно актуально для широкополосного возбуждения, когда изменение сигнала индукции на интервале, отведенном для считывания сигнала, может быть значительным. В то же время наш метод несложно адаптировать и для такого случая, поскольку метод позволяет предсказать эволюцию сигнала на любом интервале.

Во-вторых, возможно смещение момента формирования градиентного эхо из-за дисбаланса амплитуд разнополярных частотно-кодирующих градиентных импульсов, ответственных за формирование этого эхо. При проведении экспериментов мы замечали этот эффект по картине К-пространства – при декларируемом значении параметра Echo Position (используется также термин Asymmetry Parameter) равном 50, что должно соответствовать симметричному графику эха, наблюдалось смещение пика этого сигнала от центра К-пространства, соответствующего интервалу 0.04 мс.

Можно констатировать, что предложенный метод позволяет сравнительно простыми расчетными средствами получать приемлемые результаты по планированию МРТ экспериментов для случая, когда исследуемый объект имеет сложный спектр ЯМР. Результаты расчета сигналов индукции, в принципе, могли бы быть востребованы и для планирования результатов сканирования методом спинового эхо. Это касается значений сигнала $t=0$, поскольку именно эти значения, недостижимые для градиентного эхо, могут быть легко достигнуты с помощью спинового эхо. Однако тогда надо учесть эффекты J-модуляции, которые в отличие от хим. сдвиговых, не устраняются с помощью перефокусирующего импульса.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ № 14.604.21.0060 (RFMEFI60414X0060).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jesu's Ruiz-Cabello et al. // NMR in Biomed. 2011. V. 24. P. 114.
2. Haacke E.M. et al. «Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design» New York: John Wiley & Sons, 1999.
3. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. «ЯМР в одном и двух измерениях» М.: Мир, 1990.
4. Maevsky E.I., Gervits L.L. // Supplement of Chimica Oggi/CHEMISTRY TODAY, Focus on Fluorine Chemistry. 2008. V.26. No 3.
5. Н.В.Анисимов, С.С. Батова, Ю.А. Пирогов «Магнитно-резонансная томография: управление контрастом и междисциплинарные приложения» М.: МАКС Пресс, 2013.

Молекулярная диффузия в жидкой воде по данным диэлектрической спектроскопии

А.А. Волков¹, В.Г. Артемов¹, А.А. Волков², Н.Н. Сысоев²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

² Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
aavol@bk.ru

Промежуточность состояния жидкости между газом и твердым телом естественным образом предопределяет для атомов и молекул жидкости участие одновременно в колебательном и трансляционном движениях. Последнее реализуется через частые столкновения в форме диффузии. Физическая модель такого движения была предложена Френкелем [1] в 30-х годах прошлого века и спустя 30 лет успешно использована для интерпретации спектров неупругого рассеяния нейтронов в жидкой воде [2]. Предполагалось, что каждая из молекул воды совершает диффузию броуновского типа, задерживаясь на время в колебательном режиме в клетке из окружающих её соседей. Такой тип движения в силу его фундаментальной общности, казалось бы, должен был стать универсальным ориентиром для построения любых динамических модели воды, но этого не произошло. В современных работах по воде модель упоминается редко, если упоминается вообще.

Принятым стало представление о воде, как собрании неделимых молекул H₂O, скрепленных водородными связями. Считается, что все богатство свойств воды обязано динамическим процессам в структуре водородных связей – их непрекращающимся разрывам и восстановлением [1, 3]. На этом направлении сформировалась проблема, которую можно определить как конфликт между большим разнообразием свойств воды, наблюдаемых разными методами, и косностью её динамической структуры.

В настоящей работе мы моделируем широкодиапазонный поглощательный СВЧ-ИК спектр воды, основываясь на идее о том, что жидкости присуще диффузное молекулярное движение и, соответственно, элементарные времена и расстояния, характеризующие перестройку окружения молекул в процессе их хаотического движения [1, 4]. Мы находим, что диффузия нейтральных молекул воды с учетом их взаимодействия с собственными ионами, дает электродинамический отклик именно тот, который наблюдается экспериментально. В нашем подходе кулоновское взаимодействие зарядов заменяет принятый, но не имеющий строгого определения, термин «водородная связь».

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.И. Френкель “Кинетическая теория жидкостей” Л.: Наука, 1975.
2. K.S. Singwi, A. Sjolander // Phys. Rev. 1960. V. 119. P 863.
3. Г.Г. Маленков // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. 5.
4. В.С. Оскотский // Физика твёрдого тела. 1963. Т. 5. С. 1082.

Акустооптический стереоскопический спектрометр для восстановления трехмерной структуры микрообъектов в произвольных спектральных интервалах

А.С. Мачихин¹, В.И. Батшев^{1,2}, В.Э. Пожар^{1,3}, М.М. Мазур⁴

¹Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН

²Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

³Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

⁴ВНИИ физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ)

aalexanderr@mail.ru

Видеоспектрометры – приборы для визуализации и анализа двумерной структуры объектов в отдельных спектральных интервалах – в настоящее время находят широкое применение при проведении научных исследований [1]. Спектральная фильтрация позволяет системе работать с изображениями именно в тех интервалах длин волн, где отсутствуют фоновые помехи и наиболее интенсивно проявляются физические, химические и другие свойства анализируемых объектов. При этом существует множество медицинских, биологических и других задач, в которых недостаточно знать распределение свойств по поверхности образца, а необходимо исследовать их распределение по глубине, то есть обеспечить более полную информацию о пространственном расположении и форме элементов исследуемого объекта.

Добавление к классической «двумерной» системе регистрации изображений $I(x,y)$ одного дополнительного «измерения», пространственного (z) или спектрального (λ), дает качественно новое отображение объектов: стереовидение $I(x,y,z)$ либо спектральную визуализацию $I(x,y,\lambda)$. Добавление обеих координат позволит получить еще больший аналитический эффект $I(x,y,z,\lambda)$. Существуют два способа построения систем трехмерной спектральной визуализации. В первом - необходимо использование двух систем регистрации спектральных изображений, что может быть реализовано уже существующими системами, но требует их объединения. Второй подход, когда в стереоскопическую систему добавляется спектральный элемент (например, набор цветных светофильтров в стереомикроскоп), во многих отношениях проще, так как требует добавления лишь одного элемента, а не дублирования всей системы. В полной мере подходят для реализации второго подхода перестраиваемые акустооптические (АО) фильтры, не имеющие подвижных частей, допускающие быструю произвольную спектральную адресацию и обеспечивающие достаточно высокое пространственное и спектральное разрешение, малое время переключения, коэффициент пропускания до 100% [2]. Однако добавление в триангуляционную схему АО фильтра сопряжено с трудностями светознергетического и абберационного согласования.

В настоящей работе представлен один из вариантов стереоскопического АО видеоспектрометра, основанный на одновременной спектральной фильтрации двух световых пучков, переносящих изображения объекта с двух разных ракурсов (рис. 1). Исследуемый объект 1 расположен в передней фокальной плоскости микрообъектива 2, коллимирующего излучение. Диафрагма 3 вырезает два стереоскопических пучка, которые направляются на поляризатор 4 и далее в АО ячейки 5а и 5б, вырезанные из одного кристалла TeO_2 и реализующих неколлинеарную широкоугольную геометрию АО взаимодействия. Излучение, длина волны λ которого соответствует точному выполнению условий синхронизма, дифрагирует на решетке, создаваемой акустической волной, в результате чего поляризация излучения меняет ориентацию. Излучение других длин волн проходит через АО ячейки 5а и 5б без изменений и отрезается поляризатором 6. Далее с помощью бипризмы 7 излучение направляется в

приемные объективы 8а и 8б. Регистрация спектральных стереоизображений производится двумя идентичными приемниками излучения 9а и 9б.

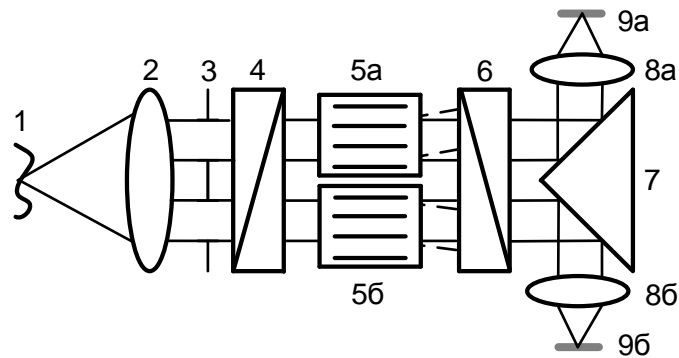


Рис. 1. Схема АО видеоспектрометра для регистрации спектральных стереоизображений

Прибор позволяет регистрировать до 76 спектральных стереоизображений в секунду с числом разрешимых положений около 500×400 элементов в диапазоне длин волн 450-760 нм. Спектральное разрешение составляет $\sim 2,5$ нм (при $\lambda = 633$ нм).

На рис. 2 представлен пример спектральных стереоизображений, зарегистрированных с помощью разработанного спектрометра при подсветке объекта широкополосным излучением. Их обработка с учетом данных предварительной геометрической калибровки позволяет восстановить трехмерную форму поверхности объекта [3].

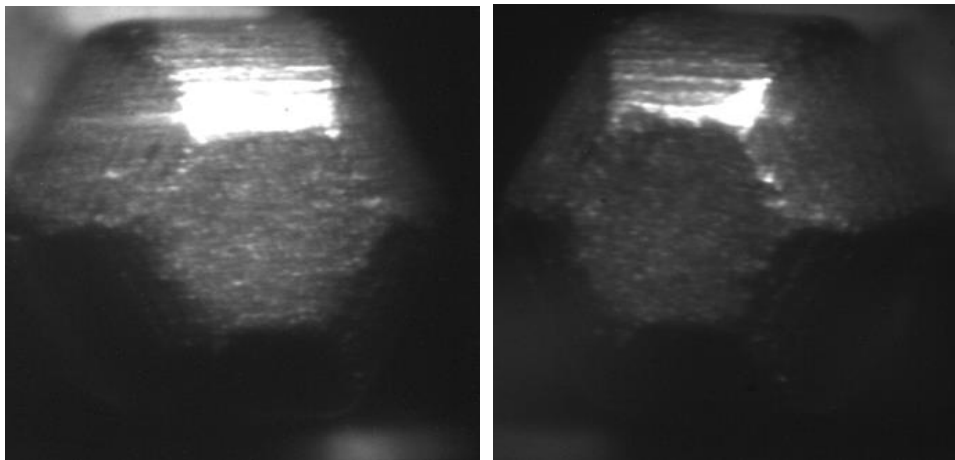


Рис. 2. Зарегистрированные с 2 ракурсов спектральные ($\lambda = 730$ нм) стереоизображения наконечника шестигранного ключа

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-08-01278 и 16-07-00393.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.-I Chang "Hyperspectral Imaging. Techniques for Spectral Detection and Classification" USA: 2003.
2. A.S. Machikhin, V.E. Pozhar. // J. of Physics: Conf. Ser. 2015. V. 661. P. 012041.
3. D.A. Forsyth, J. Ponce "Computer Vision: a Modern Approach" USA: Prentice-Hall, 2012.

Особенности ^{19}F -МРТ исследований препарата Перфторан® в магнитных полях 0.5, 7 и 11.7 Тл

Д.В. Волков, М.В. Гуляев, О.С. Павлова, Н.В. Анисимов, Ю.А. Пирогов
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
mdanf1@gmail.com

Препарат Перфторан®, также известный под названием «голубая кровь», по своим характеристикам и свойствам является плазмозамещающим веществом на основе перфторорганических соединений (ПФУ), в которых все атомы водорода замещены атомами фтора [1]. Выпускается в виде эмульсии, содержание которой обусловлено преимущественно следующими основными компонентами: перфтордекалин (ПФД), перфторметилциклогексилпиперидин (ПФМЦП), проксанол-268 и вода. Перфторан® абсолютно безопасен и разрешен к клиническому применению [2]. Представляет интерес исследовать препарат Перфторан® с точки зрения его использования в медицинской диагностике – с помощью магнитно-резонансной томографии (МРТ).

Физической основой метода МРТ является измерение электромагнитного отклика ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Отметим, что типовые медицинские томографы ориентированы на регистрацию только протонного ЯМР. В то время как последние научные работы показали, что добавление к стандартному ^1H -МРТ исследованию ЯМР-и МРТ-данных, полученных от других ядер, позволяет получить дополнительную диагностическую информацию как о самом исследуемом веществе, так и об организме в целом [3]. В связи с этим, благодаря содержанию в Перфторане® ядер фтор-19, появляется возможность исследовать его методом ^{19}F -МРТ. В данной работе рассказывается об особенностях проведения ^{19}F -МРТ исследований препарата Перфторан® в слабом поле 0.5 Тл (Tomikon S50, Bruker) и в сильных магнитных полях 7 Тл (BioSpec 70/30 USR, Bruker) и 11.7 Тл (BioSpec 117/16 USR, Bruker).

Основной проблемой исследования препарата Перфторан® с помощью ^{19}F -МРТ является довольно сложная структура его ^{19}F -ЯМР-спектра. Напомним, что в ^1H -МРТ основной вклад в ЯМР-сигнал дают ткани, содержащие воду и/или жир. Разность их химических сдвигов составляет ~ 3.5 ppm. Причем даже такая достаточно большая разность создает проблемы при МРТ исследовании – появляются артефакты химического сдвига, которые преодолеваются путем сокращения времени регистрации ЯМР-сигнала (повышением скорости оцифровки и/или уменьшением количества регистрируемых точек). Если же ЯМР-спектр вещества состоит из многочисленных пиков и является достаточно широким (десятки ppm), в этом случае для получения его качественных (без артефактов) ^{19}F -МРТ-изображений приходится более тщательно подбирать параметры сканирования. Особенно это относится к веществам, состоящим из несколько компонентов, в том числе и к препарату Перфторан®.

В общем виде специфика ^{19}F -ЯМР-спектра Перфторана® такова, что 4 линии для самых интенсивных пиков имеют химические сдвиги, распределенные в диапазоне ~ 30 ppm, причем химические сдвиги ядер еще нескольких групп смещены от центра этой группы на расстояние ~ 40 -60 ppm. Таким образом, ввиду довольно большого количества магнитно-неэквивалентных атомов фтор-19, ^{19}F -ЯМР-спектр Перфторана® оказывается довольно широким (≈ 120 ppm), причем, в поле 0.5 Тл он занимает ≈ 3 кГц, в поле 7 Тл ≈ 40 кГц, в поле 11.7 Тл ≈ 60 кГц. Для 0.5 Тл томографа ширина приемопередающего тракта оказывается достаточной для возбуждения сразу всех ядер фтор-19 и получения максимально интенсивного ^{19}F -ЯМР-сигнала (рис. 1А), в то время как в сильных полях аппаратные возможности не позволяют это осуществить. Проблема возбуждения всех ядер в спектре Перфторана® объясняется тем, что химический сдвиг

увеличивается пропорционально величине магнитного поля $\sim B_0$, в результате мощность передатчика необходимо увеличить $\sim B_0^2$, что неосуществимо на практике.

В связи с этим в сильных полях в получении ^{19}F -МРТ-изображений Перфторана® будет задействована лишь небольшая часть ядер фтор-19, и что самое важное – эти ядра должны давать максимально интенсивный ^{19}F -ЯМР-сигнал. Чтобы определить, на какой резонансной частоте находятся сигналы таких ядер, нами были зарегистрированы ^{19}F -ЯМР-сигналы от различных участков спектра Перфторана®. При этом учитывалось, что при возбуждении нескольких пиков сигнал индукции, возникающий сразу после окончания РЧ-импульса, затухает быстрее, чем за время поперечной релаксации T_2 – из-за интерференции сигналов от разных спиновых пакетов.

Результаты показывают, что для получения максимально возможного ^{19}F -ЯМР-сигнала Перфторана® в сильных полях необходимо возбуждать пик в области -127-128 ppm (рис. 1В,С). В связи с этим представляет интерес определить количество ядер фтор-19, соответствующих данному пику. Согласно составу препарата, в 100 мл эмульсии Перфторан® ПФД ($\rho \approx 1.945$ г/мл) и ПФМЦП ($\rho \approx 1.920$ г/мл) занимают 10 об.% в количестве – 13 г и 6.5 г соответственно [4]. Учитывая молярные массы атомов, входящих в состав препарата, получим процентное содержание ядер фтор-19 по массе в его основных компонентах: 73% в ПФД и 74% в ПФМЦП. Тогда масса ядер фтор-19 в Перфторане® составит ≈ 14.45 г. Зная массу других компонентов эмульсии (~ 112 г), получим, что процентное содержание ядер фтор-19 в Перфторане® составляет $\approx 13\%$.

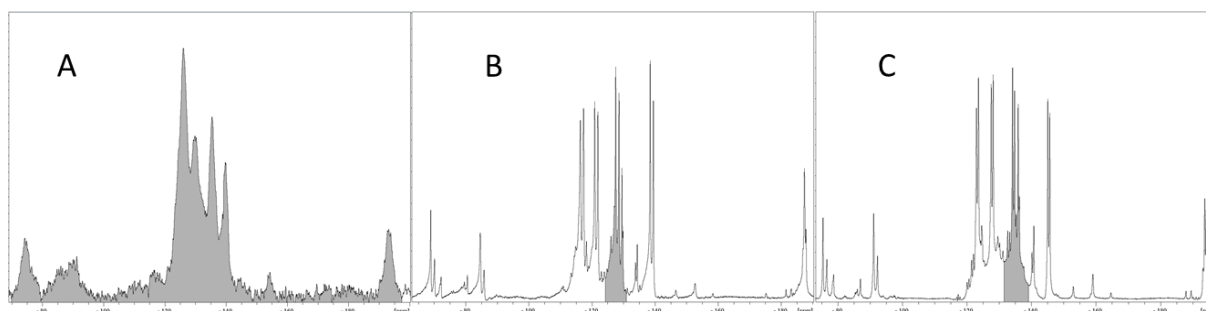


Рис. 1. ^{19}F -ЯМР-спектры препарата Перфторан® в поле 0.5 Тл (А), 7 Тл (В), 11.7 Тл (С). Сплошным цветом выделены оптимальные области возбуждаемых и считываемых ^{19}F -ЯМР-сигналов.

Для дальнейших расчетов отметим, что ЯМР-спектр не только характеризует, сколько различных типов ядер фтор-19 присутствует в молекуле, но также позволяет соотнести, сколько ядер данного типа содержится в молекуле. Интенсивность сигнала, то есть его подынтегральная площадь в ЯМР-спектре пропорциональна количеству ядер, которым соответствует данный сигнал. Таким образом, можно вычислить соотношение между количеством эквивалентных ядер, дающих каждый из сигналов.

С помощью программ TopSpin 2.0 и MagicPlot были рассчитаны подынтегральные площади различных участков ^{19}F -ЯМР-спектра Перфторана®. Из полученных данных можно заключить, что при возбуждении пика в районе -127-128 ppm, используется всего $\sim 15\%$ ядер фтор-19 ($\sim 2\%$ от общего количества ядер в препарате «Перфторан») или ~ 3 г фторсодержащих компонентов ПФД и ПФМЦП.

С другой стороны, с ростом напряженности магнитного поля увеличивается отношение сигнал-шум (SNR), причем, при более низких значениях поля (меньше 1 Тл) SNR возрастает квадратично, а в более сильных полях – линейно. Кроме того, параметр SNR зависит от многочисленных, в том числе и аппаратных характеристик. В итоге, за счет достаточно высокого значения SNR в сильных полях результирующий ^{19}F -ЯМР-

сигнал получается достаточным для получения приемлемого качества ^{19}F -МРТ-изображений Перфторана®.

Для получения ^{19}F -МРТ-изображений препарата Перфторан® в слабом и сильных магнитных полях, несмотря на различное количество возбуждаемых при этом ядер, предлагается использовать импульсную последовательность (ИП) на основе методики спинового эхо (SE) – RARE (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement), в которой за одно время повторения TR собирается нескольких сигналов эхо. Выбор данного метода сканирования обусловлен главным образом тем, что к моменту формирования сигнала эхо вследствие эффекта рефокусировки спинов устраняется интерференция химических сдвигов, в отличие от методики градиентное эхо (GE), где данный эффект не только уменьшается, но и возрастает в момент считывания ЯМР-сигнала.

Эксперименты показывают, что при сканировании Перфторана® целесообразно использовать последовательность из 8 эхо за одно время TR. За счет этого удается за то же самое время (как и при использовании 1 эхо) увеличить отношение сигнал/шум \approx в 2.8 раза. Кроме того, отметим, что для получения ^{19}F -МРТ-изображений препарата Перфторан® необходимо использовать 3D-методику сканирования, чтобы избежать появления «мнимых» изображений при многосрезовом сканировании (из-за одновременного возбуждения близкорасположенных ядер фтор-19).

Выводы. На МР-томографах с различными магнитными полями 0.5, 7 и 11.7 Тл проведены исследования препарата Перфторан® на ядрах фтор-19. Показано, что его ^{19}F -ЯМР-спектр состоит из многочисленных сигналов и является достаточно широким (≈ 120 ppm). В поле 0.5 Тл он составляет ≈ 3 кГц, в поле 7 Тл ≈ 40 кГц, в поле 11.7 Тл ≈ 60 кГц. В связи с этим, для получения максимально интенсивного ^{19}F -ЯМР-сигнала в слабом поле 0.5 Тл ширина приемо-передающего тракта оказывается достаточной для возбуждения сразу всех ядер фтор-19. В сильных полях в получении ^{19}F -МРТ-изображений Перфторана® задействуется лишь небольшая часть ядер фтор-19, а именно пик в районе -127-128 ppm. Показано, что данный пик составляют $\sim 15\%$ ядер фтор-19 ($\sim 2\%$ от общего количества ядер в препарате Перфторан®) или ~ 3 г фторсодержащих компонентов ПФД и ПФМЦП. Однако за счет достаточно высокого отношения сигнал/шум в сильных полях результирующий ^{19}F -ЯМР-сигнал оказывается достаточным для получения ^{19}F -МРТ-изображений Перфторана®. Показано, что в качестве сканирующей импульсной последовательности, целесообразно использовать метод спинового эхо, в которой за одно время повторения TR собирается нескольких сигналов эхо – ИП RARE. Отмечено, что для получения ^{19}F -МРТ-изображений препарата Перфторан® необходимо использовать 3D-методику сканирования, чтобы избежать появления «мнимых» изображений при многосрезовом сканировании.

Работа выполнена в ЦКП и УНУ «Биоспектротомография» в лаборатории магнитной томографии и спектроскопии факультета фундаментальной медицины МГУ имени М.В.Ломоносова, а также в университете города Ульм, Германия, при поддержке гранта Минобрнауки РФ №14.604.21.0060 (RFMEFI60414X0060).

ЛИТЕРАТУРА

1. С.И. Воробьев «Перфторан - плазмозаменитель с газотранспортной функцией» ОНТИ ПНЦ РАН Пущино, 1996.
2. Л.А. Богданова // medline.ru. 2001. Т. 2. С. 30-36.
3. Jesu's Ruiz-Cabello et al. // NMR in Biomed. 2011. V. 24. P. 114-129.
4. Е.И. Маевский // medline.ru. 2004. Т. 5. С. 65-67.

Перспективы использования метода эмпирических мод и вейвлетного анализа для выявления проэпилептической активности на сигналах электроэнцефаллограмм

В.В. Грубов^{1,2}, Е.Ю. Ситникова³, М.К. Куровская², А.А. Короновский², А.Е. Храмов^{1,2}

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

²Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

³Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН

vvgrubov@gmail.com

Одним из наиболее распространенных источников информации о работе головного мозга является электроэнцефалограмма (ЭЭГ). ЭЭГ представляет собой усредненную сумму токов, генерируемых группой нейронов в области регистрирующего электрода. С точки зрения анализа сигналов ЭЭГ – сложный сигнал экспериментальной природы с определенным набором частотных диапазонов (альфа, бета, гамма и т.д.). Доказано, что существует четкая корреляция между активностью на ЭЭГ в определенном частотном диапазоне (формированием осцилляторного паттерна) и функциональным состоянием организма. Таким образом, задача исследования характерных осцилляторных паттернов на ЭЭГ является весьма важной, особенно в случае различных патологий нервной системы, когда определенные осцилляторные паттерны выступают в роли биомаркеров того или иного заболевания.

Одной из распространенных патологий нервной системы, вызывающей интерес исследователей, является абсанс-эпилепсия. Абсанс-эпилепсия – неконвульсивная эпилепсия, характеризующаяся частыми кратковременными приступами (от десятков до сотен в сутки), которые сопровождаются приостановкой текущей деятельности (вплоть до выключения сознания) и характерными разрядами типа пик-волна на ЭЭГ [1-3]. Обнаружение пик-волновых разрядов на ЭЭГ человека достаточно для постановки диагноза "абсанс-эпилепсия", что обуславливает актуальность использования метода ЭЭГ с целью ранней диагностики этого заболевания.

Для исследования механизмов абсанс-эпилепсии традиционно используют крыс линии WAG/Rij, которые имеют генетическую предрасположенность и служат надежной моделью данного заболевания [4,5]. Использование в данной работе крыс линии WAG/Rij обусловлено тем, что демонстрируемые ими пик-волновые разряды (ПВР) на ЭЭГ аналогичны пик-волновым комплексам на ЭЭГ у пациентов с абсанс-эпилепсией.

Известно, что причина абсанс-эпилепсии – усиление процессов возбудимости коры больших полушарий и повышения синхронизации между корой больших полушарий и таламусом [6-9]. В норме усиление синхронной активности таламо-кортикальной системы наблюдается во время медленного сна, что приводит к появлению другого вида активности – сонных веретен на ЭЭГ (2 фаза сна).

Нарушения ритмической активности в таламо-кортикальной системе приводит к появлению на ЭЭГ характерных для абсанс-эпилепсии пик-волновых разрядов, а также многочисленных веретенообразных форм колебаний, содержащих эпилептиформные элементы. Например, у крыс WAG/Rij на ЭЭГ ранее были обнаружены нетипичные сонные веретена, демонстрирующие некоторые признаки пик-волновых разрядов [10,11]. Очевидно, что видоизмененные формы сонных веретен на ЭЭГ могут отражать динамику развития абсанс-эпилепсии и иметь прогностическую ценность. Целью настоящей работы является разработка методов для автоматического выделения

типичных сонных веретен на ЭЭГ и фильтрации видоизмененных (абберантных) форм сонно-веретенной активности, руководствуясь частотно-временными параметрами.

Предлагаемый в настоящей работе подход к анализу ЭЭГ заключается в совмещении двух методов – непрерывного вейвлетного преобразования и эмпирических мод [12], что позволяет выделить повторяющиеся элементы на ЭЭГ, основываясь на их частотно-временных свойствах, и выявить их главную ритмическую составляющую.

Метод разложения сигнала на эмпирические моды позволяет представить сигнал ЭЭГ в виде суммы амплитудно-модулированных компонентов (мод) с нулевым средним [13]. Согласно предыдущим работам [12], главной ритмической компоненте сонных веретен на ЭЭГ у крыс WAG/Rij соответствует первая эмпирическая мода, и эта особенность может быть использована для обнаружения как эпилептических, так и проэпилептических паттернов на ЭЭГ.

Типичный пример такого обнаружения представлен на рис. 1.

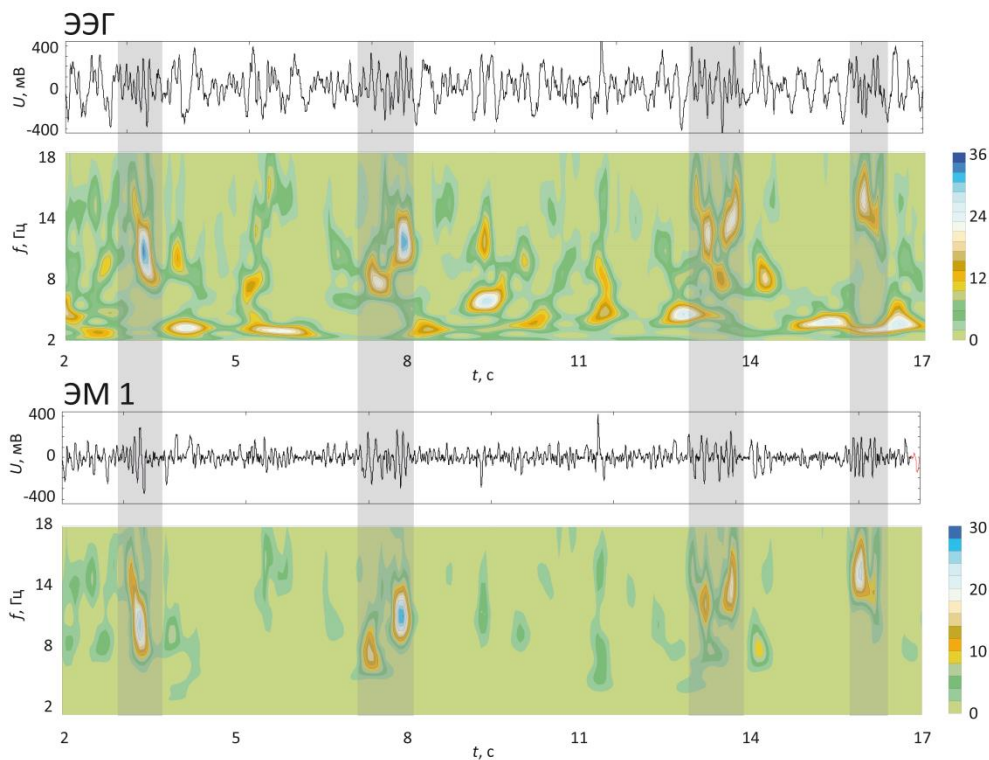


Рис. 1. Отрезок сигнала ЭЭГ с сонными веретенами (выделены серым), первая эмпирическая мода для него, а также рассчитанные для сигналов вейвлетные поверхности

На рис. 1 приведен отрезок исходного сигнала ЭЭГ с несколькими сонными веретенами и первая эмпирическая мода для него, а также рассчитанные для этих сигналов вейвлетные поверхности. Из рис. 1 видно, что на сигнале ЭЭГ присутствуют не только сонные веретена, но и ряд "паразитных" паттернов, которые имеют различную форму, сравнительно высокую энергию и частотный диапазон, пересекающийся с диапазоном веретен; такие паттерны затрудняют автоматическое выделение сонных веретен. В то же время, первая эмпирическая мода состоит в основном из сонных веретен и фоновой активности ЭЭГ с низкой энергией и является более подходящим материалом для проведения автоматической разметки. Таким образом, разложение по эмпирическим модам используется в качестве инструмента адаптивной фильтрации ЭЭГ и выделения основных осцилляторных паттернов.

Для дальнейшего исследования осцилляторных паттернов на ЭЭГ и разделения их на основании частотно-временных характеристик был использован вейвлетный анализ [14]. Непрерывное вейвлетное преобразование [3] представляет собой свертку исследуемого сигнала ЭЭГ, $x(t)$, и набора базисных функций $\varphi_{s,\tau}$, причем каждая из базисных функций $\varphi_{s,\tau}$ может быть получена из так называемого материнского вейвлета φ_0 :

$$W(s, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \varphi_{s,\tau}^*(t) dt, \quad \varphi_{s,\tau}(t) = \frac{1}{\sqrt{s}} \varphi_0\left(\frac{t-\tau}{s}\right) \quad (1)$$

где s – временной масштаб, τ – временной сдвиг вейвлетного преобразования, $\varphi_0(\eta)$ – материнский вейвлет.

В качестве материнского вейвлета используется Морле-вейвлет:

$$\varphi_0(\eta) = \pi^{-1/4} e^{j\alpha\omega\eta} e^{-\eta^2/2} \quad (2)$$

Одной из основных задач в настоящей работе было разделение сонных веретен и веретенообразных форм колебаний, содержащих эпилептиформные элементы. Было рассмотрено два основных вида паттернов, которые, как предполагается, являются промежуточным звеном между нормальной активностью в виде сонных веретен и патологическими пик-волновыми разрядами. Примеры таких паттернов представлены на рис. 2.

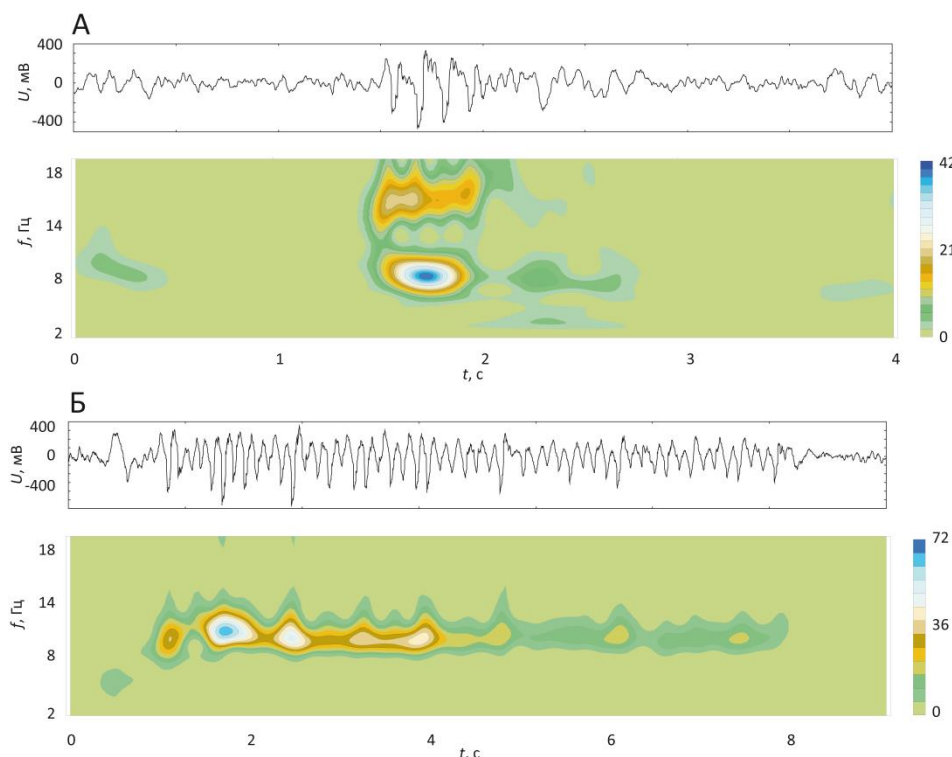


Рис. 2. Отрезки сигнала ЭЭГ с двумя типами проэпилептических осцилляторных паттернов, а также рассчитанные для них вейвлетные поверхности

На рис. 2А представлен веретенообразный паттерн с нехарактерно низкой главной частотной компонентой. Основная частота сонных веретен лежит в пределах 12-16 Гц, в то время как основная частота данного паттерна составляет 7-8 Гц и также наблюдается ее первая гармоника ~15-16 Гц. Такой частотный состав не характерен для сонных

веретен, а обычно встречается у пик-волновых разрядов, что позволяет предположить "переходную" природу данного типа паттернов.

Для разделения таких паттернов и нормальных сонных веретен в работе был использован вейвлетный анализ. На первом этапе проверки рассчитывалась энергия непрерывного вейвлетного преобразования, которая затем усреднялась по двум частотным диапазонам: 5-9 и 12-16 Гц. Для каждого конкретного паттерна энергии сравнивались и делался вывод о природе паттерна: у проэпилептических паттернов усредненная энергия выше в диапазоне 5-9 Гц, у сонных веретен в диапазоне 12-16 Гц соответственно.

На рис. 2Б представлен другой тип веретенообразного паттерна, характеризующийся значительной продолжительностью (4-12 с) по сравнению с нормальными сонными веретенами (0.5-1.5 с).

Из рис. 2Б хорошо видно, что момент начала и окончания осцилляторного паттерна легко обнаруживаются на вейвлетном спектре. Для разделения данных проэпилептических паттернов и нормальных сонных веретен был так же использован вейвлетный анализ. Для всех паттернов, выделенных на первом этапе проверки, определялась продолжительность, и паттерны с продолжительностью свыше 4 с выделялись как проэпилептические.

Таким образом, в настоящей работе предложен метод анализа экспериментальных сигналов ЭЭГ, основанный на разложении по эмпирическим модам и вейвлетном анализе и направленный на выделение как нормальных сонных веретен, так и проэпилептических паттернов двух типов.

Данная работа имеет важное значение для фундаментальных исследований сна и абсанс-эпилепсии, а также прикладное значение в области прогнозирования развития эпилепсии.

Работа поддержана РФФИ (проекты 16-04-00275, 15-52-45003, 16-32-00187).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Карлов, В.В. Гнездицкий "Абсансная эпилепсия у детей и взрослых" М.: Пресссервис, 2005.
2. С.Р. Panayiotopoulos // *Epilepsia*. 2008. V. 49. No 12. P. 2131–2139.
3. А.Б. Вольнова, Д.Н. Ленков // *Медицинский академический журнал*. 2012. № 1. С. 7-19.
4. С. Marescaux et al. // *J Neural Transm Suppl*. 1992. No 35. P. 37-69.
5. А.М. Coenen, E.L. van Luijtelaaar // *Behav. Genetics*. 2003. No 33. P. 635-655.
6. P. Gloor // *Epilepsia*. 1968. No 9. P. 249-263.
7. P. Gloor // *Electroencephalogr Clin Neurophysiol*. 1978. Suppl 34. P. 245–249.
8. G.K. Kostopoulos // *Clin Neurophysiol*. 2000. Suppl. 2. S27-38.
9. A. Lutjohann, G. van Luijtelaaar // *Front Physiol*. 2015. No 6. P. 16.
10. E.Yu. Sitnikova et al. // *J Neurosci Methods*. 2009. V. 180. No 2. P. 304-316.
11. E.Yu. Sitnikova // *Brain Res*. 2011. V. 1377. P. 109-118.
12. В.В. Грубов и др. // *Известия РАН. Серия физическая*. 2012. Т. 76. № 12. С. 1520–1523.
13. N.E. Huang et al. // *Proc. R. Soc. London. Ser. A*. 1998. No 454. P. 903-995.
14. А.Е. Hramov "Wavelets in neurodynamics and neurophysiology (In Russian)" Moscow, Fizmatlit, 2013.

Регулируемая анизотропная подсветка в корреляционных томографических системах

В.А. Буров, К.В. Дмитриев, О.Д. Румянцева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра акустики

burov@phys.msu.ru

Под термином “акустическая термотомография” понимается процесс восстановления пространственного распределения температурных характеристик исследуемых объектов (в первую очередь, биологических объектов) с целью того или иного вида диагностики. Входными данными для решения этой проблемы являются акустические поля, которые излучаются нагретыми областями томографируемого объекта, а также падают на объект извне и рассеиваются на нем за счет акустических неоднородностей скорости звука и коэффициента поглощения. Такие акустические поля, регистрируемые приемниками вне объекта, несут информацию о внутренней температуре объекта $T(\vec{r})$ и о чисто акустических характеристиках объекта – скорости звука $c(\vec{r})$ и коэффициенте поглощения $\alpha(\vec{r})$.

В [1] для медицинской диагностики и контроля степени нагрева биоткани предложено измерение интенсивности термоакустического излучения. Интенсиометрический подход к решению задачи акустической термотомографии активно разрабатывается до настоящего времени [2]. С другой стороны, существует корреляционный подход [3–9]. Теоретические аспекты термоакустической корреляционной томографии подробно рассматривались в [4, 6], а в [4, 9] экспериментально проиллюстрированы основные положения. Показано, что процесс акустического термотомографирования тесно связан с понятием температуры фонового акустического излучения (фоновой температуры, для краткости) $T_{bg}(\vec{r})$ – это температура излучения, которое является внешним по отношению к рассматриваемому элементу разрешения с центром в точке \vec{r} , присутствует в данной точке \vec{r} и создается всеми полями, кроме поля, излучаемого рассматриваемым элементом разрешения. Фоновое излучение создается, во-первых, акустическими полями, падающими на исследуемый объект снаружи, и, во-вторых, собственным тепловым акустическим излучением объекта; при этом оба вида полей могут многократно рассеиваться внутри объекта на неоднородностях его акустических параметров – скорости звука и поглощения. Другими словами, под $T_{bg}(\vec{r})$ подразумевается температура, которую имело бы акустически абсолютно черное тело, помещенное в точку \vec{r} и достигшее состояния термодинамического равновесия с окружающим акустическим излучением.

В [8, 9] корреляционное направление развивается на случай фокусирующих корреляционных схем, в которых предлагается использование приемных преобразователей и излучающих преобразователей (для создания поля акустической шумовой “подсветки”) совместно с зеркальными системами фокусировки. Подобные схемы оказываются наиболее перспективными для практической реализации. Под акустической “подсветкой” понимается излучение, падающее на рассматриваемый элемент разрешения исследуемого объекта снаружи и создающее фоновую температуру $T_{bg}(\vec{r})$, отличную, в общем случае, от равновесной фоновой температуры системы. Таким образом, термин “подсветки” эквивалентен, в сущности, фоновому термоакустическому излучению для рассматриваемого элемента разрешения; однако употреблением термина “подсветка” подчеркивается возможность регулировать уровень активной компоненты фонового излучения, падающей на исследуемый объект

снаружи. Эта активная компонента может иметь тепловое происхождение или специально генерироваться источниками случайных полей.

Согласно [9], искомые значения $T(\vec{r})$, $c(\vec{r})$ и $\alpha(\vec{r})$ могут быть восстановлены на основе корреляционных данных, формируемых в режиме только разностных временных задержек. Для этого необходимо иметь три набора таких данных, соответствующих трем разным условиям проведения эксперимента. Первый набор измеряется в условиях изотропного фонового излучения для всех элементов разрешения, т.е. когда температура всех излучающих объектов, находящихся в рабочей зоне томографической схемы, будет близкой к средней температуре исследуемого объекта. Второй и третий наборы данных измеряются при добавлении к исходному изотропному фоновому излучению дополнительной части подсветки, которая является, в то же время, анизотропной. Анизотропия проявляется в том, что эта дополнительная подсветка должна подсвечивать только один приемник в текущей паре приемников, но при этом не подсвечивать другой. Принцип создания дополнительной анизотропной подсветки для фиксированной пары приемников, безотносительно к конкретной корреляционной томографической схеме, заключается в следующем. В исходном положении системы падающее на объект снаружи акустическое тепловое излучение совместно с собственным акустическим излучением объекта создают начальное пространственное распределение температуры фонового излучения. Далее включается дополнительная анизотропная подсветка, создающая “надфоновое” (т.е. дополнительное по отношению к исходному фоновому излучению) излучение, которое обязательно некоррелировано с исходным фоновым излучением. Дополнительная анизотропная подсветка создается для каждой пары приемников и каждого фиксированного элемента разрешения, и она должна удовлетворять следующим условиям [4, 8]. Надфоновое излучение подсветки проходит через рассматриваемый элемент разрешения (это первое условие) и попадает на один из приемников данной пары (второе условие), который в контексте дополнительной анизотропной подсветки будет называться дополнительно “подсвеченным”, или просто “подсвеченным”. Одновременно на этот приемник попадает излучение непосредственно от элемента разрешения, т.е. его собственное излучение и исходное фоновое излучение, присутствующее в данном элементе, а также рассеянные этим элементом компоненты собственного поля, исходного фонового поля и дополнительной анизотропной подсветки. При этом на другой приемник пары, дополнительно “неподсвеченный” анизотропным надфоновым излучением, должны попадать только собственное излучение, исходное фоновое излучение и рассеянное излучение от элемента разрешения, но не попадать непосредственно прямое надфоновое поле дополнительной анизотропной подсветки. Таким образом, неподсвеченный приемник должен регистрировать только ту компоненту дополнительной надфоновой подсветки, которая рассеялась на элементе разрешения (третье условие).

Поскольку дополнительная анизотропная подсветка с перечисленными свойствами должна создаваться для текущих значений восстанавливаемой точки \vec{r} и пары приемников с индексами (i, k) , то обеспечение такой подсветки для всех $(i, k; \vec{r})$ представляет собой практическую проблему. В полной термотомографической схеме с кольцевой антенной решеткой используется большое количество преобразователей [6], и создание дополнительной анизотропной подсветки здесь сталкивается с принципиальными трудностями. Это связано с тем, что получение адекватной картины пространственного распределения восстанавливаемых параметров в кольцевой корреляционной схеме обработки возможно только при использовании всех пар приемников, включая приемники, расположенные как на максимальном расстоянии

друг от друга, так и на минимальном. В последнем случае одна из трудностей связана с тем, что невозможно с помощью одного излучателя создать надфоновую подсветку только для единственного противоположного к нему приемника, так как при этом будут подсвечены и другие соседние приемники, что обсуждается ниже.

Можно предложить создавать подсвечивание (на фоне неоднородной среды) одного конкретного приемного преобразователя с предельно высоким разрешением, когда расстояние между приемниками составляет около $\lambda_0/2$, за счет соответствующего фазирования сигнала от сектора противоположных излучателей. Для этого в присутствии объекта исследования, фиксированным приемным преобразователем (который в дальнейшем требуется дополнительно подсветить) излучается короткий импульс. Информацией для первого варианта фазировки являются моменты прихода этого импульса или форма всего сигнала для рассматриваемой группы противоположных преобразователей. По ним вычисляются взаимные задержки для возбуждения шумовым сигналом группы преобразователей, противоположных к конкретному подсвечиваемому приемнику. Тем самым, на все преобразователи излучающей группы надо подавать один и тот же шумовой сигнал с различными задержками. Такая фазировка создает фокусирование на определенном приемнике и слабое попадание излучения на остальные преобразователи. Второй вариант фазировки может основываться на обращении волнового фронта. После излучения короткого импульса принимается весь прошедший через объект сигнал, и далее осуществляется полное обращение волнового фронта в широкой полосе частот. Этот отраженный во времени сигнал используется как обращающий фильтр при формировании излучения, направленного на заданный приемник. Тем самым, одним из методов подсветка фазировается на определенном приемнике: для него объект будет подсвечен сильно, а для всех остальных приемников – значительно слабее, лишь боковыми лепестками.

Однако упомянутые варианты не гарантируют практического решения проблемы в кольцевой схеме корреляционной томографии, поскольку такую дополнительную несимметричную подсветку необходимо создавать для всех пар приемных преобразователей на кольце (в том числе, и для приемников, находящихся друг от друга на малом взаимном расстоянии $\cong \lambda_0/2$), сигналы с которых формируют выборочную матрицу когерентности. При этом асимметрия должна относиться к конкретному элементу разрешения. Здесь главная трудность заключается в следующем. От рассматриваемого элемента разрешения на приемник, который должен быть неподсвеченным, попадают собственное излучение этого элемента разрешения, исходное фоновое, т.е. внешнее (для данного элемента) излучение и та часть исходного внешнего излучения и дополнительной анизотропной подсветки, которая рассеялась на этом элементе разрешения, – это то, что нужно, т.е. полезный вклад. Однако на тот же самый приемник будет попадать мешающее поле дополнительной анизотропной подсветки (что вызвано неидеальностью вышеупомянутых методов). Это то поле, которое первоначально было направлено непосредственно от подсвечивающих преобразователей на рассматриваемый элемент разрешения и далее на подсвечиваемый приемник, но рассеялось по пути на неоднородностях фазовой скорости и поглощения (неизбежно присутствующих в практических условиях) других элементов разрешения. Кроме того, мешающий вклад может дополнительно создаваться за счет прямого поля, предназначенного для дополнительной анизотропной подсветки конкретного приемника, но частично попадающего, в силу неидеальности создания такой подсветки, и на тот или иной соседний приемник, который теоретически должен быть неподсвечен. Мешающие поля на теоретически неподсвеченном приемнике будут коррелировать с прямым полем дополнительной анизотропной подсветки на

подсвеченном приемнике и за счет этого приносить ложный вклад в оценку пространственной плотности мощности для термоакустических источников в рассматриваемом элементе разрешения. Поскольку рассматривается пара приемников на расстоянии $\cong \lambda_0/2$, отделить полезный вклад от мешающего за счет временного сдвига нельзя, так как разность хода между полезными и мешающими полями значительно меньше, чем λ_0 (для объектов с размерами около десятков λ_0). Тем самым, разность времен распространения до приемников будет меньше времени автокорреляции теплового излучения, и использование декорреляции излучения за счет соответствующего времени задержки невозможно. Тогда следовало бы создать действительную анизотропию дополнительной подсветки с точностью, при которой прямой сигнал дополнительной анизотропной подсветки на одном приемнике будет коррелировать только лишь с той составляющей этого поля, которая рассеялась на рассматриваемом элементе разрешения и регистрируется на другом приемнике. В этом проблематичность реализации дополнительной анизотропной подсветки излучением короткого импульса или обращением волнового фронта.

В то же время, в корреляционных схемах с фокусирующими отражателями, создание дополнительной анизотропной подсветки оказывается реальным [8, 9], поскольку пары приемников, сигналы с которых коррелируются, оказываются разнесенными в пространстве на расстояния, существенно превосходящие λ_0 . Ввиду этого, целесообразно оценить отношение сигнал/помеха (по мощности) S_{out}/N_{out} на выходе фокусирующей корреляционной схемы, исходя из его взаимосвязи с соответствующим отношением S_{in}/N_{in} на входе: $S_{out}/N_{out} \cong F_t F_k (S_{in}/N_{in})^2$. Здесь $F_t \cong 2\Delta f T_0$ определяется шириной рабочей полосы частот Δf и временем накопления T_0 ; значение F_k равно количеству пар приемников, сигналы с которых коррелируются для данного фиксированного элемента разрешения. Величину S_{in}/N_{in} можно оценить по аналогии с [6], однако с учетом фактора фокусировки. В случае $F_t \cong 10^8$ и $F_k = 4$ значение $S_{out}/N_{out} \cong 25$ в сочетании с пространственным разрешением $\cong 4\lambda_0$ обеспечивается при диагностируемом температурном контрасте $|T - T_{bg}| \cong 7^\circ$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-29-02097 офи_м, № 16-02-00680, а также гранта Президента РФ по программе поддержки ведущих научных школ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Bowen // U.S. Patent 4,246,784. Jan. 27, 1981.
2. А.А. Аносов и др. // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 4–5. С. 436.
3. R.A., Jr. Hessemer, T. Perper, T. Bowen // U.S. Patent 4,416,552. Nov. 22, 1983.
4. В.А. Буров и др. // Акуст. журн. 2004. Т. 50. № 3. С. 298.
5. В.И. Миргородский, В.В. Герасимов, С.В. Пешин // Акуст. журн. 2006. Т. 52. № 5. С. 702.
6. В.А. Буров и др. // Акуст. журн. 2007. Т. 53. № 4. С. 580.
7. А.А. Аносов и др. // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 1. С. 98.
8. В.А. Буров, К.В. Дмитриев, С.Н. Евтухов // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. 2009. Т. 73. № 4. С. 551.
9. В.А. Буров и др. // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 10. С. 1413.

Диэлектрические потери и температурная динамика доменной структуры триглицинсульфата

Г.И. Овчинникова¹, А.П. Еремеев^{1,2}, Н.В. Белугина², Р.В. Гайнутдинов², Е.С. Иванова²,
А.Л. Толстихина²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.2, Россия

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., 59, Россия
gio@physics.msu.ru

Несмотря на долгую историю исследования диэлектрических спектров сегнетоэлектрика триглицинсульфата и наличие большого экспериментального материала, интерпретация этих спектров до сих пор вызывает дискуссии. С уверенностью можно лишь сказать, что для понимания физических процессов, определяющих поведение температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, необходимо измерять диэлектрические спектры в широком диапазоне частот от долей герц до терагерц. Однако интерпретация таких спектров требует глубокого понимания как механизмов, ответственных за диэлектрическую дисперсию в каждом частотном диапазоне, так и связи между этими механизмами. Данная работа посвящена изучению температурной трансформации измеренных в широком частотном диапазоне диэлектрических потерь в кристаллах триглицинсульфата (TGS) в сопоставлении с результатами температурной динамики доменной структуры этого кристалла, полученными с помощью метода атомно-силовой микроскопии (AFM). Изучаются диэлектрические потери в областях присутствия диэлектрической дисперсии в разных частотных диапазонах. Особый упор делается на диапазоне микроволн, где дисперсия имеет характер, не укладывающийся в рамки чисто диэлектрического отклика.

Экспериментальные исследования температурной динамики доменной структуры кристалла TGS методами атомно-силовой микроскопии (AFM) и диэлектрической спектроскопии в широкой области частот от 10^1 до 10^{11} Hz вблизи фазового перехода проведены в условиях высокой стабилизации температуры образца и выдержке во времени в каждой точке измерений. Кристаллы TGS $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ (номинально чистые) были выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода T_c . Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы сначала отжигали при $T=110^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов. Все эксперименты по подготовке и прецизионному исследованию поверхности образцов методом AFM проводили в контрольно-измерительном комплексе «TRACKPORE ROOM-05», класс чистоты 8 ИСО(100), в составе которого имеется сканирующий зондовый микроскоп NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Точность поддержания влажности в чистой зоне в диапазоне 30–70% составляет $\pm 1\%$. Точность поддержания температуры в диапазоне $25\pm 5^\circ\text{C}$ составляет $\pm 0.05^\circ\text{C}$. Поверхность естественного скола образцов изучали при относительной влажности 35%. Для исследования доменной структуры использовали электрическую модификацию метода AFM – микроскопию пьезоэлектрического отклика (PFM) при нагреве и охлаждении образца в области температур от 38°C до температуры Кюри ($T_c=49.5^\circ\text{C}$). Все эксперименты проводили в условиях высокой стабилизации температуры образца и выдержке во времени в каждой точке измерений. Использовали стандартные кремниевые кантилеверы марки C21, балка В с покрытием Pt фирмы Mikroscience.

Измерение диэлектрических спектров, а именно, температурно-частотных зависимостей действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей диэлектрической проницаемости ϵ , проводили в диапазоне частот (f) от 10^1 до 10^{11} Hz и температур от комнатной до температуры, несколько превышающей температуру фазового перехода. Измерения проводили при ступенчатом изменении температуры с высокой степенью стабилизации в каждой точке. Время установления температуры, особенно вблизи фазового перехода, составляло один час и более. Для разных диапазонов частот использовали три установки [1].

На рис.1—3 представлены зависимости максимальных значений (ϵ''_{\max}) от температуры в области низкочастотной дисперсии (20 кГц), осцилляторного отклика (300 кГц) и микроволновой дисперсии (30 GHz), соответственно.

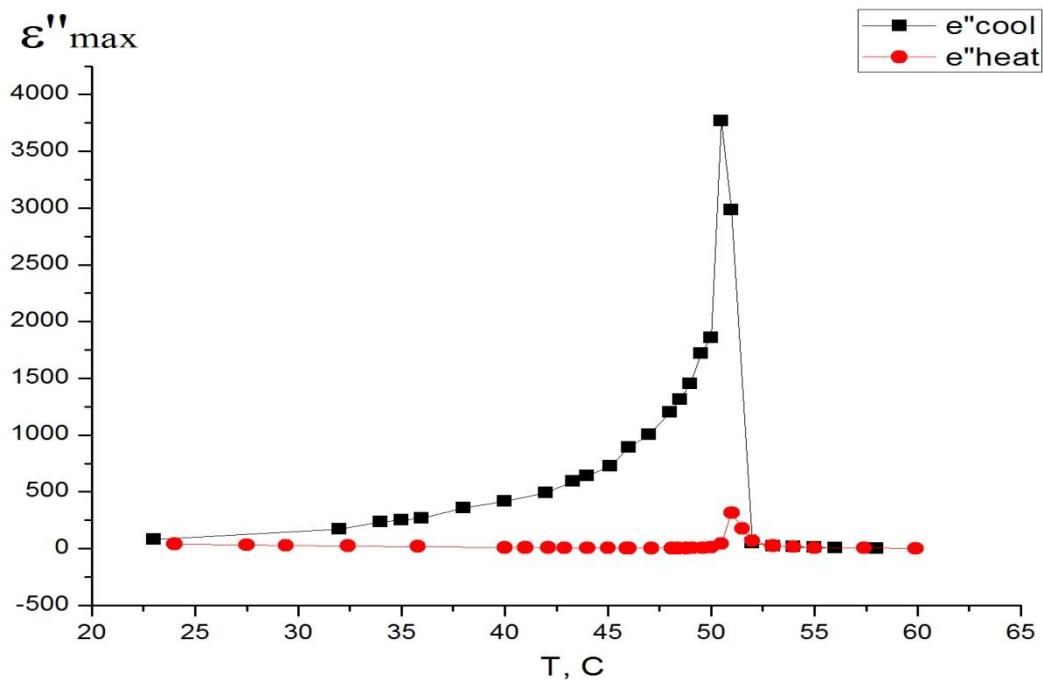


Рис.1 Температурная зависимость ϵ''_{\max} при нагреве и охлаждении в области низкочастотной дисперсии.

При нагреве кристалла значения ϵ''_{\max} в области дисперсии уменьшаются, хотя и незначительно, достигая минимальных (практически нулевых) значений при T_c и примерно за 5 °C до нее. В парафазе потери снова растут, но не достигают значений при охлаждении, хотя температурный интервал и общее поведение при нагреве и охлаждении идентичны. При охлаждении кристалла от температуры 60 °C потери растут и при температуре 51 °C ϵ''_{\max} достигают максимальных величин, на порядок больших, чем при нагреве и затем снижаются от этого уровня до значений, равных потерям при комнатной температуре при нагреве. Отметим, что общепринятым считается измерение температурных зависимостей $\epsilon(T)$ в процессе охлаждения. Частота, соответствующая ϵ''_{\max} , остается практически неизменной в измерениях при нагреве и изменяется с уменьшением температуры в измерениях при охлаждении. Следующая область дисперсии, обнаруженная в экспериментах – это осцилляторный отклик, и температурные зависимости потерь на частоте 300 кГц представлены на рис.2

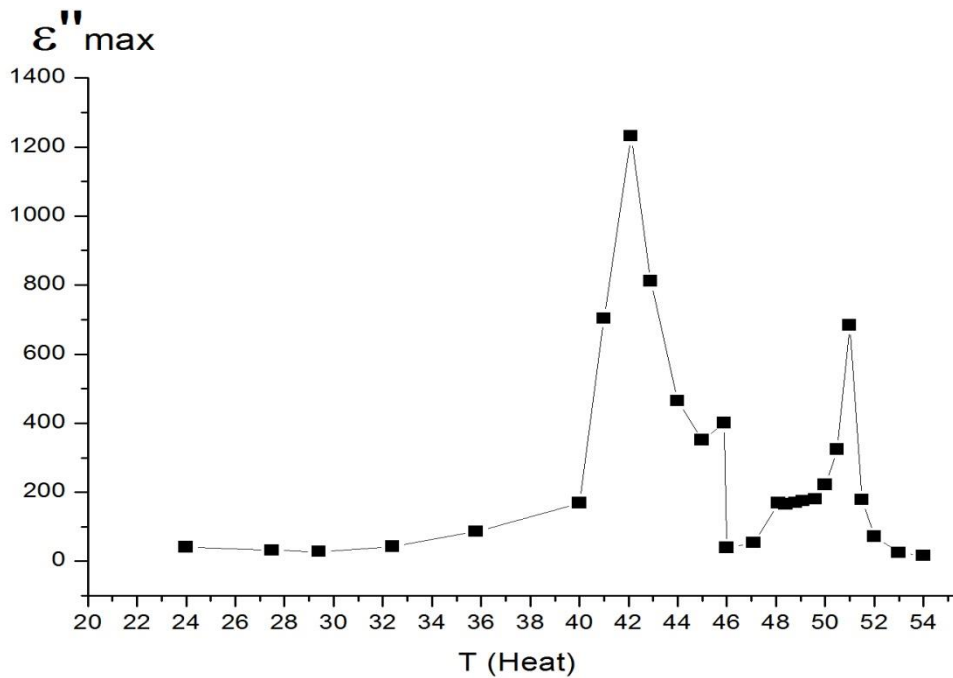


Рис.2 Температурная зависимость ϵ''_{\max} на частоте 300 kHz при нагреве.

Осцилляторный диэлектрический отклик был измерен при нагреве в том же температурном интервале, что и в предыдущем случае. Частота осцилляторного отклика во всем температурном интервале остается неизменной. Отметим наличие двух пиковых значений ϵ''_{\max} слева и справа от T_c : одно при температуре 42 °C и второе при температуре 51 °C.

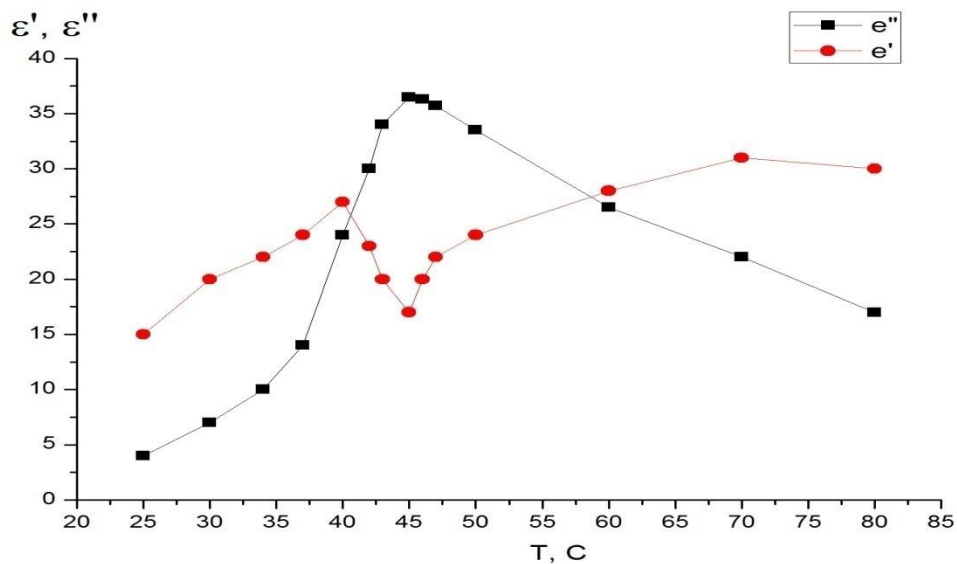


Рис. 3 Температурные зависимости ϵ'' и ϵ' на частоте 30 GHz.

На рис. 3 представлены температурные спектры на частоте 30 GHz. Здесь приведены обе компоненты диэлектрической проницаемости, чтобы наглядно

представить поведение потерь с изменением температуры. На зависимости $\epsilon'(T)$ в интервале температур 40 – 50 °С наблюдается провал, который отражается максимумом на зависимости $\epsilon''(T)$. При этом, чем ниже провал на зависимости $\epsilon'(T)$, тем шире температурная область максимума на зависимости $\epsilon''(T)$. Считается, что провал на зависимости $\epsilon'(T)$ связан с замедлением времени релаксации при приближении к температуре фазового перехода. Однако минимального значения $\epsilon'(T)$ достигает не при температуре фазового перехода, а до него (45 °С), и необычное поведение $\epsilon'(T)$ сопровождается расширением температурного интервала, в котором потери (ϵ'') имеют место. Последнее указывает на появление в этой области температур в диапазоне микроволн дополнительного механизма дисперсии.

Результаты исследования доменной структуры, полученные обработкой РЕМ-изображений в виде температурной зависимости плотности доменов и их средней ширины, представлены на рис.4. Видно, что активная перестройка доменов при нагревании и охлаждении имеет схожий характер, но плотность доменов при охлаждении более чем на порядок превышает плотность при нагреве (2а). Средняя толщина доменов растет при охлаждении (2б) и имеет минимум при температуре 42 °С

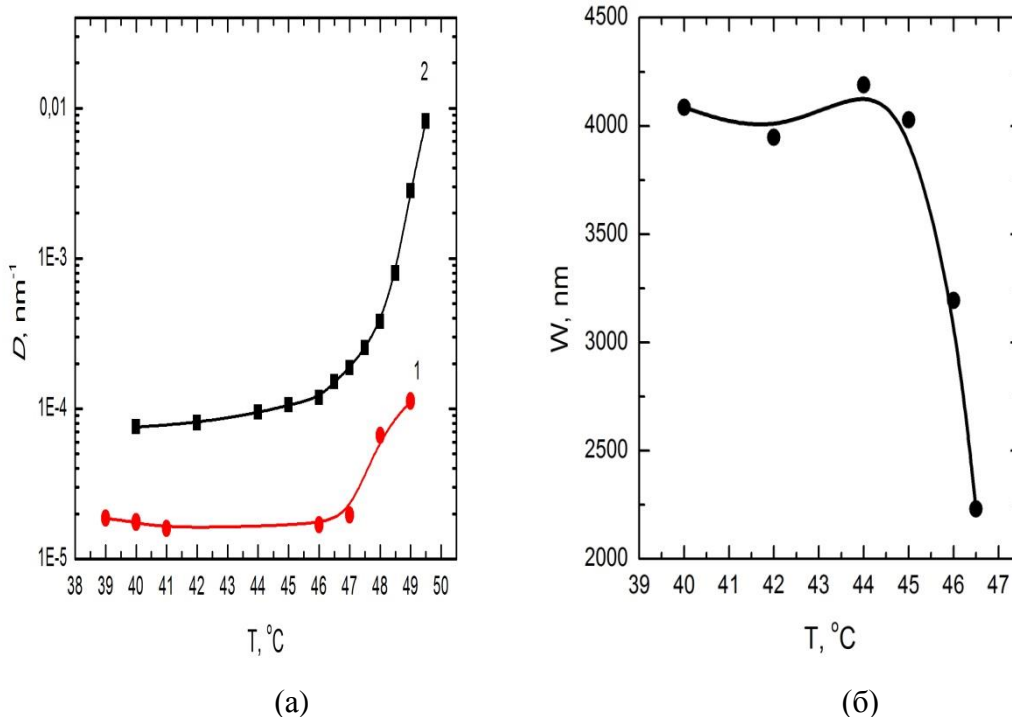


Рис.4 Зависимости от температуры плотности доменов D при нагреве (1) и охлаждении. (2) (а) и средней толщины W доменов (б) при охлаждении.

В заключении заметим, что все исследования различными методами указывают на наличие особенностей динамики доменной структуры в области температур 42 – 45 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Овчинникова, И.Ю. Полякова, Е.С. Иванова, Р.В. Гайнутдинов, Н.В. Белугина, А.Л. Толстихина, В.В. Гребенев.// ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 531-535.

Каскадный механизм возбуждения энергетических уровней в присутствии разупорядоченной фотонной структуры

Д.Ю. Загурский, И.Г. Захарова, В.А. Трофимов
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
zagurski@physics.msu.ru

Взаимодействие терагерцовых волн с веществом это область, которая сегодня по-прежнему привлекает внимание многих исследователей. Такой интерес обусловлен особыми свойствами волн из данного диапазона частот. Поскольку частоты переходов многих веществ лежат в других областях электромагнитного спектра, терагерцовое излучение слабо взаимодействует с большим классом распространенных веществ. В то же время длина волны этого излучения достаточно мала, чтобы с его помощью можно было получить эквивалент оптического изображения. Кроме того определенные вещества, не столь распространенные в повседневной жизни, но тем не менее оказывающие сильное влияние на жизнь человека, имеют характерные частоты поглощения в терагерцовом диапазоне. Таким образом, используя терагерцовое излучение можно реализовать бесконтактное и неразрушающее исследование и идентификацию веществ [1-7].

Так, терагерцовая спектроскопия может использоваться для обнаружения опасных и запрещенных веществ на пунктах досмотра [8-12]. Однако, применение спектроскопии вне лабораторных условий сопряжено с рядом трудностей и ограничений [13-15]. Измерения вынуждены проводиться в атмосфере, которая может содержать примеси, искажающие спектры. Самым ярким примером являются пары воды, чьи интенсивные линии поглощения полностью закрывают определенные отрезки частот из диапазона для исследования [13]. Кроме того, в реальных условиях исследуемое вещество не просто лежит на столе перед детектором, в задачах, связанных с безопасностью, оно может находиться в упаковке, быть скрыто под одеждой, быть замаскированным при помощи различных техник сокрытия [14]. Хотя вещества, использование которых распространено в современном производстве, и не имеют ярких особенностей в рассматриваемой спектральной области, изготовленные из них материалы, зачастую неоднородны, что может обуславливать неравномерное рассеяние волн различных частот, и исказить спектр сигнала, зарегистрированного детектором. А в случае, когда характерный масштаб неоднородностей в материале сравним с длиной волны зондирующего импульса, такой материал может проявлять свойства фотонного кристалла по отношению к рассматриваемому излучению, что еще больше осложняет детектируемый спектр, на основании которого необходимо сделать вывод о нахождении за слоями обычного материала вещества, подлежащего контролю.

Поэтому для практических задач важно понимание того, как различные процессы влияют на искажения спектра, а также необходима разработка методов, которые позволят извлечь нужную информацию из искаженного спектра. В предыдущих работах нами были продемонстрированы ложные спектральные линии, обусловленные наличием неоднородного покрытия (разупорядоченной структуры), и линии присущие веществу, находящемуся за этим покрытием [16]. Также с помощью компьютерного моделирования мы показали возможность появления новых гармоник в спектре за счет каскадного возбуждения в веществе высоких энергетических уровней [17]. В данной работе мы изучаем то, как на каскадный механизм влияет присутствие разупорядоченного покрытия вокруг исследуемого вещества.

Исследование производится при помощи численного моделирования на основе системы уравнений Максвелла-Блоха для многоуровневой среды:

$$-\frac{\partial H}{\partial z} = \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t}, \quad -\frac{\partial E}{\partial z} = \frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}, \quad D = E + 4\pi P, \quad (1)$$

$$P(z) = \varepsilon(z)E(z, t), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} + (\gamma_{mn} + i\omega_{mn})\rho_{mn} = \frac{i}{\hbar} E \sum_q (d_{mn}\rho_{qn} - \rho_{mq}d_{qn}), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{mm}}{\partial t} + \sum_q (W_{mq}\rho_{mm} - W_{qm}\rho_{qq}) = \frac{i}{\hbar} E \sum_q (d_{mn}\rho_{qm} - \rho_{mq}d_{qm}). \quad (4)$$

Здесь уравнения (1), описывают эволюцию электромагнитного поля (общеизвестные уравнения Максвелла). В нашей модели мы рассматриваем разупорядоченное покрытие из вещества, не имеющего собственных энергетических переходов, что может соответствовать таким материалам как бумага [11]. Поэтому взаимодействие покрытия с электромагнитным полем описывается уравнением (2), где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(z)$ являлась случайной величиной, определяемой в момент начала расчета. Нами проводились серии вычислительных экспериментов для ряда реализаций разупорядоченного покрытия с различными значениями $\varepsilon(z)$. Вещества, представляющие интерес, характеризуются заметными линиями поглощения в спектре [9], поэтому для описания модельного вещества в модели использовались уравнения для эволюции матрицы плотности (3-4).

Схема вычислительного эксперимента была следующей: изначально короткий гауссов импульс с гармоническим наполнением находился слева от покрытия и исследуемого вещества, и в ходе расчета распространялся направо, проходя поочередно через слои разупорядоченного покрытия, исследуемого вещества и разупорядоченного покрытия на другой стороне исследуемого вещества. Мы анализировали импульс, прошедший сквозь второе покрытие в вакуум справа от рассматриваемой области, а также импульс, отразившийся влево от исследуемой конструкции.

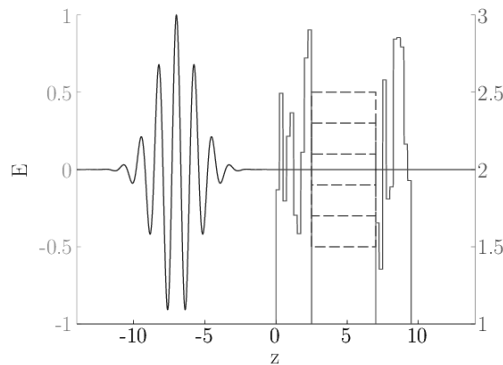


Рис. 1. Схема численного эксперимента. Пунктирными линиями обозначено положение изучаемого вещества, линии вокруг вещества показывают распределение диэлектрической проницаемости $\varepsilon(z)$ обертки, слева от вещества в обертке – начальный импульс электромагнитного поля.

Также нами проводилось экспериментальное исследование свободно доступных веществ (шоколад) и распространенных слоистых материалов (бумага, картон) с помощью коммерческого спектрометра Teravil, оборудованного дополнительным модулем для проведения измерений на расстоянии. Спектрометр покрывает спектральный диапазон от 0.1 до 5 ТГц и имеет среднюю мощность импульса порядка 1 Ватт. Измерения проводились на расстоянии 2 м между детектором и образцом.

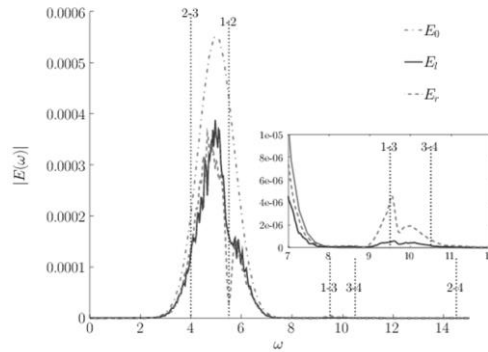


Рис. 2. Характерный вид спектра, полученного в численном моделировании. Штрихпунктирная линия – спектр исходного импульса, сплошная линия – спектр отраженного импульса, пунктирная линия – спектр импульса прошедшего через слои покрытия и вещество.

Изменения сигнала, наблюдаемые в численном эксперименте, качественно совпали с поведением сигналов, зарегистрированным в натурном эксперименте. Разупорядоченное покрытие вносит значительные искажения в спектры измеряемых сигналов. Тем не менее, при помощи анализа спектральной динамики линий из искаженного сигнала можно по-прежнему извлечь информацию о том, обусловлена ли та или иная линия поглощением в веществе, или наличием разупорядоченного покрытия. Линии, обусловленные каскадным механизмом взаимодействия принадлежат более высокому диапазону частот, и поэтому могут быть менее подвержены искажениям за счет покрытия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского Научного Фонда (проект № 14-21-00081).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Karpowicz et al. // *Semicond. Sci. Technol.* 2005. V. 20 No 7. P. S293
2. A.G. Markelz et al // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 320. P. 42.
3. W.L. Chan et al. // *Rep. Prog. Phys.* 2007. V. 70. No. 8. P. 1325
4. C. Jördens et al. // *Opt. Eng.* 2008. V. 47. No. 3. P. 037003
5. N. Palka et. al. // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2015. V. 6. P. 99
6. S. Kojima et. al. // *IOP Conf. Ser: Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 54, P. 012001
7. A.I. McIntosh et. al. // *Chem. Soc. Rev.* 2012 V. 41, P. 2072
8. J. Chen et al. // *Opt. Express.* 2007. V. 15, No. 19 P. 12060
9. H. Zhong et al. // *Opt. Express.* 2006. V. 14, No. 20 P. 9130
10. A.G. Davies et al // *Materials today.* 2008. V. 11 No. 3 P. 18
11. M. Naftaly et al. // *Appl. Opt.* 2013. V. 52, No. 19. P. 4433
12. R. Beigang et. al. // *Proc. of SPIE.* 2014. V.9102, P.91020C
13. M.C. Kemp // *IEEE Trans. THz Sci. Technol.* 2011. V. 1. No. 1. P. 282
14. U. Puc et. al. // *Appl. Opt.* 2015. V. 54 No. 14. P. 4495
15. V.A. Trofimov et al // *Proc. SPIE* 2012. V. 8382 P.83820B
16. V.A. Trofimov et. al. // *Proc. of SPIE.* 2015. V. 9652. P. 96520B-1
17. V.A. Trofimov, D.Yu. Zagursky, I.G. Zakharova // *Frontiers in Optics 2015, OSA Technical Digest (online).* 2015. P. JTu4A.9.

Оценка геометро-фазовых поправок для преобразователей кольцевой антенны

В.А. Буров, Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра акустики

burov@phys.msu.ru

Актуальной задачей современной медицины является диагностирование новообразований на ранней стадии их появления, когда методы лечения в случае злокачественности новообразования будут наиболее щадящими, а вероятность положительного результата лечения наибольшей. В частности, одним из наиболее распространенных видов онкологических заболеваний у женщин является рак молочной железы; поэтому важно иметь безопасные, доступные для массового обследования и достоверные способы диагностики данной патологии. В настоящее время основными видами диагностики патологии молочной железы являются рентгеновская компьютерная томография и магниторезонансная томография. Однако рентгеновское излучение, используемое при компьютерной томографии, может послужить причиной появления раковых клеток или же прогрессирования болезни. В то же время, магниторезонансное обследование безопасно и высокоинформативно, но требует наличия дорогостоящего оборудования, а также высокой квалификации медперсонала ввиду сложности процедуры расшифровки получаемой томограммы. Данные факторы не позволяют применять упомянутые методы для общей плановой диспансеризации населения.

Несмотря на позитивные результаты отдельных научно-исследовательских групп [1–3], ультразвуковые томографические системы, применимые для целей медицинской диагностики и способные предоставить *количественную* информацию об исследуемом органе в виде пространственных распределений скорости звука и поглощения, в настоящее время находятся еще в стадии разработки. Именно количественные значения искомых характеристик могут позволить не только с высокой степенью выявить патологию, но и определить тип биоткани новообразования. В работах [4–8] рассматриваются технические и алгоритмические вопросы, связанные с созданием экспериментального образца ультразвукового томографа и тестированием его работоспособности на модельных и экспериментальных данных. В этом томографе используется кольцевая антенная решетка с неравномерным расположением приемоизлучающих преобразователей на ней. Относительно небольшое количество (26) преобразователей в сочетании с вращением антенны (256 дискретных угловых позиций) позволяет обеспечить практически тот же набор данных, что и в неподвижной многоэлементной решетке с большим количеством (256) преобразователей [4]. Особенности сбора и упорядочения экспериментальных данных при разреженной антенной решетке с вращением изложены в [8].

В практических условиях процессу непосредственного восстановления пространственных распределений скорости звука и коэффициента поглощения [5, 6] неизбежно должен предшествовать вспомогательный этап, на котором определяются или уточняются параметры томографической установки, не связанные с присутствием исследуемого объекта (органа пациента). К ним относятся: скорость звука c_0 и коэффициент поглощения α_0 однородной иммерсионной жидкости, алгоритм оценки которых изложен в [7]; геометрические и фазовые поправки для приемоизлучающих

преобразователей (методика их оценки обсуждается ниже); смещение положения геометрического центра антенной решетки от центра ее вращения.

Пусть $\tilde{S}, \tilde{R} = \overline{1, 26}$ – номера реальных 26 излучающих (номер \tilde{S}) и принимающих (номер \tilde{R}) преобразователей, которые установлены на двумерной кольцевой антенной решетке. Каждый преобразователь может выступать в роли как излучателя, так и приемника. Рабочая поверхность каждого преобразователя – это выпуклый пьезокерамический сектор цилиндрической формы с заданным углом раскрыва (около 100°) и радиусом $R_{\text{trans}} = 0.0095$ м. Тогда излучаемые и принимаемые поля эквивалентны полям в случае замены реальных преобразователей квазиточечными, которые находятся в центре окружности радиуса R_{trans} , соответствующей круговому сечению цилиндрической поверхности. В отсутствие томографируемого объекта фиксированный излучатель \tilde{S} создает импульсный сигнал; этот сигнал распространяется в иммерсионной жидкости и принимается всеми 26-ю приемниками. Процесс повторяется при каждом из 26-ти излучателей; при этом антенна находится в фиксированном положении и остается неподвижной. На этапе обработки принятых сигналов находятся их времена распространения $t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0$ от излучателя \tilde{S} до приемника \tilde{R} , – см. [7].

Пусть идеальное положение каждого из 26 квазиточечных преобразователей на антенном кольце задается радиус-вектором $\mathbf{r}_{\tilde{d}} = \{R_0, \varphi_{\tilde{d}}^0\}$ в полярной системе координат с центром O' (так называемый геометрический центр). Номер преобразователя принимает значения $\tilde{d} = 1 \div 26$. Если преобразователь работает в режиме излучения, то $\tilde{d} = \tilde{S}$; если в режиме приема, то $\tilde{d} = \tilde{R}$. В условиях реального эксперимента положения квазиточечных преобразователей могут отклоняться от их идеальных положений на окружности радиуса на расстояние до $\cong 1$ мм. Поскольку возможная величина отклонений соизмерима с характерной длиной волны, то эти отклонения (геометрические поправки), так же как и фазовые поправки преобразователей по излучению и по приему (т.е. фазовые сдвиги, возникающие в излучающем и приемном трактах), необходимо предварительно определять и далее учитывать при восстановлении объекта. Истинные положения преобразователей при проведении эксперимента имеют координаты $\mathbf{r}_{\tilde{d}}^{\text{ex}} = \{R_0 + \delta r_{\tilde{d}}, \varphi_{\tilde{d}}^0 + \delta \varphi_{\tilde{d}}\}$. Тем самым, геометрические поправки к идеальным положениям преобразователей подразделяются на радиальные $\delta r_{\tilde{d}}$ и угловые $\delta \varphi_{\tilde{d}}$. Фазовые поправки для каждого преобразователя будут обозначаться как $\delta \Phi_{\tilde{d}}^{\text{tr}}$ в режиме излучения и $\delta \Phi_{\tilde{d}}^{\text{rec}}$ в режиме приема. Неизвестные $\delta r_{\tilde{d}}, \delta \varphi_{\tilde{d}}, \delta \Phi_{\tilde{d}}^{\text{tr}}, \delta \Phi_{\tilde{d}}^{\text{rec}}$ могут быть оценены из тех соображений, что они формируют временной сдвиг $\Delta t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0$ между реальным $t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0$ (определяемым из эксперимента) и идеальным $\frac{1}{c_0} (|\mathbf{r}_{\tilde{S}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}| - 2R_{\text{trans}})$ временем распространения сигнала от излучателя \tilde{S} до приемника \tilde{R} :

$$\Delta t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0 \equiv t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0 - \frac{1}{c_0} (|\mathbf{r}_{\tilde{S}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}| - 2R_{\text{trans}}) = \frac{1}{c_0} (|\mathbf{r}_{\tilde{S}}^{\text{ex}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}^{\text{ex}}| - |\mathbf{r}_{\tilde{S}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}|) + \frac{1}{\omega_0} (\delta \Phi_{\tilde{S}}^{\text{tr}} + \delta \Phi_{\tilde{R}}^{\text{rec}}). \quad (1)$$

Здесь влияние фазовых поправок $\delta \Phi_{\tilde{d}}^{\text{tr}}$ и $\delta \Phi_{\tilde{d}}^{\text{rec}}$ на несущей частоте ω_0 отражено в виде эффективных сдвигов момента излучения и момента приема сигнала.

В правой части соотношения (1) разность расстояний $(|\mathbf{r}_{\tilde{S}}^{\text{ex}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}^{\text{ex}}| - |\mathbf{r}_{\tilde{S}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}|)$ выражается через полярные координаты соответствующих радиус-векторов и линейризуется по малым поправкам $\delta r_{\tilde{S}}/R_0$, $\delta r_{\tilde{R}}/R_0$, $\delta \varphi_{\tilde{S}}$, $\delta \varphi_{\tilde{R}}$. В итоге получается система линейных уравнений относительно неизвестных поправок $\delta r_{\tilde{S}}/R_0$, $\delta \varphi_{\tilde{S}}$,

$\frac{c_0}{R_0 \omega_0} \delta \Phi_{\tilde{S}}^{\text{tr}}$, $\frac{c_0}{R_0 \omega_0} \delta \Phi_{\tilde{S}}^{\text{rec}}$ в количестве $26 \times 4 = 104$:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta r_{\tilde{S}}}{R_0} \left| \sin \left(\frac{\varphi_{\tilde{S}}^0 - \varphi_{\tilde{R}}^0}{2} \right) \right| + \delta \varphi_{\tilde{S}} \cos \left(\frac{\varphi_{\tilde{S}}^0 - \varphi_{\tilde{R}}^0}{2} \right) \operatorname{sgn} \left[\sin \left(\frac{\varphi_{\tilde{S}}^0 - \varphi_{\tilde{R}}^0}{2} \right) \right] + \frac{\delta r_{\tilde{R}}}{R_0} \left| \sin \left(\frac{\varphi_{\tilde{S}}^0 - \varphi_{\tilde{R}}^0}{2} \right) \right| - \\ & - \delta \varphi_{\tilde{R}} \cos \left(\frac{\varphi_{\tilde{S}}^0 - \varphi_{\tilde{R}}^0}{2} \right) \operatorname{sgn} \left[\sin \left(\frac{\varphi_{\tilde{S}}^0 - \varphi_{\tilde{R}}^0}{2} \right) \right] + \frac{c_0}{R_0 \omega_0} (\delta \Phi_{\tilde{S}}^{\text{tr}} + \delta \Phi_{\tilde{R}}^{\text{rec}}) = \frac{c_0}{R_0} \Delta t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0. \end{aligned} \quad (2)$$

Правая часть в (2) известна: $\Delta t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0 \equiv t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0 - \frac{1}{c_0} (|\mathbf{r}_{\tilde{S}} - \mathbf{r}_{\tilde{R}}| - 2R_{\text{trans}})$. Система

формируется перебором всех излучателей $\tilde{S} = 1, 26$ и тех приемников \tilde{R} , которые лежат в пределах центральной части главного лепестка диаграммы направленности данного излучателя \tilde{S} . Количество уравнений системы (2) составляет около 250 при ширине главного лепестка диаграммы направленности преобразователей около 70° (тогда для каждого излучателя используются $9 \div 10$ противоположащих приемников). Несмотря на то, что это количество больше, чем количество неизвестных (их 104), система (2) не только не является избыточной, но оказывается недостаточной: из ≈ 250 уравнений лишь $95 \div 100$ уравнений будут линейно независимыми. Таким образом, система плохо обусловлена и не позволяет определить поправки однозначным образом. Физическая причина этого явления заключается в наличии таких смещений преобразователей и таких искажений фазовых характеристик (или комбинаций смещений и фазовых искажений), которые не проявляются вовсе в экспериментальных данных – временах распространения $t_{\tilde{R}\tilde{S}}^0$. Поскольку полученная система (2) является недостаточной, решение методом наименьших квадратов здесь применять неправомерно. Нужно использовать решение с минимальной нормой самого решения. В этом подходе на искомое решение накладывается дополнительное условие: получаемое решение (т.е. искомые геометрические и фазовые поправки) должно обладать минимальной нормой, что обеспечивает единственность решения.

Оцененные геометрические и фазовые поправки позволяют уточнить скорость звука c_0 в иммерсионной жидкости. В свою очередь, при участии уточненного значения c_0 уточняются поправки $\delta r_{\tilde{S}}$, $\delta \varphi_{\tilde{S}}$, $\delta \Phi_{\tilde{S}}^{\text{tr}}$, $\delta \Phi_{\tilde{S}}^{\text{rec}}$ на основе системы (2). Работа как с модельными, так и с экспериментальными данными показала, что такой итерационный процесс сходится и обеспечивает, в итоге, достоверное значение c_0 и приемлемые эффективные значения поправок.

Существует еще один вид поправок, связанный с возможным смещением антенной решетки, как целой, относительно ее идеального положения. Этот вид поправок играет роль в силу того, что при съеме экспериментальных данных в присутствии пациента используемая антенная решетка совершает вращение относительно неподвижной точки O – так называемого центра вращения. Из-за

неточного позиционирования антенного кольца геометрический центр O' может отличаться от центра вращения O , и тогда геометрический центр O' будет перемещаться при вращении антенной решетки. Смещение точки O' относительно точки O также необходимо предварительно определять и далее учитывать, совместно с геометрическими и фазовыми поправками, при восстановлении.

Для иллюстрации влияния поправок на качество восстановления объекта использовалась проволока диаметром 0.14 мм, ориентированная перпендикулярно плоскости томографирования. Изображение сечения проволоки плоскостью томографирования, восстановленное с учетом только геометрических и фазовых поправок, но без компенсации смещения положения геометрического центра антенной решетки от центра ее вращения, приведено на рис. 1а. В то же время, при учете всех видов поправок (как поправок для преобразователей, так и смещения центров) происходит заметное увеличение модуля оценки $|\hat{V}|$, характеризующей объект, и обеспечивается высокое разрешение томограммы в практических условиях (рис. 1б).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-22-00042).

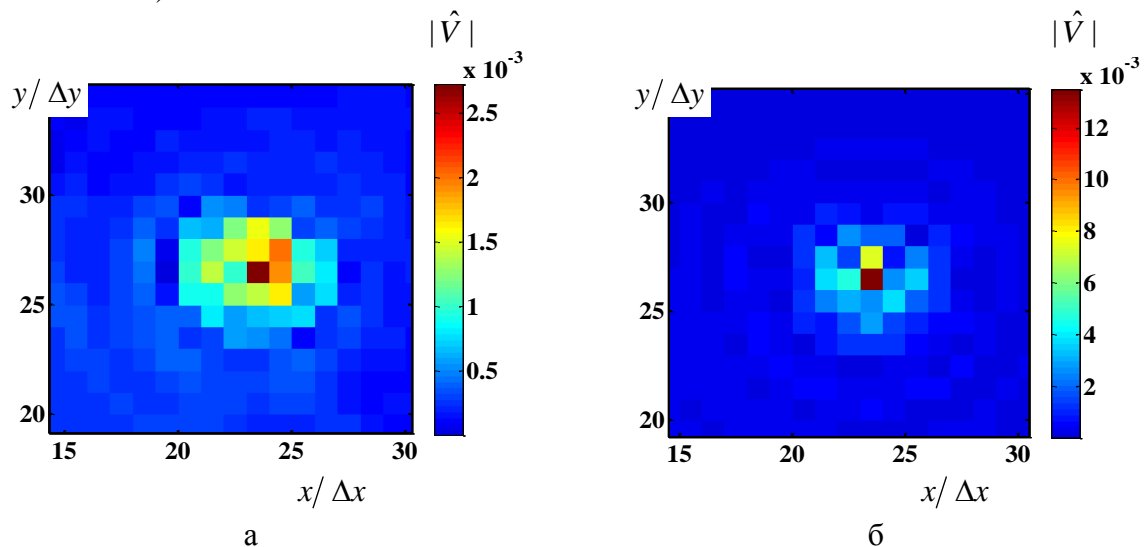


Рис. 1. Двумерные томограммы пространственного распределения модуля функции, описывающей тонкую структуру рассеивателя, для рассеивателя в виде медной проволоки диаметром 0.14 мм только с учетом геометрических и фазовых поправок (а) и с учетом всех видов поправок (б); $\Delta x = \Delta y = 0.25$ мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Duric et al. // Proceedings of SPIE. Medical Imaging 2013: Ultrasonic Imaging, Tomography, and Therapy. 2013. V. 8675. P. 86750K.
2. J. Wiskin et al. // Proceedings of Meetings on Acoustics. 2013. V. 19, 075001.
3. N.V. Ruiter et al. // Proceedings of SPIE. Medical Imaging 2012: Ultrasonic Imaging, Tomography, and Therapy. 2012. V. 8320. P. 832005.
4. П.П. Пархоменко и др. // Патент на изобретение RU 2145797 С1. Москва, 2000.
5. В.А. Буров, Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева // Акуст. журн. 2014. Т. 60. № 4. С. 443.
6. В.А. Буров, Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 2. С. 254.
7. V.A. Burov et al. // Physics of Wave Phenomena. 2013. V. 21. No 1. P. 74.
8. V.A. Burov et al. // Physics of Wave Phenomena. 2015. V. 23. N 2. P. 135.

О снижении контраста фотопроводимости по площади неоднородных кремниевых структур p^+ - $n(p)$ - n^+ типа из-за токов по слоям p^+ и n^+ типа

О.Г. Кошелев

Физический факультет Московского государственного университета
scon282@phys.msu.ru

В последние годы существенно возросло производство фотопреобразователей солнечной энергии. Это связано с значительным ростом энергопотребления и уменьшением запасов традиционных ископаемых энергоресурсов, а также с глобальными экологическими проблемами из-за потепления климата.

В качестве материала для изготовления солнечных элементов (СЭ) чаще всего используется кремний. В настоящее время их доля составляет свыше 90%. КПД такого СЭ (его основного параметра) определяется прежде всего фоточувствительностью пластины кремния, из которой он изготавливается. Наличие участков пластины с низкой фоточувствительностью приводит к заметному снижению КПД. Поэтому на производстве осуществляется контроль их однородности, т.е. измерения контраста фотопроводимости по площади пластины. Для такого контроля широко используется так называемый μ -PCD (microwave photoconductive decay) метод [1-3]. Этот бесконтактный метод основан на измерении времени спада фотопроводимости после её возбуждения импульсом света. Измерение производится по глубине модуляции СВЧ волны, которая отражается от исследуемой пластины или проходит через неё. Разрешающая способность такого метода определяется площадью наименьшей из областей – освещаемой или зондируемой СВЧ волной.

Последующий контроль качества СЭ производится только после окончательного его изготовления [4]. Однако возникновение областей с низкой фоточувствительностью возможно не только при выращивании слитка кремния, но и при изготовлении p - n перехода в монокристаллическом кремнии или гетероперехода типа α -Si:H/ c -Si. В последнем случае потенциальный барьер образуется между пластиной из монокристаллического кремния и сильно легированным слоем аморфного кремния, разделенных тонким (толщиной несколько нанометров) слоем нелегированного аморфного кремния [4]. (Такие СЭ обладают большим КПД, чем монокристаллические, и поэтому вытесняют последние). Следовательно, представляет интерес проведение контроля контраста фотопроводимости и непосредственно после изготовления потенциального барьера. Попытка обнаружить контраст фотопроводимости в СЭ из кремния была предпринята в [5]. Зондирование производилось с помощью СВЧ микроскопа ближнего поля (near field microwave microscope – NFMM) с разрешающей способностью около 10 мкм. Однако контраста СВЧ фотопроводимости практически не наблюдалось, хотя контраст проводимости в отсутствие света чётко регистрировался.

Существенное снижение измеряемого СВЧ методом контраста фотопроводимости по сравнению с истинным связано с тем, что из-за неоднородностей на различных участках пластины при освещении возникает различная фотоэдс. При этом неравновесные носители заряда (ННЗ) перетекают по сильно легированным слоям из участков с высокой фотопроводимостью в участки с низкой фотопроводимостью. В результате контраст фотопроводимости существенно снижается [6].

Цель настоящей работы – детальнее рассмотреть, насколько измеряемый СВЧ методом контраст фотопроводимости может отличаться от истинного в зависимости от параметров исследуемой структуры.

Неоднородный СЭ моделировался двумя однородными СЭ p^+n-n^+ типа, соединенными резистором (см. вставку на рис.1). Расчёты проводились для случая, когда оба СЭ освещались одинаково и равномерно со стороны p^+n перехода (с лицевой стороны). Эти СЭ (1 и 2) различались площадями S_1, S_2 , временами жизни ННЗ τ_1, τ_2 и скоростями рекомбинации s_1, s_2 на их тыльных сторонах. При расчетах не учитывалось поглощение света в p^+ слое, поскольку рассматривались условия освещения, при которых оно пренебрежимо мало. Не учитывалось также отражение света от поверхностей, поскольку они обычно просветляются. Предварительно для базовых областей этих СЭ вычислялись зависимости концентрации ННЗ (дырок) от расстояния x до p^+n перехода. Расчёты проводились на основании исходного уравнения

$$D \frac{d^2 p_{1,2}(x)}{dx^2} - \frac{p_{1,2}(x)}{\tau_{1,2}} + g_0 \exp(-\alpha x) = 0 \quad (1),$$

где D - коэффициент диффузии ННЗ, $p_{1,2}$ - концентрации ННЗ в базовых областях СЭ, g_0 - скорость генерации ННЗ на освещаемой поверхности при $x=0$, α - коэффициент поглощения света. Граничные условия на лицевой и тыльной сторонах базы (при $x = 0$ и d) определялись следующими уравнениями [7]

$$p_{1,2}(0) = p_0 \left[\exp\left(\frac{qV_{1,2}}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2),$$

$$-Ddp_{1,2}(d)/dx = s_{1,2}p_{1,2}(d) \quad (3),$$

где p_0 - концентрация равновесных дырок в базовой области, q – заряд электрона, $V_{1,2}$ - напряжения на p^+n переходах, k - постоянная Больцмана, T – температура.

Для нахождения искомых зависимостей вычислялись напряжения $V_{1,2}$ и плотности токов $j_{1,2}$ через СЭ при различных условиях на основании следующей системы нелинейных уравнений

$$V_{1,2} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{j_{1,2} - j_{1,2}^{sc}}{j_{1,2}^s} + 1 \right) \quad (4),$$

$$V_1 - V_2 = JR_{ш}$$

где J – ток между СЭ через шунтирующее сопротивление $R_{ш}$, ($J = S_1 j_1 = -S_2 j_2$) $j_{1,2}^{sc}$ и $j_{1,2}^s$ - плотности токов короткого замыкания и токов насыщения.

$$j_{1,2}^s = \frac{qDp_0}{L_{1,2}} \frac{sh(d/L_{1,2}) + \gamma_{1,2}ch(d/L_{1,2})}{\gamma_{1,2}sh(d/L_{1,2}) + ch(d/L_{1,2})} \quad (5),$$

$$j_{1,2}^{sc} = qg_0 \frac{\alpha L_{1,2} \exp(-\alpha d) (1 - \alpha L_{1,2} \gamma_{1,2}) sh(d/L_{1,2}) + (\gamma_{1,2} - \alpha L_{1,2}) [ch(d/L_{1,2}) - \exp(-\alpha d)]}{1 - \alpha^2 L_{1,2}^2} \frac{1}{\gamma_{1,2} sh(d/L_{1,2}) + ch(d/L_{1,2})} \quad (6),$$

где $L_{1,2} = \sqrt{D\tau_{1,2}}$ - диффузионные длины ННЗ, $\gamma_{1,2} = s_{1,2}L_{1,2}/D$.

На рис.1 приведены зависимости отношений фотопроводимостей σ_1/σ_2 двух СЭ от величины сопротивления $R_{ш}$, соединяющего их резистора. Кривые соответствуют отношению площадей СЭ $S_1/S_2=1.0, 0.1, 0.01$. Расчёты проводились при следующих значениях параметров: $\tau_1=1000$ мкс и $\tau_2=100$ мкс, $s_1=s_2=0$, $d=0.4$ мм, $D=12$ см²/с,

$\alpha=10\text{см}^{-1}$. освещение равномерное с одинаковой интенсивностью $10\text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ на длине волны 1064 нм . При выбранных значениях τ_1 и τ_2 истинный контраст равен 10.

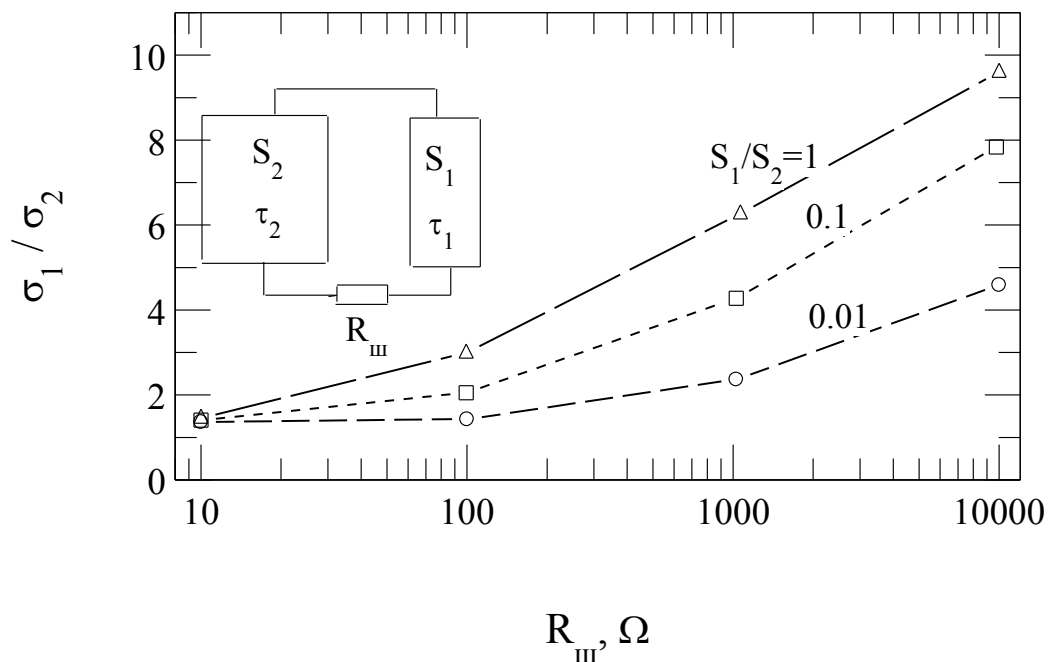


Рис. 1. Зависимости отношений фотопроводимостей σ_1/σ_2 баз СЭ с временами жизни ННЗ $\tau_{1,2}=1000$ и 100 мкс от величины шунтирующего сопротивления $R_{ш}$ при различных соотношениях их площадей S_1/S_2 .

Как видно из рисунка, в случае одинаковых площадей при $R_{ш}=10\text{ кОм}$ контраст близок к истинному. Тогда как при соотношении площадей $1:100$ контраст снижается примерно в 2 раза. С уменьшением величины $R_{ш}$ контраст падает ещё сильнее. В случае $R_{ш}=10\text{ Ом}$ контраст практически не зависит от соотношения площадей и снижается примерно в 6 раз по сравнению с его истинным значением.

Для определения истинного контраста фотопроводимости рассматриваемых неоднородных структур можно использовать компенсационный метод, предложенный в [8,9]. Более детальному рассмотрению этого вопроса посвящена работа [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Fujihira, et al. // Jpn. J. Appl.Phys. 1993. V.32. P.L1362-L1364.
2. J. Schmidt and A.G. Aberle. // J. Appl. Phys.1997. V.81. P.6186.
3. Н.В. Тюрнев и др. //Изв. вузов. Электроника. 2001. №1. С.87.
4. Д.Н. Орехов. // Диссертация. 2015.<http://www.dslib.net/elektro-texnika/razrabotka-tehnologii-geterostrukturnyh-solnechnyh-jelementov-na-kristallicheskom.html>
5. A. Babajanyan et al. // Jour. Korea Phys. Soc. 2009. V.55. №1. P.154.
6. О.Г. Кошелев, Г.Г. Унтила. //2015. XII Всероссийская конференция по физике полупроводников. <http://semicnd-2015.lebedev.ru/>.
7. А.М. Васильев, А.П. Ландсман. «Полупроводниковые фотопреобразователи». М.: Советское радио, 1971.
8. О.Г. Кошелев, В.А. Морозова. Патент 2019890 РФ. МКИ 5Н01 L21/66 (БИ 17, 1994).
9. O.G. Koshelev, V.A. Morozova. // Solid-State Electronics. 1996. V.9. P.1379.
10. О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев. // Школа-семинар «Волны 2016»

Люминесцентная микроскопия малых ансамблей квантовых точек CdSe, выращенных в жидкокристаллической матрице октаноата кадмия

К.А. Магарян¹, И.Ю. Еремчев², К.Р. Каримуллин^{1,2,3}, И.А. Васильева¹, А.В. Наумов^{1,2}

¹Московский педагогический государственный университет

²Институт спектроскопии Российской академии наук

³Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского

xmagaros@gmail.com

Возможности прикладного использования у полупроводниковых гетероструктур гораздо шире, чем у органических молекул. Наличие широкого спектра поглощения в сочетании с узкополосным спектром люминесценции, положением которого на частотной шкале можно управлять, изменяя размер квантовой точки, делает нанокристаллы крайне перспективными материалами для многочисленных практических приложений. Коллоидный метод синтеза квантовых точек ограничивается отсутствием возможности создавать упорядоченные структуры, из-за высокой степени агрегации точек внутри коллоидной суспензии. Для предотвращения окисления и кластеризации квантовых точек их покрывают различными оболочками. В качестве таких оболочек применяются мононенасыщенные жирные кислоты, такие как олеиновая и элаидиновая или/и фосфоорганические агенты, самым распространенным из которых являются триоктилфосфиновые (ТОРО) лиганды [1].

Одним из перспективных направлений для создания квантовых точек является метод, вовлекающий в создание нанокристалла жидкокристаллическую матрицу. Алканоаты металлов – новый класс ионных жидких кристаллов способных выступать в качестве матрицы, внутри которой будет происходить синтез квантовых точек [2]. При температуре выше 100°C алканоаты металлов переходят в жидкокристаллическую мезофазу, внутри которой начинается рост квантовых точек. При использовании селеносодержащих прекурсоров в процессе синтеза, нанокристаллы образуются вокруг атомов кадмия, являющегося частью самой матрицы. Регулируя температуру, можно управлять скоростью роста нанокристаллов. Благодаря смектической структуре жидкокристаллической матрицы, выращиваемые квантовые точки упорядочиваются слоями [3].

В проведенных ранее экспериментах [4] с меньшим пространственным разрешением было обнаружено, что характер распределения квантовых точек внутри матрицы связан с параметрами синтеза. Показано, что при меньшей температуре синтеза удастся вырастить нанокристаллы меньшего диаметра (1,8 нм), а характер их распределения внутри матрицы более однородный, по сравнению с образцом, синтезированным при более высокой температуре, где размер квантовых точек – 2,3 нм.

В данной работе нами проведено исследование малых ансамблей квантовых точек CdSe размером 2,3 нм (вплоть до единичных нанобъектов), выращенных в жидкокристаллической матрице октаноата кадмия, одного из представителей алканоатов металлов. Кристаллический порошок с наночастицами был диспергирован в толуоле, в котором остатки затвердевшей при комнатной температуре матрицы хорошо растворяются. Методом центрифугирования из слабо концентрированного раствора была получена тонкая пленка. Далее пленка на подложке помещалась на прецизионную платформу, способную осуществлять трансляцию образца по трем координатам с нанометровой точностью и исследовалась методом конфокальной сканирующей микроскопии [5]. В качестве источника возбуждающего излучения был использован

твердотельный лазер с диодной накачкой $\lambda=405$ нм и мощностью 17 мВт на конфокальное пятно. Размер выбранного поля сканирования – 25x25 мкм. Все измерения были проведены при комнатной температуре. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

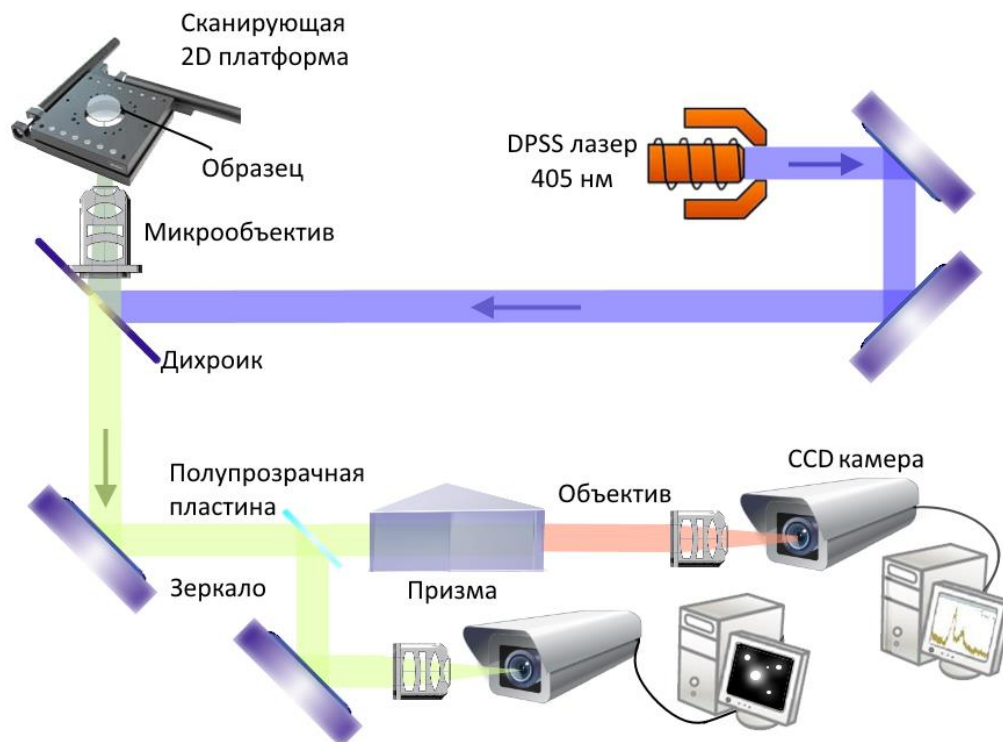


Рис. 1. Схема сканирующего люминесцентного конфокального микроскопа.

В настоящей работе было обнаружено, что при достижении низких концентраций обнаруживаются пространственно ограниченные области, люминесценция которых проявляет эффект мерцания [см. напр. 6, 7]. Мерцающий характер люминесценции свидетельствует о квантовой природе излучателя, т.е. о детектировании одиночной квантовой точки или кластера, состоящего из одинаковых квантовых точек. В тех частях образца, где обнаруживалась значительная локализация области свечения, осуществлялось измерение временной траектории люминесценции – зависимости интенсивности от момента наблюдения.

На рис. 2 показана временная динамика интенсивности люминесценции из такой локализованной области, на которой четко различима мерцающая природа сигнала. Измеренная траектория позволяет сделать вывод о том, что взвешивание малого количества порошка квантовых точек в большом количестве толуола дает возможность наблюдать отдельные излучатели внутри области образца (или, по крайней мере, их малые ансамбли), ограниченной дифракционным пределом (около 250 нм для нашего лазера с длиной волны 405 нм).

Для полной уверенности в том, что исследуется одиночная квантовая точка, необходимо измерить корреляционную функцию излучения [8].

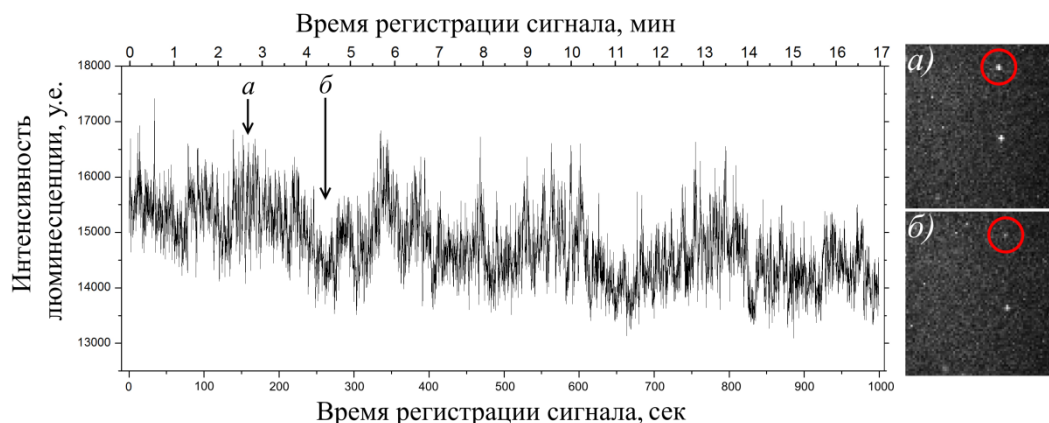


Рис. 2. Люминесцентная динамика одиночной квантовой точки CdSe 2.3 нм. Слева изображена зависимость интенсивности излучения от времени детектирования люминесценции. Справа, на изображениях а) и б) представлены соответствующие спектру слева области, наблюдаемые в реальном времени.

Образец не обладает достаточной фотостабильностью, и за время наблюдения излучающий объект успевает совершить переход из светлого (излучающего) состояния в темное несколько раз на протяжении примерно 10 минут, после чего полностью фотообесцвечивается. По-видимому, из-за того, что мы исследуем безоболочечные квантовые точки – нам не удастся пронаблюдать мерцающую люминесценцию в течение достаточно длительного промежутка времени.

Таким образом, люминесцентная микроскопия одиночных излучателей открывает широкие возможности для исследования локального устройства образцов с низкой концентрацией излучателей. С помощью конфокального люминесцентного микроскопа, обладающим высоким разрешением, удастся охарактеризовать оптические свойства одиночных объектов, что представляет большую ценность, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-32-21100-мол_а_вед). Программа ПРАН «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов». К.А. Магарян благодарит за поддержку Министерство образования и науки РФ – проект №14.В25.31.0007.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z.A. Peng, X. Peng // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123 (1). P. 183.
2. G. Klimusheva, Tatyana Mirnaya, Y. Garbovskiy // Liq. Cryst. Rev. 2015. V. 3 (1). P. 28.
3. D. Zhulai et al. // Nanoscale Res Lett. 2015. V. 10. P. 66.
4. K.A. Magaryan et al. // J. Lumin. 2016. V. 169 P. 799.
5. A.V. Naumov et al. // Eur. Phys. J. D 2014. V. 68. P. 348.
6. A.L. Shchukina, I.Yu. Eremchev, A.V. Naumov // PRE. 2015. V. 92 P. 032102.
7. I.S. Osad'ko, I.Yu. Eremchev, A.V. Naumov // J. Phys. Chem. C. 2015. V.119. P. 22646.
8. R. Hanbury Brown, R. Q. Twiss // J. Astrophys. Astron. 1994. V. 15. P. 13.

О локальном определении скоростей рекомбинации неравновесных носителей заряда бесконтактным методом в объеме и на тыльной стороне пластин кремния с р-п переходами

О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев

Физический факультет Московского государственного университета
scon282@phys.msu.ru

В настоящее время наиболее распространёнными являются солнечные элементы (СЭ) из монокристаллического кремния на основе р-п переходов и гетеропереходов типа α -Si:H/c-Si. Эффективность их работы существенно снижается при наличии участков с низкой fotocувствительностью. Для их обнаружения проводится контроль контраста СВЧ фотопроводимости по всей площади исходных пластин кремния путем их сканирования лучом света [1, 2]. Возникновение таких участков возможно и в процессе изготовления гетеро или р-п переходов. Однако применение СВЧ метода для их обнаружения не эффективно из-за шунтирования освещаемого участка остальной частью пластины в результате токов по сильно легированным слоям p^+ и n^+ типа [3].

Бесконтактный метод определения fotocувствительности в локальных областях Si структур p^+nn^+ и n^+pp^+ типа был предложен в [4, 5]. Для определения причин низкой fotocувствительности важно отдельно определять время жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в объеме пластины (τ) и скорости их рекомбинации (S) на её тыльной стороне. Такие бесконтактные методы, но применимые только для пластин Si без р-п переходов, были разработаны ранее [6, 7]. Контактный метод отдельного определения τ и S для структур p^+nn^+ (n^+pp^+) типа был предложен в работе [8].

Цель настоящей работы – рассмотреть для кремниевых структур p^+nn^+ (n^+pp^+) типа возможность отдельного определения времени жизни неравновесных носителей заряда в базовой области и скорости рекомбинации на её тыльной стороне путем бесконтактных измерений.

Отличие предлагаемого метода от [4, 5] состоит в том, что освещение структуры p^+nn^+ (n^+pp^+) типа двумя лазерами и компенсация создаваемых ими переменных фототоков производится поочередно как с лицевой, так и тыльной сторон.

Расчёты проводились на основании следующего уравнения, соответствующего переменным фототокам при модуляции интенсивностей лучей света на частоте f .

$$D_n \frac{d^2 \vec{n}(x)}{dx^2} - \frac{\vec{n}(x)}{\bar{\tau}} + g(x) = 0 \quad (1),$$

где $1/\bar{\tau} = 1/\tau + i2\pi f$, $i = \sqrt{-1}$, D_n - коэффициент диффузии ННЗ в базовой области p -типа, $\vec{n}(x)$ и $g(x)$ - амплитуды изменений концентрации ННЗ (в комплексной форме) и скорости их генерации на расстоянии x от n^+ - p перехода, $g(x) = g_0 \exp[-\alpha(w_b + d - x)]$ и $g(x) = g_0 \exp[-\alpha(w_f x)]$ при освещении с тыльной и лицевой сторон соответственно, w_f и w_b - толщины сильно легированных n^+ и p^+ слоёв с лицевой и тыльной сторон, g_0 - амплитуда модуляции скорости генерации ННЗ на освещаемой поверхности, α - коэффициент поглощения кремния, d - толщина базовой области. Граничные условия: $\vec{n}(0) = 0$, вследствие компенсации переменных фототоков, $D_n d\vec{n}(d)/dx = -S\vec{n}(d)$, S - скорость поверхностной рекомбинации ННЗ на тыльной стороне.

На основании этих исходных данных вычислялись зависимости квантовых эффективностей Q_1 и Q_2 кремниевых структур p^+nn^+ и n^+pp^+ типа от их параметров при

освещении лазерами с длинами волн $\lambda_1=1064$ нм ($\alpha_1=10$ 1/см) и $\lambda_2=808$ нм ($\alpha_2=790$ 1/см). Далее из соотношения $P_1/P_2=(Q_2\lambda_2)/(Q_1\lambda_1)$ вычислялись отношения амплитуд модуляций этих лазеров P_1/P_2 , соответствующих компенсации переменных фототоков при освещении с лицевой и тыльной сторон структуры. На рис.1 приведена номограмма для определения τ и S по результатам таких измерений.

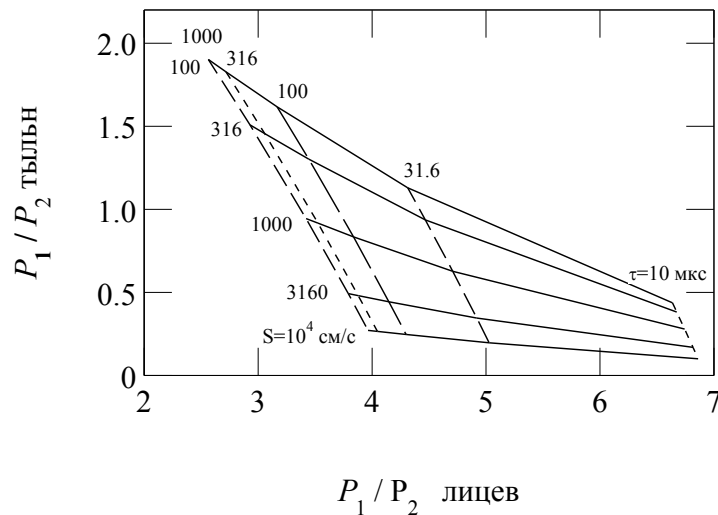


Рис. 1. Номограмма для локального определения фотоэлектрических параметров кремниевых структур p^+np^+ и n^+pp^+ типа бесконтактным методом

Приведённые кривые вычислены при $d = 0.4$ мм, $w_f = w_b = 0.5$ мкм, $D_n = 12$ см²/с, $f = 110$ Гц и одинаковых коэффициентах отражения от лицевой и тыльной сторон. Сплошные кривые соответствуют $S = 10^4$, 3160, 1000, 316 и 100 см/с при различных значениях τ . Штриховые кривые соответствуют $\tau = 1000, 316, 100, 31.6$ и 10 мкс при различных значениях S . Как видно, относительная точность определения τ возрастает с уменьшением τ , что существенно для изучения причин образования локальных областей с низкой фоточувствительностью.

Таким образом предлагаемый метод раздельного определения времени жизни ННЗ в базовой области и скорости их рекомбинации на тыльной стороне может быть применён для выявления локальных неоднородностей кремниевых структур с p - n переходами без контактов.

ЛИТЕРАТУРА

1. C.Fujihira, et al. // Jpn. J. Appl.Phys. 1993. V.32. P.L1362-L1364.
2. J.Schmidt and A.G.Aberle. // J. Appl. Phys.1997. V.81. P.6186-6199.
3. О.Г.Кошелев, Г.Г.Унтила. // 2015. XII Всероссийская конференция по физике полупроводников. <http://semicond-2015.lebedev.ru/>.
4. О.Г.Кошелев, В.А.Морозова. Патент 2019890 РФ. МКИ 5Н01 L21/66 (БИ 17, 1994).
5. O.G.Koshelev, V.A.Morozova. // Solid-State Electronics. 1996. V.9. P.1379-1383.
6. J. Waldmeyer J. // J. Appl. Phys. 1988. V.63. №6. P.1977-1982.
7. A.Buczowski, et al. // J.Appl.Phys. 1991. V.69, №9. P.6495-6499.
8. Ю.А.Концевой и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т.66. № 10. С.32-33

Характеризация нелинейных ультразвуковых полей

Д.А. Николаев, С.А. Цысарь

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
d.nikolaew@yandex.ru

При исследовании ультразвуковых пучков и их использовании чрезвычайно важно уметь точно предсказывать акустическое поле, создаваемое излучателем. Для ультразвуковых излучателей, работающих в жидкостях, наиболее удобным и точным методом измерения скорости колеблющейся поверхности является акустическая голография [1-3]. В медицинских приложениях часто необходимо рассчитывать поля мощных фокусирующих излучателей, являющиеся нелинейными. Расчет таких задач может быть проведен на основе укороченного волнового уравнения Вестервельта [4], не учитывающего потери волны в среде:

$$\Delta p' - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p'}{\partial t^2} = - \frac{\varepsilon}{\rho_0 c_0^4} \frac{\partial^2 (p'^2)}{\partial t^2} \quad (1)$$

где p – акустическое давление, c_0 – скорость звука, ρ_0 – плотность среды, ε – коэффициент акустической нелинейности.

С помощью Фурье преобразования по координатам x , y и t получаем обыкновенное дифференциальное уравнение для спектральных компонент поля.

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} P(k_x, k_y, z, \omega) + K^2 P(k_x, k_y, z, \omega) = \frac{\varepsilon \omega^2}{\rho_0 c_0^4} P(k_x, k_y, z, \omega) \otimes P(k_x, k_y, z, \omega) \quad (2)$$

где

$$P(k_x, k_y, z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p(\mathbf{r}, t) e^{-i(k_x x + k_y y + \omega t)} dx dy dt$$
$$K^2 = \frac{\omega^2}{c_0^2} - k_x^2 - k_y^2$$

ω – угловая частота, k_x и k_y – проекции волнового числа на оси x и y соответственно, \otimes – свертка по переменным k_x , k_y и ω .

Решение уравнения (2) имеет вид

$$P(k_x, k_y, z, \omega) = P(k_x, k_y, 0, \omega) e^{iKz} + \frac{\varepsilon \omega^2}{\rho_0 c_0^4 2iK} e^{iKz} \int_0^z e^{-iKz'} P(k_x, k_y, z', \omega) \otimes P(k_x, k_y, z', \omega) dz' \quad (3)$$

Из этого уравнения можно заметить нарушение принципа суперпозиции, что естественно при учёте нелинейности среды. Плоские волны взаимодействуют между собой на всем пути распространения волны вдоль оси z .

Распространённым эффективным методом численного интегрирования уравнения является метод расщепления по физическим факторам, в котором акустическое поле находится последовательно, переходя от плоскости (x, y, z) к плоскости $(x, y, z + \Delta z)$ с малым шагом Δz . Проведем также обращение волнового фронта и получим алгоритм нахождения акустического поля на источнике излучения:

$$P(k_x, k_y, z, \omega) = P(k_x, k_y, z + \Delta z, \omega) e^{-iK\Delta z} - \frac{\varepsilon\omega^2\Delta z}{\rho_0 c_0^4 2iK} e^{-iK\Delta z} P(k_x, k_y, z', \omega) \otimes P(k_x, k_y, z', \omega) \quad (4)$$

Если известно акустическое поле на некоторой плоскости, оно может быть вычислено на любой параллельной плоскости путем проектирования известного поля с шагом Δz .

Настоящая работа посвящена анализу и сравнению восстановленных характеристик поля методом Фурье и численным расчетом уравнения(1). Численные расчеты проводились для акустических пучков, создаваемых круглым фокусированным поршневым излучателем, работающим на частоте $f=1$ МГц. Разработанный алгоритм далее планируется использовать для решения нелинейной задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапожников О.А. Восстановление распределения нормальной скорости на поверхности ультразвукового излучателя на основе распределения акустического давления вдоль контрольной плоскости. Акуст. журн. 2003. Т. 49, №3. С. 416–424.
2. Цысарь С. А. Применение метода акустической голографии для исследования ультразвуковых источников цилиндрической формы. Акуст. ж., 2011, Т.57, №1, с. 104–116.
3. Зельдович Б.Я. Обращение волнового фронта. М.: Наука, 1985. 240 с.
4. Л.К. Зарембо, В.И. Тимошенко. Нелинейная акустика. Изд-во МГУ, 1984 - 104 с.

Сравнение микросейсмического зондирования и томографического подхода при изучении глубинного строения Земли

Р.А. Жостков¹, Д.А. Преснов¹, А.С. Шуруп^{1,2}, А.Л. Собисевич¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра акустики

shageraxcom@yandex.ru

Для изучения строения верхней толщи Земли, которая является наиболее неоднородной, эффективными оказываются методы, использующие данные о поверхностных волнах [1]. Это объясняется тем, что поверхностные волны, в отличие от объемных, распространяются только в горизонтальных направлениях, что приводит к их более медленному затуханию и, как следствие, преобладанию в сейсмоакустическом сигнале, регистрируемом на поверхности Земли [2]. Во время проведения полевых работ поверхностные волны удается выделить на фоне помехи с высокой точностью, а при обработке допустимо использование не трехмерной, а двумерной томографии, что значительно упрощает расчеты. Информацию о глубинном строении исследуемой области удается получить благодаря тому, что характеристики распространения поверхностных волн определяются в основном параметрами среды, расположенными на глубине, сравнимой с характерной длиной волны, что позволяет осуществить глубинное зондирование при рассмотрении поверхностных волн различных частот.

Методы исследования на основе поверхностных волн (как, впрочем, и остальные сейсмические геофизические технологии) по природе зондирующего сигнала можно разделить на две группы: активные и пассивные¹. Первые требуют дорогостоящие, трудоемкие и не всегда безопасные искусственные сейсмические источники, параметры которых считаются известными. В пассивных же методах используются естественные микросейсмические волновые поля, всегда присутствующие в сейсмоакустических записях на сравнительно низких частотах. Полевые измерения с применением пассивных методов проще в практической реализации, дешевле и могут проводиться с минимальными ограничениями на экологическую сторону эксперимента, поскольку не оказывают пагубного влияния на окружающую среду, поэтому в ряде геофизических задач эти методы предпочтительнее активных.

Микросейсмический фон формируется совокупностью цугов сейсмических волн, особенности распространения которых хорошо изучены [1, 2]. С другой стороны, он является случайным процессом, поскольку представляет собой суперпозицию большого числа волн различной природы, характеристики которых в отдельности неизвестны. Эта двойственность микросейсм приводит к делению пассивных сейсмических методов еще на две группы, которые согласно [4] можно условно назвать дисперсионными и статистическими.

В настоящей работе приводится сравнение этих двух подходов на примере анализа данных, полученных сетью сейсмических данных Plume Lithosphere Undersea Melt Experiment [5], расположенных в районе Гавайских островов (Рис. 1).

¹ Существуют методы, которые нельзя однозначно отнести к одной из отмеченных двух категорий, например, те, которые используют сигналы от удаленных землетрясений – в этом случае некоторые характеристики источника можно определить с достаточной точностью, однако с другой стороны эта информация заранее неизвестна [3].

Отличительной особенностью представляемых результатов является то, что они получены при обработке данных с донных сейсмостанций на основе методов, изначально разработанными для работ на суше.

Согласно современным гипотезам, о. Гавайи представляют собой поверхностное проявление мантийного плюма – точечного подъема жидкого материала из нижней мантии Земли. Вулканическая деятельность на протяжении более 75 миллионов лет привела к тому, что цепочка островов и подводных гор протянулось на тысячи километров.

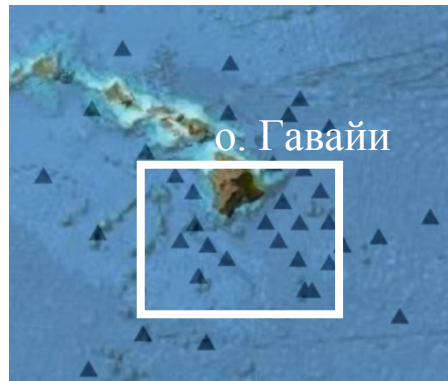


Рис. 1. Расположение сейсмических станций (треугольники) в рамках Plume Lithosphere Undersea Melt Experiment. Белым прямоугольником со сторонами ~330 и ~380 км показана область, в которой восстанавливалось глубинное строение. В дисперсионном методе использовались все станции рассматриваемого эксперимента, а в статистическом подходе только те, которые попадают внутрь отмеченной области.

В качестве статистического метода в данной работе использовался метод микросейсмического зондирования [6]. Согласно этому методу информативным параметром является искажение амплитудного поля при взаимодействии со скоростными неоднородностями. В работе [7] показано, что на поверхности Земли над высокоскоростными неоднородностями спектральные амплитуды уменьшаются, а над низкоскоростными – возрастают. Таким образом, метод микросейсмического зондирования сводится к измерению статистически устойчивых спектров микросейсм во всех точках исследуемой территории с последующим построением пространственного распределения амплитуд микросейсм для каждой спектральной частоты f и привязки полученных распределений к соответствующим глубинам H с помощью соотношения $H \approx 0.4 \cdot V_R(f)/f$, где $V_R(f)$ – скорость фундаментальной моды Рэлея. В отличие от стандартных сейсмических технологий в методе микросейсмического зондирования предпочтительными объектами являются субвертикальные, а не субгоризонтальные структуры, поэтому выбранный объект исследования (мантийный плюм) является подходящим.

Результаты восстановления глубинной структуры соответствующей частоте 0,05 Гц по данным станций Plume Lithosphere Undersea Melt Experiment представлены на Рис. 2а. Насколько известно авторам, эти результаты являются первыми, полученными по данным с донных сейсмических станций на основе метода микросейсмического зондирования.

Перейдем теперь к дисперсионным методам, которые, как правило, базируются на измерениях, целью которых является построение экспериментальных кривых зависимостей фазовой скорости поверхностных волн от их частоты. В соответствии с этими методами после расчета дисперсионной кривой проводится процедура ее инверсии с построением карты распределения сейсмических скоростей.

Воспользуемся подходом, предложенным в [8] и развитым в [9]. В соответствии с этой технологией при анализе экспериментальных данных перед процедурой корреляционного анализа проводилось удаление записей землетрясений, нормализация амплитуда сигнала и обеление спектра. Такая обработка проводилась на основе процедур, подробно изложенных в [10, 11]. Полученные результаты восстановления представлены на рис. 2б.

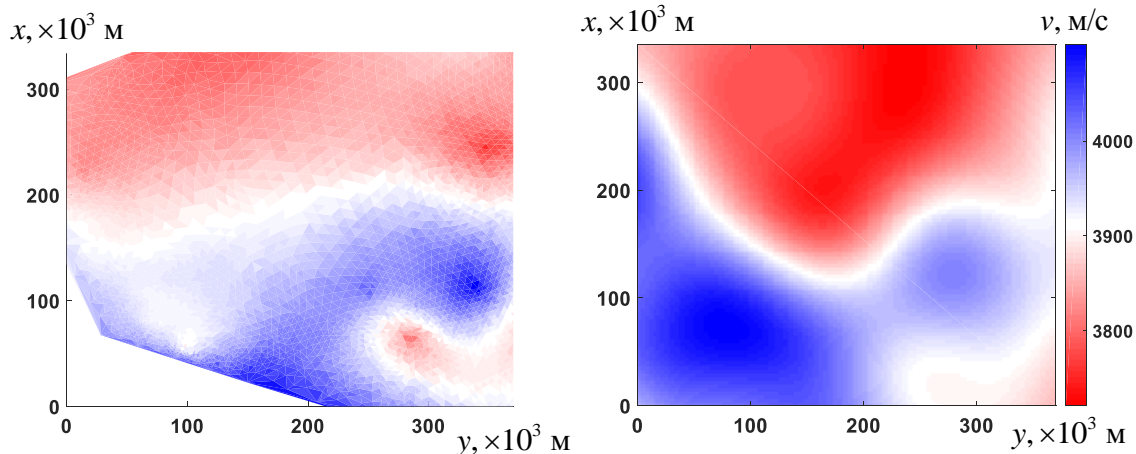


Рис. 2. Результаты восстановления глубинного строения Гавайского плюма, соответствующего частоте 0,05 Гц (длина волны около 80 км) с применением метода микросейсмического зондирования (а) и с помощью метода шумовой поверхностно-волновой томографии (б). Выбор столь низкой частоты обусловлен тем, что в методе микросейсмического зондирования расстояние между датчиками должны быть не больше длины зондирующей волны, что в рамках данного эксперимента выполняется только на очень низких частотах. Красные оттенки на рисунках соответствуют областям с пониженными скоростями распространения волн, а синие – с повышенными. На рисунке (б) цветом отображается пространственное распределение скорости поверхностной волны v , на рисунке же (а) приведено только качественное восстановление центров и примерных размеров областей с пониженными скоростями (красные оттенки) и с повышенными (синие оттенки).

В полученных разными методами результатах (Рис. 2) наблюдается различие, связанное с особенностями применявшихся подходов. Так, например, в случае томографических методов разрешающая способность может составлять нескольких длин волн, что приводит к более сглаженным результатам восстановления, в то время как разрешающая способность метода микросейсмического зондирования может достигать одной трети длины волны [12], подчеркивая тем самым более мелкомасштабные детали, не видимые в первом случае. Следует отметить и совпадающие особенности полученных результатов. Так на обоих рисунках присутствуют и низкоскоростная и высокоскоростная неоднородности, причем оба метода дают близкие результаты оценки расположения этих неоднородностей в горизонтальной плоскости.

Следует отметить, что статистический метод требует заметно меньшего времени накопления сигнала, чем томографический подход. Так, результаты, представленные на Рис. 2а получены на основе 9 часовых записей микросейсмического шума, в то время как построение Рис. 2б потребовало обработки данных, накопленных в течение года. В случае, когда требуется быстрая оценка положения и формы глубинных неоднородных включений, то предпочтительнее использовать метод микросейсмического зондирования, а если необходимы численные оценки скоростных характеристик, то требуется привлечение методов поверхностно-волновой томографии.

Повышение точности получаемых оценок возможно при учете влияния неоднородностей рельефа, приводящих к дополнительному рассеянию поверхностных

волн. В рассматриваемых задачах учет влияния рельефа может оказаться необходимым в тех случаях, когда характерный размер неоднородностей рельефа сопоставим с длинами зондирующих волн. В этом случае рельеф оказывает влияние, как на дисперсионные, так и на статистические методы, фокусируя или дефокусируя поверхностные волны, что приводит, например, к изменению пространственного распределения амплитуды поверхностных волн. Учет подобного влияния может быть осуществлен при помощи пространственного разложения рельефа на его разномасштабные составляющие с последующим расчетом влияния отдельных структур на волны различной длины. Однако для дисперсионных методов может быть выполнен еще более простой учет рельефа, заключающийся в более точном определении длины трассы между регистрирующими системами, т.е. уточнении скорости распространения поверхностных волн.

Полученные в настоящей работе результаты указывают на то, что методы глубинного зондирования Земли, основанные на анализе характеристик поверхностных волн, могут приводить к удовлетворительным результатам не только при их применении на суше, но и в морских условиях. Рассмотренные в работе методы микросейсмического зондирования и поверхностно-волновой томографии дают близкие оценки расположения и контраста неоднородности скорости, вызванных присутствием Гавайского плюма. Результаты микросейсмического зондирования, полученные по данным с донных датчиков, а также сопоставительный анализ этих результатов с томографическими оценками параметров среды, получены в настоящей работе впервые. Требуется дальнейший более тщательный анализ возможностей методов глубинного зондирования Земли по данным с автономных донных систем, в том числе и при наличии ледового покрова, прежде чем окончательно можно будет говорить о возможности успешного применения этих методов в задачах рассматриваемого типа.

Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проекты №16-35-60109 и №14-05-00762).

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.Б. Яновская “Поверхностно-волновая томография в сейсмологических исследованиях” Санкт-Петербург. Наука, 2015.
2. T. Matsushima, H. Okada // *Butsuri-Tansa*. 1990. V.10. №1. P. 21.
3. I. Koulakov, N. Shapiro // *Encyclopedia of Earthquake Engineering*. 2015. P. 1.
4. А.В. Горбатиков, М.Ю. Степанова, Г.Е. Кораблев // *Физика Земли*. 2008. №7. С. 66.
5. G. Laske et al. // *Geophys. J. Int.* 2011. V. 187. P. 1725.
6. А.В. Горбатиков Пат. РФ №2271554. // *Бюл. Изобр.* 2006. №7.
7. А.В. Горбатиков, А.А. Цуканов // *Физика Земли*. 2011. №4. С. 96.
8. В.А. Буров и др. // *Акустич. журнал*, 2005. Т. 51. № 5. С. 602.
9. Д.А. Преснов, А.Л. Собисевич, А.С. Шуруп // XV Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» им. профессора А.П. Сухорукова. 2015 г.
10. Т.Ю. Королева и др.// *Физика Земли*, 2009. № 5. С. 3.
11. G.D. Vensen// *Geophys. J. Int.*, 2007. № 169. P. 1239.
12. А.А. Цуканов, А.В. Горбатиков // *Физика Земли*. 2015. Т. 51. №4. С. 94.
13. Р.А. Жостков, Д.А. Преснов, А.Л. Собисевич // *Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле*. 2015. №1. Т. 25. С. 231.

Исследование оптических коэффициентов нанометровых пленок меди и золота в СВЧ диапазоне

С.М. Пронин¹, В.А. Вдовин², В.Г. Андреев¹

¹Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

²Институт Радиотехники и Электроники им. В.А.Котельникова РАН

strelokxxx94@gmail.com

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими пленками нанометровой толщины возникает размерный эффект, проявляющийся в аномально большом поглощении падающего излучения [1]. Этот эффект проявляется наиболее заметно при толщине пленки сравнимой с длиной свободного пробега электронов проводимости материала пленки. Большинство работ по исследованию особенностей взаимодействия тонких пленок с электромагнитным излучением выполнено в видимом и ближнем ИК диапазонах [2-4]. Коэффициенты отражения, прохождения и поглощения волн на частоте 37.5 ГГц для алюминиевых нанометровых пленок на кварцевой подложке исследованы в работе [5]. Оптические коэффициенты пленок хрома нанометровой толщины, синтезированных на кварцевой подложке, в диапазоне частот 0,1 ГГц – 1 ГГц были исследованы в работе [6]. При этом было замечено, что при малых толщинах пленки теоретические и экспериментальные зависимости могут иметь значительные расхождения.

Целью работы является исследование оптических коэффициентов пленок меди и золота с толщинами от 0,5 нм до 10 нм, напыленных на кварцевые стекла толщиной 2 мм.

Теоретический анализ поведения оптических коэффициентов для случая нормального падения плоской волны на трехслойную структуру типа диэлектрик-металлическая пленка-диэлектрик, проводился по работе [5]:

Зависимости оптических коэффициентов R , T , и A для медной пленки от толщины представлены на рис. 1.

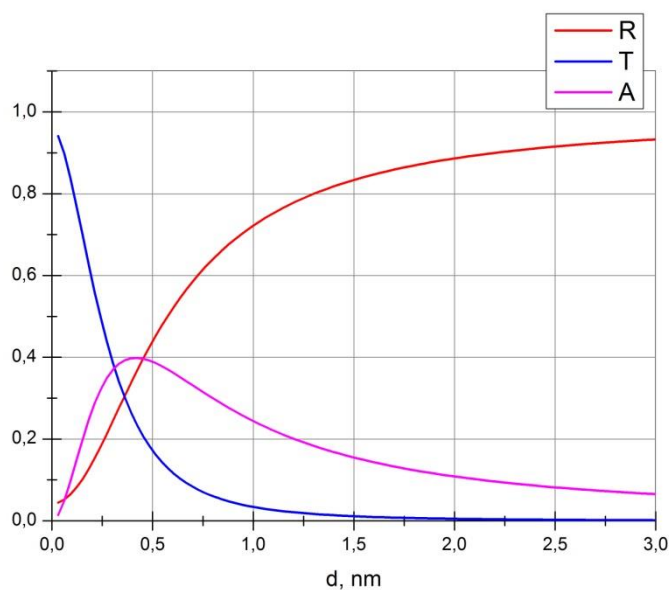


Рис. 1. Зависимости оптических коэффициентов пленок меди

Зависимости коэффициентов R , T , и A для пленки из золота от толщины представлены на рис. 2. В вычислениях использовались следующие значения констант для меди и золота соответственно при комнатной температуре: $\sigma_0 = 5.95 \cdot 10^7$ См/м, $\sigma_0 = 4.55 \cdot 10^7$ См/м, $l_0 = 2,987 \cdot 10^{-9}$ м, $l_0 = 22 \cdot 10^{-9}$ м. Показатели преломления стекла и воздуха принимались равными 1.5 и 1.0 соответственно.

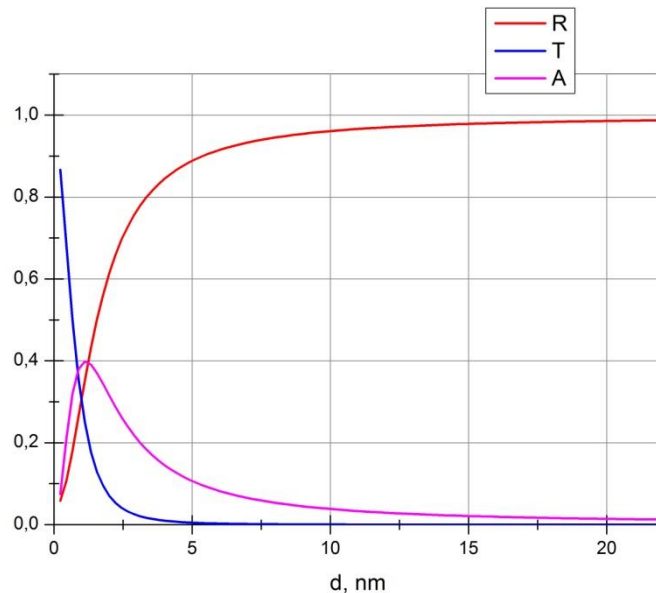


Рис. 2. Зависимости оптических коэффициентов пленок золота.

Отметим, что теоретические зависимости не зависят от частоты в СВЧ диапазоне. Для измерения оптических коэффициентов использовался векторный анализатор электрических цепей R&S®ZVA 24. Методика измерений следующая. Образец в виде кварцевого стекла с напыленной пленкой вставляется в 3-х см волновод. В схеме измерения коэффициента отражения используется волноводный резонатор с металлическим зеркалом в виде подвижного поршня, позволяющего регулировать длину резонатора так, чтобы добиваться как максимального отражения падающей волны, так и максимального поглощения. Для калибровки в волновод перед подвижным зеркалом устанавливается кварцевая подложка без напыления. На частоте порядка 10 ГГц поршень устанавливается на расстояние, при котором амплитуда отраженного сигнала максимальна. Затем чистая подложка убирается, и на её место устанавливается подложка с напыленной пленкой. Таким образом были измерены коэффициенты отражения исследуемых образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-07-01246.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reuter G.E.H., Sondheimer E.H. // Proc. Roy. Soc. A, 1948. V. 195. № 1042. P. 336.
2. R.S. Sennett, G.D. Scott. // JOSA, 1950, V. 40, 203-211.
3. P. F. Henning et.al. // Phys. Rev. Lett. 1999, V. 83, No. 83, P.4880-4883.
4. D. P. Arndt et. al. // APPLIED OPTICS, 1984, V. 23, No. 20, P 3571.
5. В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, П.С. Воронов. // Письма в ЖТФ. 2003. Т.29. С. 68-74.
6. В.Г. Андреев и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып.4. С. 52-60.

Влияние слабоинтенсивного излучения на длине волны 7,1 мм на микрореологические свойства эритроцитов крови человека

А.Н. Семенов, А.Н. Великанов, М.Г. Гапочка, К. Ли, А.Е. Луговцов, А.В. Приезжев
Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова
Semenov@physics.msu.ru

Эффекты, связанные с биологическим воздействием слабоинтенсивных миллиметровых волн (≤ 10 мВт/см², $\lambda=1 - 10$ мм) на клетки и ткани, относят к нетепловым явлениям, поскольку облучение объекта при любых экспозициях не приводит к биологически значимым изменениям температуры в области локализации излучения.

В работе [1] приведены клинические данные, свидетельствующие об эффективности использования КВЧ-терапии в лечении целого ряда заболеваний: гастроэнтерологических, сердечнососудистых, неврологических (болевых синдромов, невритов, радикулита, остеохондроза), костно-мышечной системы, кожных и многих других. При этом сведения, раскрывающие механизм воздействия слабых миллиметровых волн, приводящего к положительным биологическим эффектам, крайне малочисленны. Согласно некоторым гипотезам [2], рецепция миллиметровых волн, помимо элементов нервной системы, клеток диффузной нейроэндокринной и иммунной систем, может осуществляться микроциркуляторной системой кожи. Роль основных акцепторов воздействия в этой системе могут играть клетки крови. Поэтому исследование влияния слабоинтенсивного излучения миллиметрового диапазона на микрореологические параметры крови может внести определенный вклад в понимание механизмов воздействия.

В работе измерялись микрореологические параметры крови человека, которые характеризуют микроциркуляцию крови в органах и тканях: деформируемость и параметры агрегации эритроцитов. Первый параметр характеризует способность эритроцитов изменять свою форму при прохождении капилляров, диаметр которых меньше размеров эритроцита. Обратимый процесс агрегации эритроцитов является механизмом, который регулирует вязкость крови при ее течении по кровеносной системе [3,4].

Исследование проводилось на пробе цельной нормальной крови человека. Контрольное измерение микрореологических параметров было проведено на не облученной крови. Далее 2 мл крови было подвергнуто КВЧ-облучению в режиме *in vitro* в чашке Петри диаметром 35 мм, закрытой сверху крышкой, с использованием прибора «Аквастим» на длине волны 7,1 мм с интенсивностью 2 мВт/см² в непрерывном режиме облучения (облучаемая площадь составила 9,6 см², толщина крови в чашке составила 2 мм). По истечении 5, 30 и 60 минут с начала облучения из чашки брали аликвоту 10 мкл для измерения реологических параметров. После взятия аликвоты оставшийся объем крови слегка перемешивали.

Измерение реологических параметров крови проводилось на деформометре и агрегометре крови RheoScan-AnD 300 компании «Реомедитех» (Республика Корея). В основе действия прибора лежат методы лазерной дефрактометрии и диффузного рассеяния. При измерениях используются кюветы двух типов.

Изготовленная из прозрачного пластика кювета первого типа содержит микроканал (0,2 мм высота, 4,0 мм ширина, 40 мм длина) и резервуары для суспензии на обоих его концах. Данный тип кювет используется для измерения деформируемости эритроцитов. Сильно разбавленная суспензия эритроцитов в микроканале подвергается изменяющемуся сдвиговому напряжению под действием непрерывно уменьшающегося

градиента давления. Силы вязкого трения, возникающие в канале, приводят к деформации эритроцитов под действием сдвиговых напряжений от 0 до 20 Па. Лазерный луч, проходя через микроканал, дифрагирует на деформированных эритроцитах. По форме получаемой дифракционной картины определяется зависимость индекса деформируемости эритроцитов (т.е. отношения разности осей к сумме осей эллипса, аппроксимирующего форму дифракционной картины) от сдвигового напряжения.

Для измерения параметров агрегации эритроцитов используется кювета второго типа. Она представляет собой плоский резервуар диаметром 0,5 см для цельной крови, в котором находится металлический стержень, способный вращаться под действием внешнего магнитного поля. В начале измерения стержень разрушает все агрегаты, затем перемешивание останавливается, и начинается процесс спонтанной агрегации эритроцитов. Лазерный пучок, падающий на резервуар с кровью, рассеивается на эритроцитах и их агрегатах. Прибор измеряет зависимость интенсивности обратного рассеянного света от времени (агрегационную кинетику). По данной зависимости определяется время образования агрегатов, характеризующее скорость агрегации, и амплитуда агрегации, характеризующая количество агрегирующих клеток.

Было зафиксировано изменение времени образования агрегатов и деформируемости эритроцитов в результате воздействия миллиметрового излучения. В обоих случаях было обнаружено уменьшение значений параметров приблизительно на $30\pm 5\%$ при всех экспозициях облучения.

Анализ полученных результатов показывает, что эритроциты крови человека имеют тенденцию к увеличению способности к агрегированию под действием миллиметрового излучения. Уменьшение деформируемости эритроцитов свидетельствует об уменьшении их эластичности после облучения. Данный эффект следует считать отрицательным, поскольку ухудшение деформируемости эритроцитов может нарушить микроциркуляцию крови в кровеносных сосудах малого диаметра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Н. Чуян, Н.С. Трибрат. “Влияние низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты на процессы микроциркуляции” // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского Серия «Биология, химия». Том 21 (60). 2008. № 1. С. 156-166.
2. О.В. Бецкий, В.В. Кислов, Н.Н. Лебедева. “Миллиметровые волны и живые системы”. – М.: «САЙНСПРЕСС», 2004.
3. A.N. Yaroslavsky, A.V. Priezzhev, J. Rodrigues, I.V. Yaroslavsky, and H. Battarbee. “Optics of Blood”, Chapter 2 in: Handbook of Optical Biomedical Diagnostics, V.V. Tuchin – editor, SPIE Press, Bellingham, Washington, USA, pp.169-216 (2002).
4. S.Yu. Nikitin, A.V. Priezzhev, and A.E. Lugovtsov. “Laser Diffraction by the Erythrocytes and Deformability Measurements”, Chapter 6 in: Advanced Optical Flow Cytometry: Methods and Disease Diagnoses, V.V. Tuchin – editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany, pp. 133-154 (2011).

Метод импедансной спектроскопии для изучения особенностей строения межфазных границ серебряного электрода

М.А. Чоба, В.А. Сафонов, Ю.К. Алешин

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
aljoshin@physics.msu.ru

С использованием импедансного метода исследована кинетика электровосстановления пероксодисульфатанионов на механически обновляемом серебряном электроде. Установлено, что импедансные диаграммы в области отрицательных зарядов поверхности металла могут успешно моделироваться эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления раствора и параллельно соединенных сопротивления реакции и заменяющего емкость двойного электрического слоя элемента постоянного сдвига фазы.

Импедансным методом исследована кинетика электровосстановления пероксодисульфатанионов на серебряном электроде. В настоящей работе эта реакция использована как тестовая для экспериментальной проверки теории (уравнения) замедленного разряда и изучения влияния строения, заряженных межфазных границ, на механизм переноса заряда от металла к аниону. Основное уравнение теории, в основу которой положено допущение, что элементарный акт реакции протекает с конечной скоростью, может быть представлено в следующем виде:

$$\bar{i} = nFkc_o \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right), \quad (1)$$

где \bar{i} – плотность тока катодного процесса, c_o и z_o – концентрация и заряд реагирующих частиц, n – число электронов, участвующих в элементарной стадии, α – коэффициент переноса заряда, а под ψ_1 следует понимать потенциал в двойном электрическом слое на расстоянии от электрода, отвечающем центру заряда реагирующей частицы в переходном состоянии. В удобное для последующей обработки экспериментальных данных уравнение (1) может быть представлено в виде:

$$\ln \bar{i} + \frac{z_o F \psi_1}{RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{RT} (E - \psi_1) \quad (2)$$

Рассчитанные из спектров импеданса зависимости плотности тока от потенциала анализировались путем построения так называемых исправленных тафельских зависимостей (ИТЗ), т.е., в виде зависимостей $(\ln \bar{i} + z_o F \psi_1 / RT)$ от $(E - \psi_1)$. Очевидно, что при достаточно больших отрицательных зарядах поверхности (иными словами, в условиях, когда на поверхности исследуемого электрода нет адсорбции реагентов, интермедиатов или продуктов реакции), построенные из экспериментальных данных зависимости в указанных координатах, должны аппроксимироваться прямой линией с коэффициентом α .

Для измерений спектров импеданса в настоящей работе использована методика измерений на электродах с механически обновляемой *in situ* (т.е., без разрыва цепи поляризации) поверхностью. Отметим, что такой экспериментальный подход во многом решает серьезную для твердых электродов проблему получения надежных и хорошо воспроизводимых экспериментальных результатов, поскольку позволяет получить поверхность, свободную от неконтролируемых примесей. Описание специальной ячейки, снабженной устройством для обновления электродов, и

особенности методики электрохимических измерений на таких электродах из отдельных металлов и сплавов можно найти в наших предыдущих работах[1]. Экспериментальные зависимости составляющих электродного импеданса $1/C\omega$ и R (где C – дифференциальная емкость, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, f – частота переменного тока в Гц, R - сопротивление) от потенциала E , а также зависимости тока от потенциала измерялись с помощью установки AUTOLAB PGSTAT 100, включающей систему FRA (Frequency Response Analyzer). На рис. 1 представлены результаты измерений спектров импеданса в растворе 0.05 М NaF (рис. 1а) и в растворе, содержащем электроактивную добавку $S_2O_8^{2-}$ анионов (рис. 1б), при разных фиксированных потенциалах в интервале от -1.6 до -1.2 В в диапазоне частот переменного тока от 0.1 до 1000 Гц (точки – экспериментальные результаты, сплошные линии – результаты расчета). Для анализа экспериментальных спектров импеданса использована программа “ZVIEW2”. Как следует из рис. 1, экспериментальные спектры могут быть с хорошим приближением описаны эквивалентной схемой, приведенной на вставках к этому рисунку. Данная схема состоит из сопротивления электролита R_s и параллельно соединенных сопротивления реакции R_{ct} и элемента постоянного сдвига фазы (CPE), который замещает емкость двойного слоя C_{dl} . Импеданс CPE (Z_{CPE}) может быть представлен следующим выражением [2]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\varphi}, \quad (3)$$

где T – константа, размерность которой [Φ см⁻² с ^{$\varphi-1$}], φ – величина, связанная с углом поворота (γ) прямой линии, отвечающей на импедансной диаграмме чисто емкостному сопротивлению: $\gamma = 90^\circ(1 - \varphi)$, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота [с⁻¹], j – мнимая единица.

В случае, когда $\varphi = 1$, константа T принимает значение емкости двойного электрического слоя $T \equiv C_{dl}$. В случае, когда на электроде наряду с нефарадеевским процессом протекает фарадеевская реакция (в нашем случае реакция выделения водорода – эквивалентная схема рис.1а, или реализуется суммарный процесс, определяющий вклад в который вносит реакция электровосстановления $S_2O_8^{2-}$, описываемый эквивалентной схемой, которая приведена на рис. 1б), величину \bar{C}_{dl} можно оценить, используя выражение:

$$T = \bar{C}_{dl}^\varphi \left[R_s^{-1} + R_{ct}^{H^+ - 1} \right]^{1-\varphi}.$$

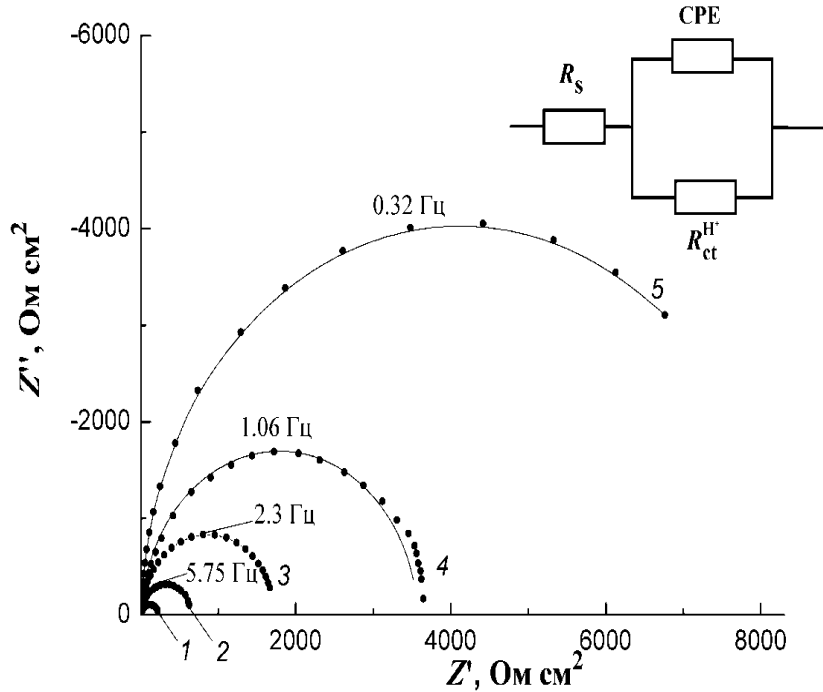


Рис.1а - импедансные диаграммы в диапазоне частот от 0.1 до 1000 Гц, полученные при разных потенциалах на обновляемом Ag-электроде в 0.05 М растворе NaF, В: 1 – -1.6, 2 – -1.5, 3 – -1.4, 4 – -1.3, 5 – -1.2. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета в рамках эквивалентной схемы, приведенной на вставке.

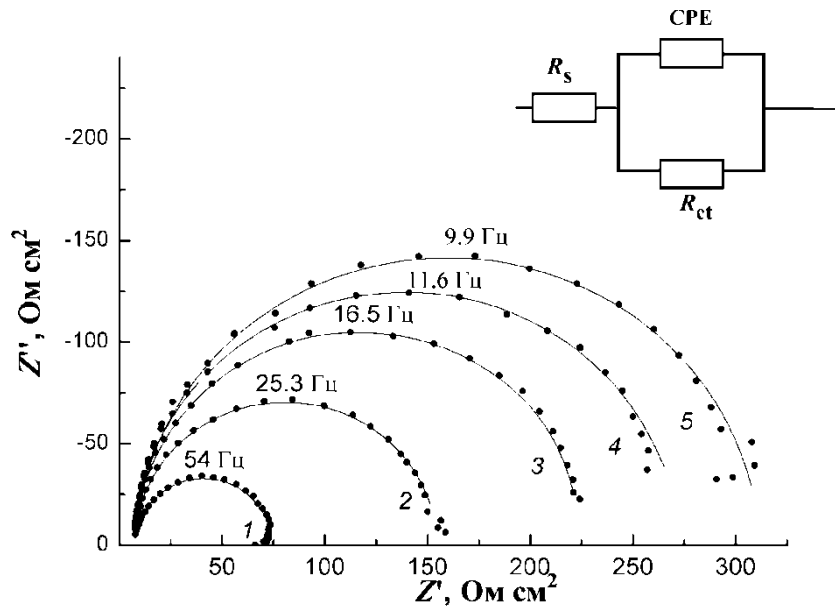


Рис. 16. Импедансные диаграммы в диапазоне частот от 0.1 до 1000 Гц, полученные при разных потенциалах на обновляемом Ag-электроде в 0.05 М NaF + 10⁻³ М Na₂S₂O₈, В: 1 – -1.6, 2 – -1.5, 3 – -1.4, 4 – -1.3, 5 – -1.2. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты расчета в рамках эквивалентной схемы, приведенной на вставке. В схеме на вставке сопротивление R_{ct} следует рассматривать в виде параллельно включенных сопротивлений реакций выделения водорода и электровосстановления S₂O₈²⁻.

Связь между рассматриваемыми сопротивлениями определяется соотношением $\frac{1}{R_{ct}} = \frac{1}{R_{ct}^{S_2O_8^{2-}}} + \frac{1}{R_{ct}^{H^+}}$.

Для количественной проверки теории замедленного разряда из экспериментальных импедансных спектров и соответствующих модельных расчетов

были построены зависимости скорости реакции (плотности тока) восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ от потенциала с учетом поправки на эффект влияния двойного электрического слоя (т.н., исправленные тафельские зависимости - ИТЗ). Поправка на эффект влияния двойного электрического слоя (ψ_1 -эффект). При этом мы также учли вклад, который вносит в измеряемые спектры фарадеевский процесс, связанный с реакцией выделения водорода. В этом случае, сопротивление R_{ct} следует рассматривать в виде параллельно включенных сопротивлений $R_{ct}^{S_2O_8^{2-}}$ и $R_{ct}^{H^+}$. Тогда связь между рассматриваемыми сопротивлениями будет определяться соотношением

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{1}{R_{ct}^{S_2O_8^{2-}}} + \frac{1}{R_{ct}^{H^+}} \quad (5)$$

Исходя из соотношения для расчета плотности тока

$$\vec{i} = \frac{RT}{\alpha n F R_{ct}^{S_2O_8^{2-}}} \quad (6)$$

мы построили ИТЗ для реакции электровосстановления аниона $S_2O_8^{2-}$. Соответствующая зависимость показана на рис. 2.

При проведении расчетов принималось, что $z_0 = -2$ для аниона $S_2O_8^{2-}$, а $A = \sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon}$. В водных растворах при 25°C $A = 5.87$, если $[q] = \text{мкКл/см}^2$, а $[c] = \text{М}$. Значения ψ_1 при разных фиксированных зарядах пересчитывались в ψ_1, E -зависимости, используя значения емкости, рассчитанные из импедансных диаграмм.

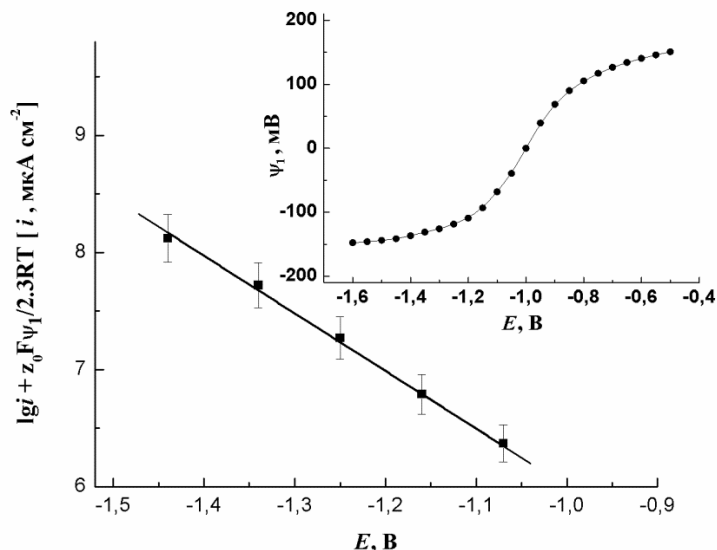


Рис. 2. Исправленная тафельская зависимость, отвечающая восстановлению анионов $S_2O_8^{2-}$ из раствора $10^{-3} \text{ М Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 0.05 \text{ М NaF}$ на механически обновляемом Ag-электроде. Вставка – зависимость $\psi_1 - E$, рассчитанная с использованием величин емкости, рассчитанных из импедансных диаграмм, измеренных на обновляемом Ag-электроде в растворе 0.05 М NaF .

Как следует из рис. 2, поправка на ψ_1 -потенциал приводит к спрямлению

рассчитанной кривой в координатах $\left(\lg \vec{i} + \frac{z_0 F}{2.3RT} \psi_1 \right) - (E - \psi_1)$, наклон которой составляет $\alpha F / 2.3RT$

Совокупность приведенных результатов позволяет заключить, что наши данные по кинетике электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ анионов на механически обновляемом серебряном электроде при отрицательных зарядах поверхности в целом вполне удовлетворительно согласуются с основными положениями феноменологической теории замедленного разряда.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 15-03-05243) за финансовую поддержку данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Сафонов, М.А. Чоба, Ю.К. Алешин, М.И. Булеев // Известия Российской Академии Наук, Серия физическая. 2014. Т. 78. С. 253. [V.A. Safonov, M.A. Choba, Yu.K. Aleshin, M.I. Buleev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2014. V. 78. P. 164.].
2. A. Lasia // Modern Aspects of Electrochemistry, B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White (Eds.), New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999. V. 32. P. 143.

Ближнеполевой СВЧ микроскоп для измерения проводимости тонких металлических пленок

В.И. Фролов¹, В.А. Вдовин², В.Г. Андреев¹

¹*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

²*Институт Радиотехники и Электроники РАН*

vlad-20-11-94@ya.ru

Особые электрофизические свойства нанометровых металлических пленок были известны давно. Эти свойства проявляются наиболее заметно при толщине пленки, много меньшей толщины скин-слоя падающего излучения [1-2]. В этом случае возникает класс размерных эффектов, проявляющийся в аномально большом поглощении электромагнитного излучения. Наибольшее количество исследований особенностей взаимодействия тонких пленок с электромагнитным излучением выполнено в видимом и ближнем ИК диапазонах [2-4]. В частности, в [2] было экспериментально зарегистрировано наличие аномально большого поглощения видимого излучения в тонких пленках металлов нанометровой толщины и отмечена роль наноструктур в металлических пленках на ход зависимости поглощения от толщины. Коэффициенты отражения, прохождения и поглощения волн на частоте 37.5 ГГц для алюминиевых нанометровых пленок на кварцевой подложке были исследованы в работе [5]. Обнаруженный эффект аномально большого (до 60%) поглощения электромагнитного излучения авторы предложили использовать для регистрации СВЧ импульсов наносекундной длительности.

Большинство СВЧ методов измерения параметров материалов и структур дают возможность получить результат измерений, усредненный по размеру, сравнимому с длиной волны излучения. При использовании таких методов пространственное разрешение изменения характеристик материалов ограничивается несколькими миллиметрами. Следствием такого усреднения является то, что на результат измерения существенно влияет изменение параметров в сравнительно малой части исследуемого объекта. От такого рода ограничений свободны микроскопы, работающие на эффекте ближнего поля.

Ближнеполевая СВЧ-микроскопия – это неразрушающий прямой метод исследования, позволяющий с высокой степенью локальности получать информацию о поверхностных и подповерхностных свойствах различных сред. Данная возможность возникает за счет использования эффектов «ближнего поля», обусловленных образованием квазистационарных полей, быстро затухающих с расстоянием и локализуемых в области, малой по сравнению с длиной волны, распространяющейся в электродинамической системе. Располагая исследуемый объект в области существования этого поля, можно исследовать распределение его электрофизических свойств с разрешением, намного меньшим, чем длина волны используемого излучения [6-7]. Пространственное разрешение в такого рода микроскопах определяется размером острия зонда.

Целью работы является создание ближнеполевого СВЧ микроскопа с пространственным разрешением порядка нескольких нм и измерение распределения электрической проводимости тонких металлических пленок на диэлектрической подложке.

Принцип работы ближнеполевого микроскопа

Будет рассмотрена конструкция ближнеполевого микроскопа (БПМ), который планируется применять в дальнейших исследованиях. Основной частью БПМ является четвертьволновый СВЧ резонатор, через центральную часть которого проходит проводник. Один конец проводника закреплен на торцевом фланце, другой коней имеет форму иглы, которая выступает наружу из отверстия на противоположном фланце. Резонатор возбуждается магнитной петлей связи, ориентация которой подбирается так, чтобы обеспечить достаточный уровень возбуждения. Напряжение СВЧ подается с векторного анализатора, и он же регистрирует изменение нагрузки с изменением частоты. Объект исследования закрепляется на координатном устройстве, позволяющем перемещать объект с микронной точностью. Это принципиально важный элемент микроскопа, т.к. расстояние между поверхностью объекта (проводящей пленки) и острием зонда составляет порядка 100 – 200 нм и должно поддерживаться с высокой точностью в процессе сканирования. Резонансную частоту четвертьволнового резонатора цилиндрической формы с внутренним радиусом R_2 и центральным проводником R_1 можно вычислить по формуле:

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} = \frac{1}{2\pi l\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} = \frac{c}{2\pi l} \quad (1)$$

где $\varepsilon_0 = 8.85$ пФ/м, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ Гн/м – электрическая и магнитная константы соответственно, l – высота резонатора, эффективные индуктивность и емкость резонатора, c – скорость света в вакууме. Для высоты резонатора можно получить простую эмпирическую формулу

$$l[\text{мм}] = \frac{47.6}{f_r[\text{ГГц}]} \quad (2).$$

Резонансная частота не зависит от соотношения радиусов при условии отсутствия высших типов волн: $\pi(R_1 + R_2) < \lambda_0$, где λ_0 – длина волны на резонансной частоте в свободном пространстве

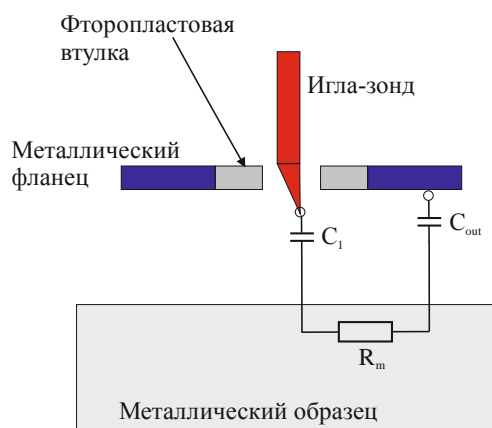


Рис.1. Эквивалентные параметры для описания взаимодействия зонда с образцом.

Взаимодействие резонатора с объектом измерения осуществляется с помощью зонда. На острие зонда локализуется область высокой напряженности поля. При приближении острия к проводящей поверхности происходит сдвиг резонансной частоты и уменьшается добротность резонатора вследствие увеличения потерь через зонд. Эквивалентные параметры для описания взаимодействия зонда с образцом показаны на рис.1. Емкость C_1 определяется взаимным расположением и геометрией

зонда и образца. Емкость C_{out} образована поверхностями фланца резонатора и образца. Всегда $C_{out} \gg C_1$, поэтому наличием C_{out} на сверхвысоких частотах можно пренебречь. Емкость C_1 включена параллельно емкости резонатора C , поэтому увеличение C_1 приводит к уменьшению частоты резонатора. Омические потери в образце определяются эффективным сопротивлением R_m . В качестве исходных данных при использовании БПМ являются резонансная частота и добротность, измеренные при различных расстояниях от поверхности образца. По этим данным путем решения обратной задачи восстанавливается значение комплексной проводимости.

Результаты предварительных измерений

Предварительные измерения и отработка методики проведена с использованием резонатора, имеющегося в практикуме кафедры фотоники и микроволн. Резонатор выполнен в виде полого латунного цилиндра с внутренним диаметром 60 мм и высотой 40 мм.

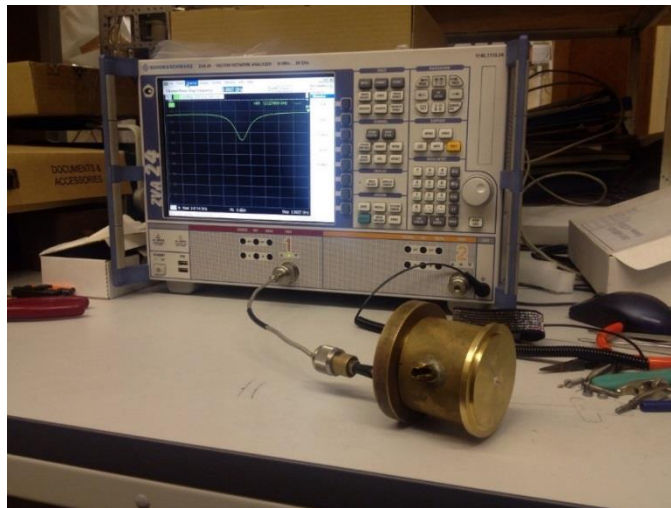


Рис.2. Фото резонатора, подключенного к векторному анализатору.

Конструкция была модифицирована путем замены сплошного фланца на фланец с отверстием, куда была вставлена фторопластовая втулка (см. рис.1). По центру резонатора была вставлена металлическая игла от медицинского шприца диаметром 2 мм, заостренный конец которой выходил наружу через фторопластовую втулку. Вид резонатора представлен на рис.2. Виден торец с выходящим наружу зондом – иглой.

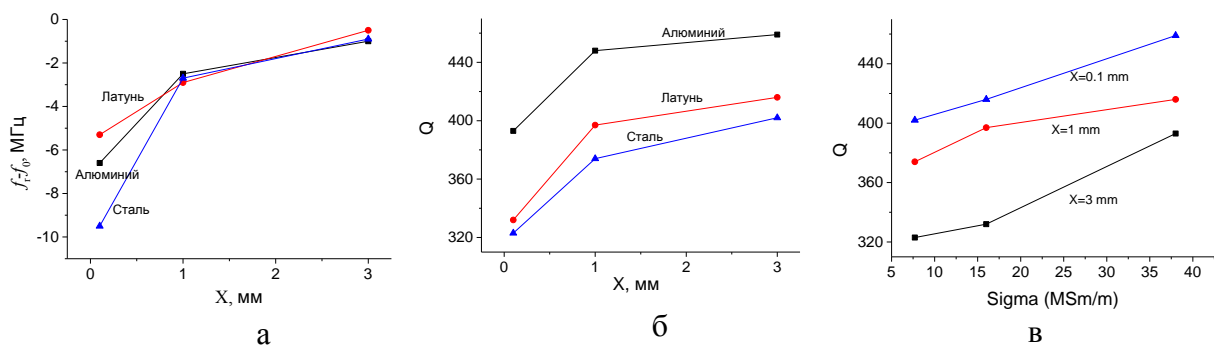


Рис.3. Изменение резонансной частоты (а) и добротности (б) в зависимости от расстояния между зондом и образцом. Зависимость добротности от проводимости образца (в).

Измерения проводились с использованием трех плоских образцов, изготовленных из алюминия, латуни и стали. Значения удельной электропроводности σ были взяты из таблиц: алюминий – 38 МСм/м, латунь – 16,24 МСм/м, сталь – 7,69 МСм/м. Образцы подносились к зонду на фиксированное расстояние x и измерялась резонансная частота f_r и ширина резонансной кривой по уровню -3 дБ ($\Delta f_{3дБ}$). Затем вычислялась добротность $Q = \frac{f_r}{\Delta f_{3дБ}}$. Линия выбиралась достаточно произвольно, важно, чтобы чувствительность была достаточной для проведения таких тестовых измерений. Измерения проведены на расстояниях x 0,1, 1 и 3 мм. Результаты измерений представлены на рис. 3. Сравнение проводилось с резонансными кривыми, полученными в отсутствие образцов ($f_0 = 3.8550$ ГГц, $Q_0 = 468$). Добротность резонатора в воздухе мала по сравнению с литературными данными [7-8], где типичные значения составляют 2000, что объяснимо неоптимальным режимом работы резонатора в качестве БМП. При приближении проводящих образцов резонансная частота уменьшалась, что связано с ростом емкости C_1 (рис.1). Добротность резонатора падала с приближением зонда к проводящей поверхности, причем наименьшая добротность наблюдалась в случае стали, где проводимость мала, и омические потери увеличены (рис.3в).

Заключение

Собрана установка с прототипом ближнеполевого микроскопа на базе модифицированного резонатора, имеющегося в практикуме. Проведены тестовые измерения сдвига резонансной частоты и добротности резонансной кривой с использованием объемных проводников, изготовленных из металлов с различной проводимостью. Проведен расчет геометрии четвертьволнового резонатора для измерений проводимости пленок на частоте 3 ГГц. Сделаны оценки эффективных параметров такого резонатора. Показано качественно, что резонансная частота и добротность уменьшаются при приближении зонда к поверхности проводника. При этом значение добротности минимально при использовании проводника с наименьшей проводимостью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-07-01246.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reuter G.E.H., Sondheimer E.H. // Proc. Roy. Soc.A, 1948. V. 195. № 1042. P. 336.
2. R.S. Sennett, G.D. Scott. // JOSA, 1950, V. 40, 203-211.
3. P. F. Henning et al. // Phys. Rev. Lett. 1999, V. 83, No. 83, P.4880-4883.
4. D. P. Arndt et al. // APPLIED OPTICS, 1984, V. 23, No. 20, P 3571.
5. В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, П.С. Воронов. // Письма в ЖТФ. 2003. Т.29. С. 68-74.
6. Z. Wuet al. // AIP Advances, 2014, 4, p. 047114.
7. A.N. Reznik, E.V. Demidov. // Journal of Applied Physics, 2013, 113, p. 094501.
8. Atif Imtiaz et al. // Applied Physics Letters, 2007, 90, 243105.

Применение ЯМР спектроскопии для определения низких концентраций ^2H и ^{17}O в жидких средах

С.С. Джимаков^{1,2}, Д.И. Шашков¹, А.А. Басов¹, Д.В. Кашаев¹, М.Г. Барышев¹

¹Кубанский государственный университет

²ВНИИ МП им. В.М. Горбатого

shinix88@mail.ru

Для определения изотопного состава веществ используются различные инструментальные методы: масс-спектрометрия [1], ИК-спектроскопия [2], ядерный магнитный резонанс (ЯМР) с методологическим подходом SNIF-NMR [3].

Подобные исследования характеризуются высокой актуальностью, что объясняется потребностью ряда научных дисциплин в изучении изотопного состава органических элементов, который варьируется в объектах различного характера в том числе и по причинам географических факторов. Причём, фракционирование изотопов в природе сильнее выражено у тех элементов, которые принимают более активное участие в круговороте веществ неорганического и органического мира: кислород, водород, углерод, азот, сера [4].

Все большее значение придается исследованию изотопного состава воды, которая оказывает влияние практически на все биохимические и биофизические процессы в организме [5]. В частности, вода с искусственно измененным содержанием дейтерия может существенно влиять на метаболические процессы в живых системах [6].

Известно, что количественная ЯМР спектроскопия является одним из основным прецизионных методов анализа концентрации дейтерия в биологических жидкостях [7], которая благодаря простоте процедур пробоподготовки и аналитического процесса может быть использована в качестве экспресс-метода при изучении изотопного ($^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$) состава жидкостей.

В связи с вышеизложенным целью представляемой работы являлась разработка нового метода количественного определения ^2H и ^{17}O с помощью ЯМР спектроскопии с применением лантаноидного сдвигающего реагента, добавляемого в зонд в качестве внешнего ЯМР стандарта, относительно которого проводится измерение.

В работе был использован прибор ЯМР фурье-спектрометр 400 МГц (FT NMR SYSTEM модели JNM-ECA 400), с датчиком 40TH5AT/FG2, который имел следующие характеристики: индукция постоянного магнитного поля – 9,389766 Тл; диапазон частот – от 10 до 400 МГц с шагом 0,01 Гц; резонансная частота ядер ^{17}O – 54.22 МГц; резонансная частота ядер ^2H – 61,37 Гц (настраивается прибором); чувствительность для ^1H : ≥ 220 (для 0,1 % раствора этилбензола в дейтерохлороформе); дрейф постоянного магнитного поля: менее 4 Гц/ч; ширина ^1H ЯМР сигнала на полувысоте: не более 0,45 Гц (для 0,1 % раствора этилбензола в дейтерохлороформе).

Для исследуемого образца использовали откалиброванную основную ЯМР-ампулу диаметром 4,97±0,013 мм и длиной 178 мм. В неё помещали исследуемое на изотопный состав вещество. Также имелась откалиброванная внутренняя ЯМР-ампула (коаксиальный внешний стандарт) с длиной концевой капилляра 32 мм и его ёмкостью 40 мкл, которая являлась вставкой в основную ЯМР ампулу и содержала в себе вещество – эталон с такой же как у определяемого вещества молекулярной структурой, но известным изотопным составом. Внутренняя ЯМР-ампула содержала растворённый лантаноидный сдвигающий реагент (трифторметансульфонат европия (III), Sigma Aldrich, безводный и водорастворимый) благодаря которому сигнал ЯМР вещества

внутренней ампулы был смещён относительно определяемого вещества из основной ампулы, что позволяло произвести интегрирование отдельных сигналов спектра друг относительно друга.

Использовали ряд калибровочных образцов чистой воды с содержанием примесей не более 0,01 % по массе и с известным содержанием изотопа кислорода ^{17}O и дейтерия в соответствии с международным стандартом введённым МАГАТЭ (VSMOW и SLAP). Для метода определения отношения $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ во внутреннюю ЯМР-ампулу помещали образец воды, содержащий лантаноидный сдвигающий реагент $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Eu}$, при этом содержание изотопа кислорода ^{17}O воды в данном растворе должно соответствовать исследуемому диапазону концентраций изотопа кислорода ^{17}O измеряемого объекта. А для метода определения отношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ во внутреннюю ЯМР-ампулу помещали образец воды, содержащий $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Eu}$, при этом содержание дейтерия воды в данном растворе должно соответствовать исследуемому диапазону концентраций дейтерия измеряемого объекта.

Все эксперименты в рамках серии образцов, включая калибровочные проводили в одинаковых условиях проведения ЯМР измерений и с одинаковыми настройками прибора. Для измерений на ядрах ^{17}O нами были подобраны оптимальные параметры: усиление 90; смещение (-10) м.д.; развёртка 80 м.д.; время наблюдения спада свободной индукции 60 мкс; число сканирований 10000; релаксационная задержка $10 \cdot T_1(\text{H}_2^{17}\text{O}) \geq 0,1$ с; температура внутри резонатора 25 °С. Для измерений на ядрах ^2H нами подобраны оптимальные значения: усиление 60; смещение 5 м.д.; развёртка 10 м.д.; время наблюдения спада свободной индукции 6 с; число сканирований 256; релаксационная задержка $10 \cdot T_1(^2\text{H}_2\text{O}) \geq 7$ с; температура внутри резонатора 25 °С. В обоих случаях важным требованием является то, что съёмка спектра должна проводиться без вращения образца в спектрометре, иначе, как нами было выяснено, могут возникать дополнительные погрешности в определении изотопных соотношений.

Выбор в качестве лантаноидного сдвигающего реагента именно соединения европия (III) из всех лантаноидов обусловлен тем, что при достаточном сдвигающем эффекте Eu^{3+} , влияние на времена спин-решёточной и спин спиновой ядерной релаксации невелики, относительно других соединений редкоземельных элементов. Это объясняется тем, что для Eu^{3+} основное электронное состояние диамагнитно (терм $^7\text{F}_0$), а парамагнетизм возникает лишь за счёт возбуждённого состояния $^7\text{F}_1$. Вследствие этого, времена спин-решёточной и спин-спиновой электронной релаксации T_{1e} и T_{2e} крайне короткие и составляют порядка 10^{-12} – 10^{-13} с. А, например, ионы гадолиния Gd^{3+} и Eu^{2+} , уширяющие линии ЯМР, имеют порядок величин электронной релаксации 10^{-8} – 10^{-9} с, представляя собой хорошие ЯМР релаксанты, так как их основное состояние $^8\text{S}_{7/2}$. У такого терма величина полного углового момента определяется только спином, так как орбитальный момент равен нулю, а, следовательно, при таких условиях они не взаимодействуют с электрическим полем, то есть эффект Штарка не проявляется, поэтому время релаксации электронного спина Gd^{3+} и Eu^{2+} будет намного больше, чем у Eu^{3+} .

Для определения оптимальной концентрации трифторметансульфоната европия (III) в эталонном образце, содержащем воду, нами была изучена концентрационная зависимость соли европия на индуцированный парамагнитный сдвиг ядер дейтерия, входящих в состав молекул воды. При этом, готовили серию водных растворов, содержащих 0,100 моль/л, 0,050 моль/л, 0,020 моль/л, 0,010 моль/л, 0,005 моль/л и 0,001 моль/л сдвигающего реагента (трифторметансульфоната европия (III)). Результаты полученных спектров дейтерия приготовленных растворов, представленные на рисунке 1, показывают заметное смещение сигнала ЯМР в зависимости от концентрации ионов Eu^{3+} в полутяжёлой воде. Это обусловлено наличием сильного псевдоконтактного

(диполь-дипольного) взаимодействия ионов Eu^{3+} с атомами дейтерия. В ЯМР спектрах на ядрах дейтерия наблюдается два разнесённых по шкале химических сдвигов ЯМР сигналов – от дейтерия воды с растворённым в ней трифторметансульфонатом европия (III), которая находится во внутренней вставке в ампулу и от дейтерия исследуемой воды, находящейся в самой ампуле.

Изменяя процентное содержание дейтерия воды, от природного составляющего около 0,015 % до содержащегося в тяжёлой воде 98% дейтерия, нами было, показано, что парамагнитный сдвиг одинаков для всего диапазона концентраций дейтерия и зависит только от концентрации ионов Eu^{3+} .

На основании проведенных количественных экспериментов по определению изотопного соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ в воде, водных растворах и в биологических жидкостях было установлено, что наиболее оптимальная величина концентрации Eu^{3+} в эталонном образце воды составляла $0,045 \pm 0,005$ моль/л.

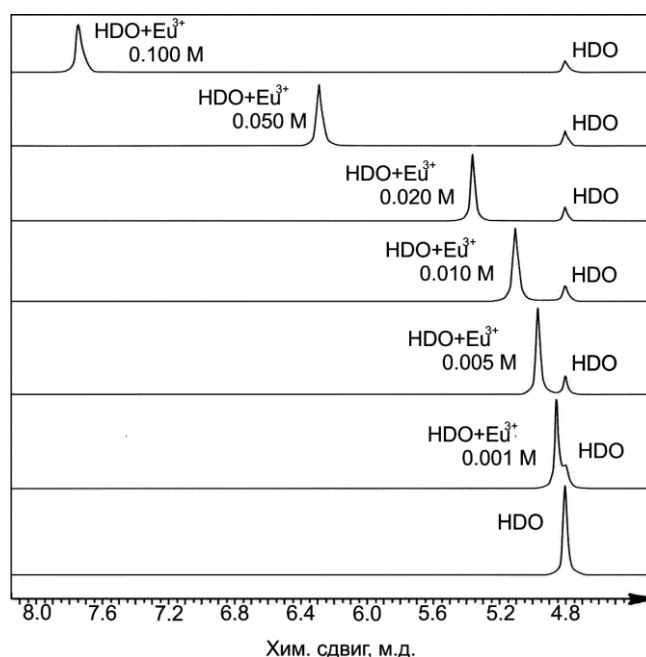


Рис. 1. ЯМР спектры растворов, содержащих 0,100 моль/л, 0,050 моль/л, 0,020 моль/л, 0,010 моль/л, 0,005 моль/л, 0,001 моль/л сдвигающего реагента трифторметансульфоната европия (III).

При изучении концентрационной зависимости влияния ионов Eu^{3+} на индуцированный парамагнитный сдвиг ядер ^{17}O , входящих в состав молекул воды, было установлено, что оптимальная концентрация ионов Eu^{3+} составляет 0,120 моль/л. ЯМР спектр системы, состоящей из ампулы, которая содержит исследуемое вещество и вставленной в неё внутренней ампулы, содержащей эталонный образец воды с лантаноидным сдвигающим реагентом, где концентрация ионов Eu^{3+} составляет 0,120 моль/л показан на рисунке 2, на котором можно заметить значительное смещение сигнала ЯМР ^{17}O воды, содержащей Eu^{3+} в сильное поле, что характеризуется изменением общей магнитной восприимчивости раствора, а также, предположительно, наличием контактного взаимодействия ионов Eu^{3+} с ^{17}O .

Определение изотопных соотношений $^2\text{H}/^1\text{H}$ и $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$, выполненные по разработанной нами методике, было проведено в пробах воды, взятых из различных источников на территории Краснодарского края (Российская Федерация), что показало целесообразность использования предложенного метода. Следует отметить, что разработанный метод измерения изотопных соотношений методом ЯМР с применением зонда, содержащего лантаноидный сдвигающий реагент, может быть использован при

выполнении исследований в экологии и для мониторинга состояния окружающей среды, в том числе для контроля изотопного состава жидкостей природного и синтетического происхождения [8], а также для определения изотопного состава плазмы крови [9].

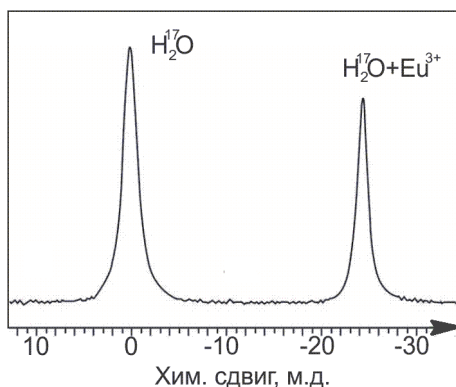


Рис. 2. Сигнал ^{17}O в исследуемом образце воды (слева) и сигнал эталона со сдвигающим реагентом (справа).

Таким образом, в результате проведенной работы разработан метод измерения содержания изотопов ^2H и ^{17}O в жидкой среде с помощью количественного ядерного магнитного резонанса. Среди рассмотренных в данной работе парамагнитных ионов металлов, наиболее подходящим по релаксационным и сдвигающим характеристикам, являлся трёхзарядный катион европия (Eu^{3+}). Было показано, что наиболее подходящим химическим соединением, содержащим Eu^{3+} для использования его в качестве сдвигающего реагента для водных растворов с целью изучения изотопного состава был трифторметансульфонат европия (III). По результатам исследования зависимостей химического сдвига ядер ^{17}O и ^2H от концентрации трифторметансульфоната европия (III) были определены удельные величины парамагнитного химического сдвига, что позволило установить необходимую концентрацию ионов Eu^{3+} для внешних стандартов (эталонных образцов) по определению изотопного состава веществ. Так, концентрация ионов Eu^{3+} при определении соотношения $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ составляла $0,120 \pm 0,005$ моль/л, при определении соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ составляла $0,045 \pm 0,005$ моль/л. В целом установлено, что использование сдвигающих реагентов позволяет повысить информативность спектров ЯМР, при этом, появляется возможность проводить измерения на недорогих приборах с невысокой рабочей частотой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного Фонда (проект №15-16-00008).

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Г. Барышев и др. // Известия РАН. Серия Физическая. 2012. Т.76. №12. С. 1507.
2. J.J. Shakar, C.K. Mann, T.J. Vickers // J. Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 1460.
3. C. Guillou, M. Trierweiler, G.J. Martin // Magn. Res. Chem. 1988. V. 26. P. 491.
4. D.W. Podlesak et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2008. V. 72. P. 19.
5. A.F. Bunkin et al. // Biophysics. 2009. V. 54. P. 275.
6. D.S. Avila et al. // Toxicology Letters. 2012. V. 211. P. 319.
7. M. Xiaomin et al. // Talanta. 2012. V. 97. P. 450.
8. M.I. Вуков et al. // Voprosy Pitaniia. 2015. V. 84. P. 89.
9. С.С. Джимаков, А.А. Басов, М.Г. Барышев // ДАН. 2015. Т. 465. № 2. С. 245.