

СПЕКТРОСКОПИЯ, ДИАГНОСТИКА И ТОМОГРАФИЯ

Исследования фторуглеродных соединений методами МРТ

*Н.В. Анисимов, М.В. Гуляев, Л.Л. Гервиц, Д.В. Волков,
О.С. Павлова, Ю.А. Пирогов..... 3*

Сильное электрон-фононное взаимодействие в $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$: бифуркация во внешнем магнитном поле

К.Н. Болдырев..... 5

Спектроскопия высокого разрешения монокристалла LiYF_4 :Ho во внешнем магнитном поле

К.Н. Болдырев, М.Н. Попова..... 8

Визуализация желудочно-кишечного тракта лабораторных животных методом ^{19}F -МРТ

Д.В. Волков, М.В. Гуляев, Д.Н. Силачев, Л.Л. Гервиц, Н.В. Анисимов, Ю.А. Пирогов. 10

Влияние состава на ФМР-характеристики $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

С.А. Вызулин, В.Ю. Бузько, Д.А. Каликинцева, Е.Л. Мирошниченко..... 13

Анализ температурной зависимости спектров люминесценции квантовых точек селенида кадмия в жидкокристаллических матрицах каприлата кадмия

*М.Г. Георгиева, М.А. Михайлов, И.А. Васильева, А.Н. Приходько,
К.А. Магарян, К.Р. Каримуллин..... 16*

Локальная ^1H спектроскопия ЯМР в *in vivo* исследованиях лабораторных животных

М.В. Гуляев..... 20

Диэлектрические потери в кристалле триглицинсульфата при нагреве и охлаждении

*А.П. Еремеев, Г.И. Овчинникова, Н.В. Белугина, Р.В. Гайнутдинов,
Е.С. Иванова, А.Л. Толстихина..... 23*

Линейный акустический томограф

Д.И. Зотов..... 26

Обмен дейтерия в здоровых и опухолевых тканях млекопитающих

А.А. Косенков, М.В. Гуляев, Г.М. Юсубалиева, В.И. Лобышев, Н.Ф. Гриненко 30

Бесконтактное определение скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда на границе p-p+ (n-n+) в кремниевых n+-p-p+ (p+-n-n+) структурах компенсационным методом

О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев..... 32

Люминесцентная спектроскопия редкоземельных галлиевых боратов со структурным типом хантита	
<i>Н.Н. Кузьмин, К.Н. Болдырев.....</i>	<i>35</i>
Исследование каскада магнитных фазовых переходов в сложном многоподрешёточном магнетике CuV_2O_4 методами оптической спектроскопии	
<i>А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев, Р.В. Писарев, М.Н. Попова</i>	<i>37</i>
Терагерцовая спектроскопия магнитных возбуждений антиферромагнетика $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ в сильных магнитных полях	
<i>А.Д. Молчанова, К.Н. Болдырев, Р.В. Писарев, М.А. Просников, D. Kamenskyi.....</i>	<i>39</i>
Магнитная гиперполяризация ядер и альтернативные способы усиления сигналов в МРТ	
<i>Ю.А. Пирогов.....</i>	<i>41</i>
Измерение коэффициентов пропускания и отражения нанометровых пленок меди и золота в СВЧ диапазоне	
<i>С.М. Пронин, В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, И.А. Хорин.....</i>	<i>43</i>
Исследование влияния лазерного УФ - излучения на оптические свойства полимеров	
<i>С.И. Пырикова.....</i>	<i>45</i>
Магнитно-резонансная томография на ядрах натрия	
<i>Э.Г. Садыхов, Ю.А. Пирогов, Н.В. Анисимов, М.В. Гуляев.....</i>	<i>46</i>
Функция диэлектрического отклика релаксорных сегнетоэлектриков $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ по данным широкополосной спектроскопии	
<i>С.В. Чучупал, Г.А. Командин, А.А. Буш, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, Ю.Г. Гончаров, Д.С. Серёгин</i>	<i>49</i>
Томографическое восстановление скорости звука, плотности среды и поглощения	
<i>Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева, А.С. Шуруп</i>	<i>52</i>

Исследования фторуглеродных соединений методами МРТ

Н.В. Анисимов¹, М.В. Гуляев¹, Л.Л. Гервиц², Д.В. Волков¹,
О.С. Павлова¹, Ю.А. Пирогов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
²Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН
anisimovnv@mail.ru

Фторуглеродные соединения (ФУС) широко используются в медицине в качестве лекарств, газотранспортных препаратов (кровезаменителей), ткань-селективных маркеров и контрастных агентов для флуоресцентного анализа и магнитно-резонансной томографии (МРТ). Обычно ФУС получают замещением водородных атомов на атомы фтора, поэтому представляет интерес их исследования *in vivo* методами локальной спектроскопии ЯМР и МРТ. В этом случае можно выявить локализацию введенного препарата, отследить его молекулярную трансформацию и динамику выведения из организма.

Поскольку ларморова частота основного изотопа фтора ¹⁹F лишь на 6% меньше, чем протона ¹H, то регистрация ФУС методом МРТ может производиться и на типовых томографах, ориентированных на регистрацию сигналов ЯМР от протонов, если возможна перестройка датчика и основных элементов приемо-передающего тракта томографа на более низкую частоту. Естественное содержание изотопа ¹⁹F составляет 100%, поэтому чувствительность метода определяется лишь концентрацией атомов фтора в сканируемом объеме. Причем в отличие от протонной МРТ на ¹⁹F МРТ изображениях отсутствует фон от нормальных тканей, поскольку содержание фтора в живых тканях очень мало. По этой же причине не требуются дополнительные сканирования, нацеленные на дифференциацию тканей по временам релаксации и другим физическим параметрам. Оптимизацию параметров сканирования достаточно провести лишь для конкретного ФУС, причем *in vitro*.

Как правило, ФУС нетоксичны, но в отличие от контрастных агентов, применимых в ¹H МРТ, долго (от нескольких суток и более) выводятся из организма. Кроме того, некоторые ФУС гидрофобны и липофобны, что обуславливает определенную специфичность при их использовании в качестве бимодальных агентов - применимых как для ¹⁹F МРТ, так и ¹H МРТ.

Нами проводились исследования ряда ФУС - препарата Перфторан®, который хорошо известен в качестве лекарственного средства и газотранспортного компонента (кровезаменителя), а также других препаратов, которые могут быть востребованы в качестве бимодальных ткань-селективных агентов для визуализации зон поражения при опухоли, воспалении и др. Изучались также возможности визуализации желудочно-кишечного тракта и легких.

Мы проводили исследования ФУС на МР томографах разного класса – медицинском среднепольном (0.5 Тл) и исследовательском сильнопольном (7 Тл). На первом из них предполагалось отработать технические аспекты исследований – подобрать аппаратные средства, измерить времена релаксации *in vitro*, оптимизировать параметры сканирования. На этом же томографе предполагалось провести эксперименты на животных, а, по возможности, и на человеке.

На втором томографе планировалось провести релаксационные измерения, отработать методику *in vivo* экспериментов с использованием малых лабораторных животных (мышей и крыс), включая моделирование патологий. В этих экспериментах следовало апробировать большое количество ФУС, включая новые, специально синтезированные бимодальные агенты.

Параллельно разрабатывалось программное обеспечение, позволяющее рассчитать оптимальные параметры МРТ сканирования для конкретного ФУС препарата, исходя из информации о полученном от него спектре ЯМР высокого разрешения. Проблема в том, что в отличие от ^1H МРТ, где регистрируется сигнал лишь от двух основных спектральных компонентов (воды и жира), разделенных небольшим спектральным интервалом -3.5 м.д., в ^{19}F МРТ число спектральных компонентов может быть велико, а их диапазон весьма широк – сотни м.д. Недостаточный учет этого фактора приводит не только к потере сигнала, но и искажениям на МРТ изображениях, значительно снижающим их информативность.

Выбранная стратегия оказалась весьма успешной. Фактически при планировании исследований на одном из томографов учитывался опыт, наработанный на другом.

Весомые результаты были получены на медицинском томографе – разработаны датчики для регистрации сигналов ^{19}F МРТ. С их использованием проведены *in vivo* эксперименты с внутривенным введением препарата Перфторан® в тело крысы и регистрацией сигналов от него. При этом выявлена динамика его выведения. Наконец, методом ^{19}F МРТ были проведены *in vivo* исследования желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) человека с использованием капсул, заполненных ФУС.

Были выявлены значительные резервы повышения чувствительности МРТ оборудования за счет использования беспроводных датчиков сигналов ЯМР. Проведена проверка адекватности программного обеспечения, разработанного для расчета оптимальных параметров МРТ сканирования.

Эта проверка была проведена и на исследовательском томографе, что упростило подбор оптимальных параметров МРТ-сканирования. Хорошие результаты там были получены и для беспроводных катушек.

На 7-Тл томографе были модифицированы датчики, что позволило регистрировать не только ^1H , но и ^{19}F МРТ, и проведены основные исследования ФУС, в частности, релаксационные измерения. Они выявили высокую эффективность контрастных агентов, полученных путем синтеза ФУС с хелатами гадолиния, которые обычно применяют в ^1H МРТ. Эффекты были продемонстрированы в экспериментах с животными.

Хорошие результаты были получены и при использовании ФУС для визуализации ЖКТ животных, а также модельных (спровоцированных) патологий – воспалений, черепно-мозговых травм, опухолей мозга и онкологических образований.

Практиковались различные способы введения ФУС в организм - внутривенное, пероральное, внутрибрюшинное. Нетривиальным является результат, полученный при внутрибрюшинном введении препарата Перфторан® - накопление препарата обнаружилось не только в печени и селезенке, что было ранее хорошо известно, но и в тимусе (вилочковой железе). Весьма важным результатом на 7-Тл томографе является *in vivo* ^{19}F МРТ визуализация легких животного.

Таким образом, применение ФУС в МРТ диагностике является весьма перспективным. Проведение доклинических МРТ исследований с использованием томографов разного класса позволяет существенно повысить их эффективность.

Работа выполнена в ЦКП и УНУ «Биоспектротомография» и поддержана грантом РФФИ №17-02-00465 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jesu's Ruiz-Cabello et al. // NMR in Biomed. 2011. 24. P. 114.
2. Н. В. Анисимов и др. // Электромагн. волны и эл. системы. 2015. Т. 20(8). С. 6.

Сильное электрон-фононное взаимодействие в $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$: бифуркация во внешнем магнитном поле

К.Н. Болдырев

Институт спектроскопии Российской академии наук

kn.boldyrev@gmail.com

Бораты с общей формулой $RM_3(\text{VO}_3)_4$ ($R=\text{Y}$, La-Lu; $M=\text{Al}$, Ga, Fe, Cr, Sc) кристаллизуются в гексагональной сингонии и имеют тип структуры природного минерала хантита. Особенностью этой структуры является наличие изолированных винтовых цепочек октаэдров MO_6 , расположенных вдоль кристаллографической оси c . Отсутствие центра инверсии в структуре приводит к оптической нелинейности. В случае магнитных ионов M такая структура обуславливает квазиодномерные магнитные свойства соединения. Так, в ферроборатах ($M=\text{Fe}^{3+}$), присутствие двух взаимодействующих магнитных подсистем (редкоземельной и железа) обуславливает большое разнообразие их свойств. Всесторонние исследования этих соединений начались после того, как Л.Н. Безматерных и его сотрудникам в Институте физики им. Киренского СО РАН в Красноярске удалось получить большие монокристаллы хорошего качества. Все ферробораты антиферромагнитно упорядочиваются при температурах около 30 К, при этом тип магнитной структуры (легкоосная или легкоплоскостная) определяется одноионной анизотропией редкоземельного иона [1].

После того, как выяснилось, что ферробораты – мультиферроики [2], во всем мире интенсифицировались их исследования. Взаимодействия между различными подсистемами в мультиферроиках открывают возможности для создания новых приборов, основанных на взаимном контроле магнитных, электрических и деформационных состояний, поэтому интерес к таким соединениям велик. В ферроборатах наблюдались магнитодиэлектрические и магнитоупругие аномалии при спонтанных и индуцированных внешним магнитным полем фазовых переходах [3-4], спонтанная электрическая поляризация, подавляемая внешним полем, и гигантский магнитодиэлектрический эффект [5-6] и другие эффекты.

В этой связи исследования электрон-фононного, спин-фононного взаимодействий в мультиферроиках важно для понимания физики происходящих в них явлений [7]. Такие исследования проводятся, в том числе, спектроскопическими методами. Так, в работе [8] наблюдались особенности в терагерцовых спектрах граната $\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, которые были интерпретированы как следствие фонон-магнитного взаимодействия. В наших работах были исследованы спектроскопические проявления спин-фононного и электрон-фононного взаимодействий в ферроборатах европия [9], неодима, самария и празеодима [10].

Настоящая работа посвящена исследованию электрон-фононного взаимодействия в ферроборате празеодима. Ранее, впервые для мультиферроиков, нами обнаружено формирование связанного электрон-фононного возбуждения без приложения внешнего магнитного поля. Для этого были зарегистрированы спектры отражения кристалла и эллипсометрии в длинноволновой (терагерцовой) области спектра ($15\text{-}100\text{ см}^{-1}$). В $\text{PrFe}_3(\text{VO}_3)_4$ наблюдалось взаимодействие $4f$ возбуждения редкой земли и колебательной моды кристаллической решетки, имеющие одинаковую симметрию и близкие частоты ($\sim 50\text{ см}^{-1} = 1.5\text{ ТГц}$). Обнаружен ряд интересных эффектов – перекачка энергии от фононного состояния к электронному, благодаря чему в спектре отражения наблюдалось достаточно сильный пик, соответствующий квазиэлектронному переходу; инверсия ТО-ЛО расщепления; перенормировка частот, которая приводила к сильному смещению фононного возбуждения в низкочастотную, в квазиэлектронного – в

высокочастотную области спектра. Моделирование температурного поведения такой связанной моды с учетом двух взаимодействующих осцилляторов, выполнялось по формуле (1):

$$\omega^2 - \omega_0^2 + \frac{2\omega_0\omega_{12}(n_1 - n_2)|W|^2}{\omega^2 - \omega_{12}^2} = 0 \quad (1)$$

где ω_0 и ω_{12} – частоты невзаимодействующих фонона и электронного перехода, соответственно, n_1 и n_2 – заселенности верхнего и нижнего электронных уровней Pr^{3+} , W – константа электрон-фононного взаимодействия. Данное моделирование позволило получить значение константы электрон-фононного взаимодействия, которая имела рекордную величину для подобных соединений $W = 14.8 \text{ см}^{-1}$ ([11], см. рис. 1).

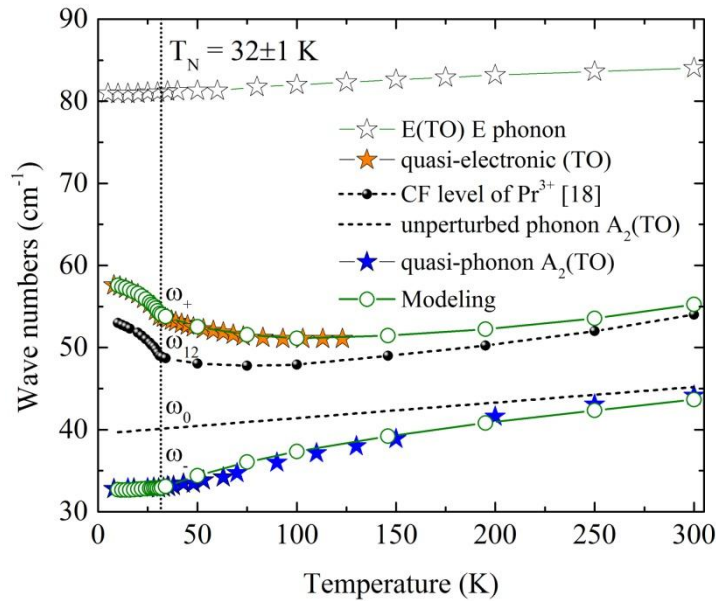


Рис. 1. Моделирование взаимодействия электронного уровня Pr^{3+} с фононом A_2 в $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Экспериментальные данные показаны звездочками, результат моделирования – кружками.

В настоящей работе исследовалось поведение связанной электрон-фононной моды при помещении кристалла во внешнее магнитное поле, направленное вдоль кристаллографической оси c . Регистрировались спектры отражения монокристалла $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$, как в парамагнитной, так и в магнитоупорядоченных фазах (включая спин-фlop фазу), в сильных полях вплоть до 30 Т. Обнаружено, что при $T < T_N$ и $W \neq 0$ в сколь угодно малом поле возникает щель в спектре квазиэлектронных возбуждений (бифуркация, см. рис. 2). Проводилось моделирование на основе теории связанных электрон-фононных мод, с учетом уже трех взаимодействующих осцилляторов:

$$\left(\omega^2 - \omega_{\text{ph}}^2 \right) - 2\omega_{\text{ph}} |W|^2 \left(\frac{\omega_{\text{el},1}(n_{01} - n_1)}{\omega^2 - \omega_{\text{el},1}^2} + \frac{\omega_{\text{el},2}(n_{02} - n_2)}{\omega^2 - \omega_{\text{el},2}^2} \right) = 0 \quad (2)$$

где ω_{ph} , $\omega_{\text{el},1}$ и $\omega_{\text{el},2}$ – частоты невзаимодействующих фонона и расщепленного в магнитном поле электронного уровня, n_{01} , n_1 , n_{02} и n_2 – заселенности нижнего и верхних расщепленных компонент электронных уровней (см. [12]), W – константа электрон-фононного взаимодействия. Моделирование объясняет явление бифуркации в двух точках ($\mathbf{B}_{\text{ext}}=0+$ и $\mathbf{B}_{\text{ext}}=\mathbf{B}_{\text{SF}}$) и полевое поведение спектра во всем интервале полей (0 – 30 Т). При этом величина электрон-фононного взаимодействия остается неизменной.

Кроме того, исследование в полях до 30 Т убедительно показало, что высокая интенсивность в спектре отражения квазиэлектронного уровня связана со смешиванием фононной и электронной волновых функций, а также позволило экспериментально установить значение недиагональной компоненты g-тензора для иона Pr^{3+} .

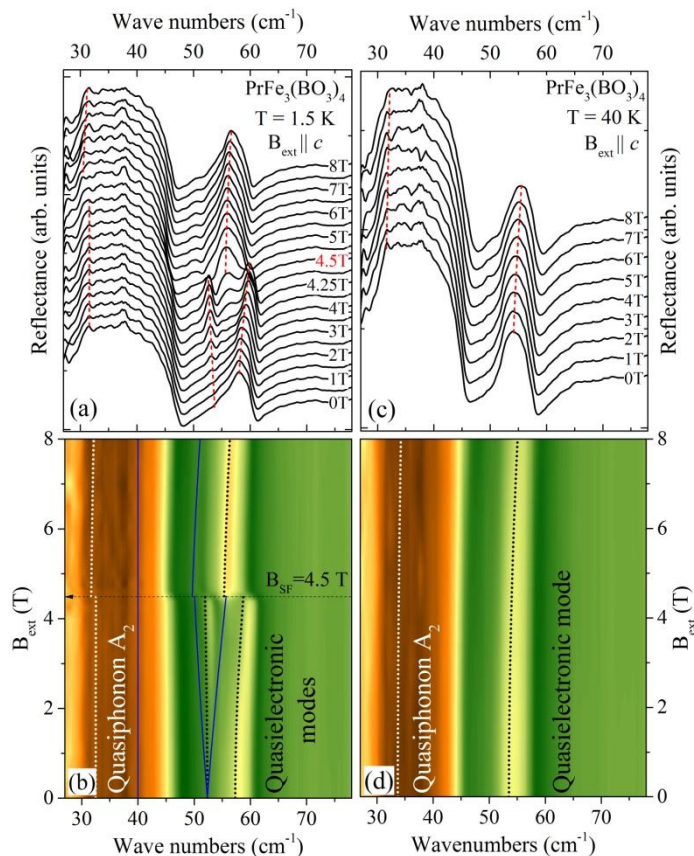


Рис. 2. Спектры отражения во внешнем магнитном поле до 8Т и их цветные карты в магнитоупорядоченной фазе (а, б) и в парамагнитной фазе (с, d). Штриховыми линиями показан результат моделирования с учетом взаимодействия ($W=14.8$), сплошной синей – в отсутствие взаимодействия ($W=0$).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-12-01033 и гранта Президента РФ для молодых кандидатов МК-3577.2017.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.N. Popova et al. // J. Magn. Magn. Materials. 2006. V. 300 P. e440.
2. А.К. Звездин и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005 Т. 81. С. 335; 2006. Т. 83 С. 600.
3. F. Yen et al. // Phys. Rev.B. 2006. V. 73. P. 054435.
4. U. Adem et al. // Phys. Rev.B. 2010. V. 82. P. 064406.
5. R. Chaudhury et al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 104424.
6. А.А. Мухин и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93. С. 305.
7. S.W. Cheong, M. Mostovoy // Nature Materials. 2007. V. 6. P. 13.
8. T.D. Kang et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 014414.
9. K.N. Boldyrev et al. // Physics Letters A. 2012. V. 376. P. 2562.
10. M.N. Popova, K.N. Boldyrev et al. // J. Magn. Magn. Materials. 2015. V. 383. P. 250.
11. K.N. Boldyrev et al. // Phys. Rev. B Rapid Comm. 2014. V. 90. P. 121101(R).
12. K.N. Boldyrev et al. // Phys. Rev. Lett. 2017. Accepted.

Спектроскопия высокого разрешения монокристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$ во внешнем магнитном поле

К.Н. Болдырев, М.Н. Попова

Институт спектроскопии РАН

kn.boldyrev@gmail.com

Спектры кристаллов LiYF_4 , легированных редкоземельными ионами, демонстрируют исключительно узкие линии, что дает возможность наблюдать очень тонкие эффекты. В частности, для кристаллов $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$ ранее были обнаружены и исследованы сверхтонкая структура (СТС) линий за счет взаимодействия между $4f$ электронами иона Ho^{3+} и ядерными моментами ядра гольмия [1-3] и изотопические эффекты [4]. Спектры кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Ho}$ во внешнем магнитном поле, по нашим сведениям, еще не изучались. В этой работе исследован спектр монокристалла, обогащенного изотопом лития ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}_{0.1}{}^6\text{Li}_{0.9}\text{YF}_4:\text{Ho}$ (0.1 ат.%) в постоянных магнитных полях $\mathbf{H}\parallel c$ ($H = 0.53$ и 0.87 Т), в неполяризованном свете, распространяющемся вдоль оси c тетрагонального кристалла LiYF_4 (α поляризация).

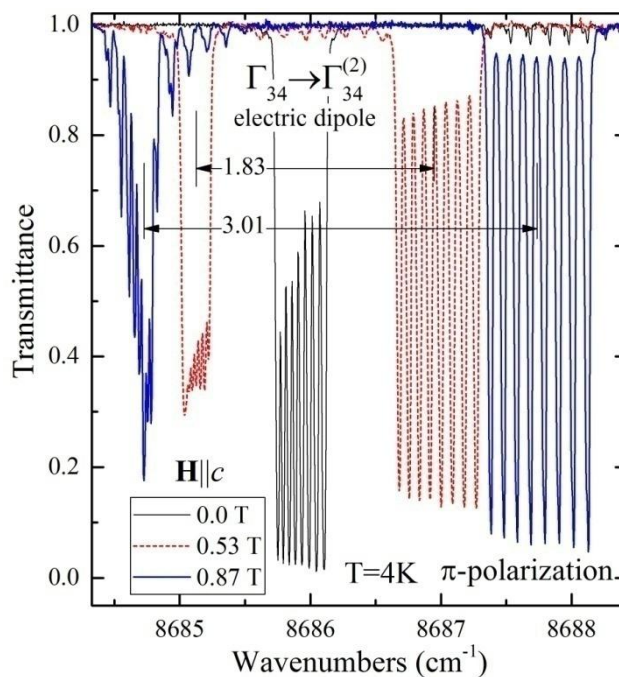


Рисунок 1. Спектры в области перехода $\Gamma_{34}({}^5I_8) \rightarrow \Gamma_{34}^{(2)}({}^5I_6)$ в $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ при 4 К в нулевом магнитном поле (черная сплошная линия), в магнитных полях $\mathbf{H}\parallel c$, $H = 0.53$ Т (красная пунктирная линия) и $H = 0.87$ Т (синяя сплошная линия).

На рисунке 1 показана спектральная линия, соответствующая разрешенному в электродипольном приближении оптическому переходу $\Gamma_{34}({}^5I_8) \rightarrow \Gamma_{34}^{(2)}({}^5I_6)$ в ионе Ho^{3+} . Ясно наблюдается дополнительная структура в сверхтонких компонентах, что связано с изотопическим беспорядком в подрешетке лития [4]. Каждая из восьми сверхтонких компонент двукратно вырождена в нулевом магнитном поле [1,2]. Магнитное поле расщепляет состояние Γ_{34} , что, в свою очередь, вызывает расщепление спектральной линии. Интересно отметить, что интенсивности низкочастотных сверхтонких компонент выше, чем высокочастотных, в то время как интервалы уменьшаются при понижении частоты. Причина этого заключается в том, что низкочастотная компонента расщепленного в магнитном поле уровня $\Gamma_{34}({}^5I_6)$

сближается с ниже лежащими синглетными уровнями Γ_2 и Γ_1 , что усиливает смешивание волновых функций. Переход заимствует свою интенсивность из близкорасположенных переходов, тем больше, чем ближе заданный сверхтонкий подуровень уровня $\Gamma_{34} (^5I_6)$ к уровням $\Gamma_2, \Gamma_1 (^5I_6)$. В свою очередь, запрещенные в α поляризации переходы $\Gamma_2 (^5I_8) \rightarrow \Gamma_2, \Gamma_1 (^5I_6)$ возгораются в магнитном поле из-за усиления смешивания волновых функций начального уровня перехода $\Gamma_2 (^5I_8)$, отстоящего от основного уровня Γ_{34} всего на 6.8 см^{-1} при $H = 0$, и верхней компоненты расщепленного в магнитном поле основного уровня.

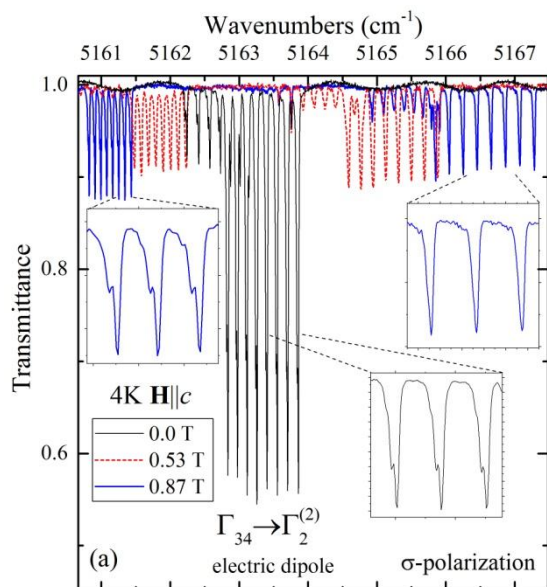


Рисунок 2. Спектры в области перехода $\Gamma_{34} (^5I_8) \rightarrow \Gamma_2^{(2)} (^5I_7)$ в $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ при 4 К в нулевом магнитном поле (черная сплошная линия), в магнитных полях $\mathbf{H} \parallel c$, $H = 0.53 \text{ Т}$ (красная пунктирная линия) и $H = 0.87 \text{ Т}$ (синяя сплошная линия). На вставке представлены увеличенные фрагменты спектра.

Взаимодействие между штарковскими уровнями, которое усиливается в магнитном поле, проявляется также в неравенстве интервалов СТС в высокочастотной и низкочастотной компонентах расщепленной в магнитном поле спектральной линии (см. Рис. 1 и 2), а также в появлении и/или росте интенсивностей запрещенных линий с $\Delta m = \pm 1$ (где m – проекция ядерного спина) [5]. Кроме того, наблюдалась разница в сверхтонких структурах расщепленных компонент, что связано с различным значением g -фактора для изотопически однородного и неоднородного окружения вследствие изменения кристаллического поля. Благодаря этим данным удалось найти разницу в магнитных g -факторах, когда гольмий окружен только ^6Li ($g^{(0)}$), и когда один из ^6Li заменен на ^7Li ($g^{(1)}$): $g^{(1)} - g^{(0)} = 0.01 \pm 0.005$ [5].

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов МК-3577.2017.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.I. Agladze, M.N. Popova // Solid State Comm. 1985. V. 55. P. 1097.
2. Н.И. Агладзе, Е.А. Виноградов, М.Н. Попова // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. С. 1210.
3. M.N. Popova, N.I. Agladze // Molecular physics. 2004. V. 102. P. 1377.
4. N.I. Agladze, M.N. Popova et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 477.
5. K.N. Boldyrev, M.N. Popova // Optical Materials. 2017. V. 63. P. 101.

Визуализация желудочно-кишечного тракта лабораторных животных методом ^{19}F -МРТ

Д.В. Волков, М.В. Гуляев, Д.Н. Силачев, Л.Л. Гервиц, Н.В. Анисимов, Ю.А. Пирогов
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
mdanf1@gmail.com

На сегодняшний день возможность визуализировать органы желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) является ключевой в комплексном исследовании его физиологического состояния, как единой системы. Широко распространенный метод протонной магнитно-резонансной томографии (^1H -МРТ) не совсем подходит для решения этой задачи, поскольку сильный фоновый ^1H сигнал ЯМР, создаваемый окружающими органами внутрибрюшинного пространства, затрудняет дифференциацию ЖКТ на ^1H МРТ-изображениях.

Для решения данной проблемы предлагается, например, применять фирменные контрастные агенты на основе хелатов гадолиния (Магневист®, Гадовист® и др.). Их действие основано на уменьшении времен релаксации ядер водорода, что приводит к улучшению дифференциации тканей на T1-взвешенном МРТ-изображении. Однако, на практике, применение контрастных агентов не всегда позволяет добиться желаемого результата [1].

В последнее время довольно много работ в области МРТ посвящены изучению возможностей использования мультядерной визуализации, в частности, на ядрах фтора- 19 . Эти ядра, как и ядра водорода, имеют благоприятные для использования в МРТ свойства: высокое естественное содержание (^1H : 99,98%, ^{19}F : 100%), большое гиромагнитное отношение (42,57 и 40,07 МГц/Тл соответственно) и спин $I = 1/2$.

В живом организме ядер фтора- 19 практически нет, поэтому, если ввести в организм фторсодержащие соединения, то методом ^{19}F -МРТ можно с высокой точностью установить их локализацию, а также проследить за динамикой их продвижения. Для этого в качестве визуализируемых веществ используются перфторуглероды (ПФУ). Данные вещества являются химически и биологически инертными, а в неразбавленном виде дают достаточно сильный ^{19}F сигнал ЯМР [2].

В данной работе описывается применение метода ^{19}F -МРТ для визуализации ЖКТ лабораторных животных. Из числа фторуглеродных соединений были выбраны препарат Перфторан® и его основной фторсодержащий компонент перфтордекалин (ПФД) [3]. Отметим, что ПФУ в чистом виде (в данном случае ПФД) гидро- и олеофобны, то есть не способны смешиваться с биологическими жидкостями, поэтому их можно использовать только для визуализации ЖКТ. В свою очередь препарат Перфторан® является фторуглеродной эмульсионной системой (ФУЭС) с размером частиц ≈ 100 нм. Такие частицы можно использовать в качестве биоконтейнеров по переноске различного рода препаратов, в частности, лекарственных. Поэтому с точки зрения медицинского применения использование препарата Перфторан® в данной работе представляется более перспективным.

В качестве объектов исследования использовались взрослые беспородные крысы, массой 300-350 г. ПФУ вводились перорально через специальный катетер. В процессе всего МРТ исследования отслеживалось общее состояние здоровья животных: поведенческие факторы, аппетит, цвет кожных покровов, состояние слизистых оболочек, чистота, отсутствие видимых признаков заболеваний.

МРТ эксперименты проводились на 7Тл МР-томографе Bruker BioSpec 70/30 USR. Для получения спектров ЯМР и МРТ-изображений использовалась радиочастотная катушка, которая способна работать на ядрах водорода и фтора- 19 .

^{19}F спектры ЯМР ПФД и препарата Перфторан® довольно широкие (порядка 120 ppm) и состоят из нескольких групп пиков. Поэтому, с целью предотвращения артефактов хим. сдвига, для получения ^{19}F МРТ-изображений препарата Перфторан® и ПФД использовалась объемно-сканирующая (3D) импульсная последовательность (ИП) на основе спинового эха (SE) с большой полосой пропускания [4]. Основные параметры ИП 3D-SE: TR=500 мс, TE=5.9 мс, область сканирования 15 см x 15 см x 5 см, матрица сканирования 48 x 48 x 16, BW=62000 Гц, RARE-фактор=8, толщина среза – 3 мм, частота возбуждения соответствовала ядрам фтор-19, образующим пик в области -127-128 ppm (нормировка выполнена по хим. сдвигу трифторуксусной кислоты $\delta = -76.55$ ppm), число накоплений варьировалось в зависимости от введенного количества вещества.

Для ^{19}F МРТ-изображений, полученных в коронарной проекции, получали опорные ^1H МРТ-изображения всего тела крысы. В качестве ИП использовалась методика SE со следующими параметрами: TR = 500 мс, TE = 8,5 мс, область сканирования: 15 см x 15 см x 2,5 см, матрица сканирования: 200 x 200 x 8, толщина среза: 3 мм, RARE-фактор=8, BW=62000 Гц. Полученные ^1H и ^{19}F МРТ-изображения совмещали путем их попиксельного сложения в программе ImageJ [5].

В отличие от внутривенного введения, при котором максимальное количество введенного вещества составляет не более 20% от общего объема крови, при пероральном введении определенных ограничений на количество вводимого препарата не существует. В связи с этим, важно было определить оптимальный объем веществ, при котором ^{19}F сигнал ЯМР оказывается достаточным для визуализации ЖКТ, причем акцент делался на получение качественных изображений его отделов.

В рамках данного эксперимента крысам перорально вводили различное количество ПФД и препарата Перфторан®. Как показал анализ изображений, для визуализации различных отделов ЖКТ с помощью ПФД достаточно вводить 2 мл вещества, а для препарата Перфторан® – 5 мл. Причем, как видно из рис. 1, особенно хорошо визуализируется желудок (рис. 1А) и двенадцатиперстная кишка (рис. 1В). Аналогичные результаты наблюдаются и при использовании препарата Перфторан®, однако, так как количество вводимого вещества при этом в 2.5 раза больше, то для точного соотнесения его ^{19}F МРТ-изображений с анатомическими структурами следует анализировать и другие проекции.

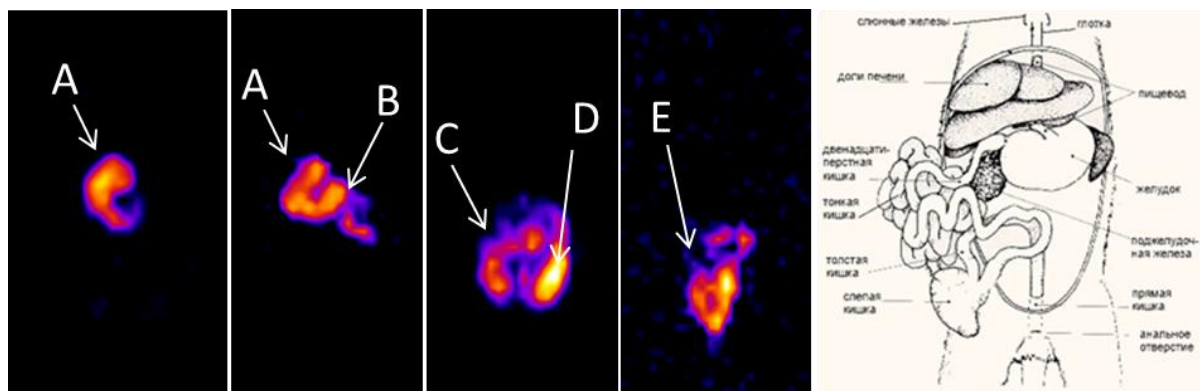


Рис. 1. ^{19}F МРТ-изображения органов ЖКТ крысы, полученные в разные моменты времени после однократного введения 2 мл ПФД. Стрелками отмечены: А: желудок; В: двенадцатиперстная кишка; С: тонкая (тощая) кишка; D: толстая кишка; Е: прямая кишка. Справа – анатомический рисунок внутренних отделов крысы.

С целью получения ^{19}F МРТ-изображений ЖКТ, как единой системы, были проведены дополнительные эксперименты с использованием ПФД. Для этого, можно,

либо увеличить объем вещества для введения (однократное введение), либо последовательно вводить препарат через определенные промежутки времени (фракционированное введение).

Для сопоставления указанных способов введения одной группе крыс перорально с интервалом в 1 час вводили по 2 мл ПФД. После каждого введения получали ^{19}F МРТ-изображения. ^{19}F МРТ-изображения, полученные после второго введения, сравнивали с изображениями, полученными после однократного введения 4 мл ПФД – рис. 2.

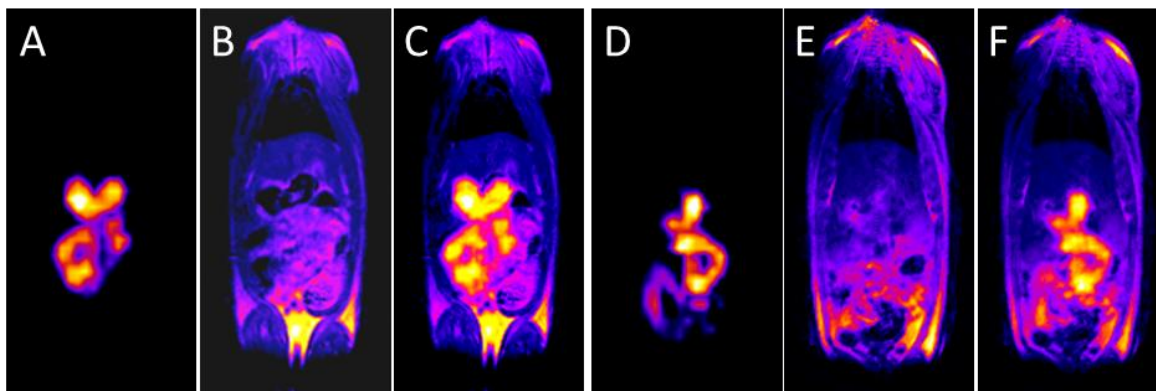


Рис. 2. ^{19}F МРТ-изображения (А,Д), ^1H МРТ-изображения (В,Е) и совмещенные $^1\text{H}+^{19}\text{F}$ МРТ-изображения (С,Ф) всего тела крыс, полученные после однократного введения 4 мл ПФД (А-С) и двукратного последовательного введения (D-F) 2 мл ПФД с интервалом в 1 час.

По нашим данным, при одинаковом суммарном количестве введенного вещества методика фракционированного введения позволяет визуализировать больший объем ЖКТ. Скорее всего, это связано с тем, что при фракционированном введении первые фракции за время между введениями продвигаются дальше по пищеварительной системе, чем при однократном введении препарата, в результате чего происходит заполнение большего числа отделов ЖКТ.

Таким образом, в данной работе показано, что фторуглеродные соединения (в частности ПФД и препарат Перфторан®) можно успешно применять для визуализации ЖКТ методом ^{19}F МРТ. С целью визуализации отдельных органов ЖКТ предпочтительнее использовать методику однократного введения малых количеств фторуглеродных соединений, в частности, для этого достаточно 2 мл ПФД или 5 мл препарата Перфторан®. Фракционированное введение позволяет исследовать ЖКТ, как единую систему, при компромиссных объемах вводимых веществ.

Отметим, что пагубного воздействия вводимых веществ на лабораторных животных отмечено не было. Есть основания полагать, что подобные исследования могут быть в дальнейшем перенесены в клиническую практику.

Работа выполнена в ЦКП и УНУ «Биоспектротомография» при поддержке гранта Минобрнауки РФ №14.604.21.0060 (RFMEFI60414X0060).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Thornton, M.M. Morrin, J. Yee // Radiograph. 2010. V. 30. No. 1. P. 201-218.
2. C. Jacoby et al. // NMR Biomed. 2014. V. 27. No 3. P. 261-71.
3. С.И. Воробьев «Перфторан - плазмозаменитель с газотранспортной функцией» ОНТИ ПНЦ РАН Пущино, 1996.
4. Д.В. Волков // Технологии живых систем. 2016. №7. С. 41-47.
<https://imagej.nih.gov/ij/>

Влияние состава на ФМР-характеристики $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

С.А. Вызулин¹, В.Ю. Бузько², Д.А. Каликинцева¹, Е.Л. Мирошниченко¹

¹Краснодарское высшее военное училище имени генерала армии С.М. Штеменко

²Кубанский государственный университет

delson17@ymail.com

Никель-цинковые ферриты $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ являются одними из наиболее распространенных материалов, применяемых для создания радиопоглощающих покрытий. Этому способствует достаточно сильные магнитные свойства, а также возможность снижения стоимости радиопоглощающих материалов по сравнению с никелевым ферритом, за счет замещения в структуре феррита ионов никеля ионами цинка. Несмотря на большое количество исследований никель-цинковых ферритов, до сих пор остается актуальной задача определения состава с максимальными радиопоглощающими свойствами. Большинство исследований указывают на то, что мольная доля никеля должна быть выше (либо равна), чем доля цинка, для наблюдения выраженных магнитных и радиопоглощающих свойств [1 – 3].

Известно, что цинковый феррит $ZnFe_2O_4$, имеющий кристаллическую структуру нормальной шпинели, получаемый методами керамической технологии не обладает ферромагнитными свойствами [4]. Однако в случаях, когда при синтезе образующиеся наноразмерные частицы цинкового феррита нагреваются до высоких температур и быстро охлаждаются, возможно формирование структуры обращенной шпинели [5], что способствует появлению выраженных ферромагнитных свойств [6 – 8].

Для формирования феррита с обращенной структурой шпинели подходят способы синтеза, при которых происходит самовозгорание реакционной смеси благодаря добавлению топливного реагента, например, мочевины, аминокислотной или уксусной кислоты. В момент реакции температура быстро повышается, приблизительно, до 1000 °С, и быстро снижается в течение нескольких секунд.

Цель работы – исследование влияния состава на ФМР-характеристики никель-цинкового феррита, полученного пирохимическим нитрат-мочевинным способом.

Синтезирована серия образцов никель-цинковых ферритов общей формулой $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (где $x = 0 – 1$ с шагом 0,05) пирохимическим нитрат-мочевинным способом. Использованы реактивы: нитраты цинка, никеля, железа – $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – и мочевина – $(NH_2)_2CO$. Исходные вещества перемешивались и подогревались с постепенным увеличением температуры. При температуре свыше 300 °С происходило возгорание смеси и образование феррита. Далее, образцы прокаливались при температуре 500 °С и перетирались.

Образцы синтезированных ферритов исследовались по методу лазерного светорассеяния (рис. 1).

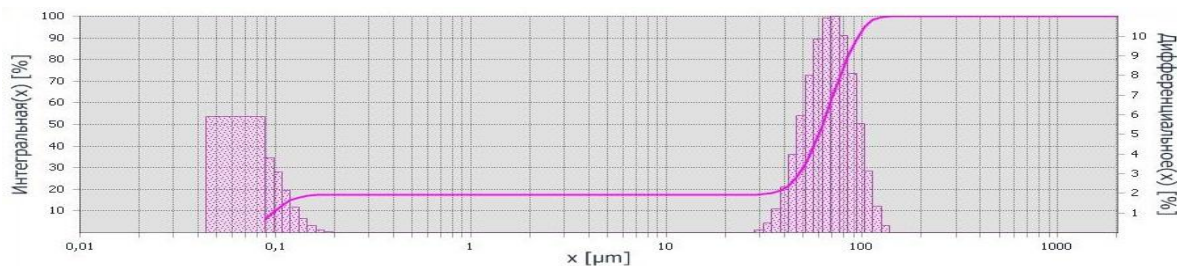


Рис. 1. Диаграмма распределения размеров частиц образца состава $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$, полученная методом лазерного светорассеяния

Определено, что синтезированные порошки состоят из гранул средним размером 50 – 100 мкм. Гранулы образованы частицами, размеры которых меньше 100 нм.

Методом ФМР на ЭПР-спектрометре на частоте 9,1 ГГц исследованы радиопоглощающие характеристики образцов полученных никель-цинковых ферритов. Результаты показали зависимость параметров спектров ФМР от состава никель-цинкового феррита (рис. 2).

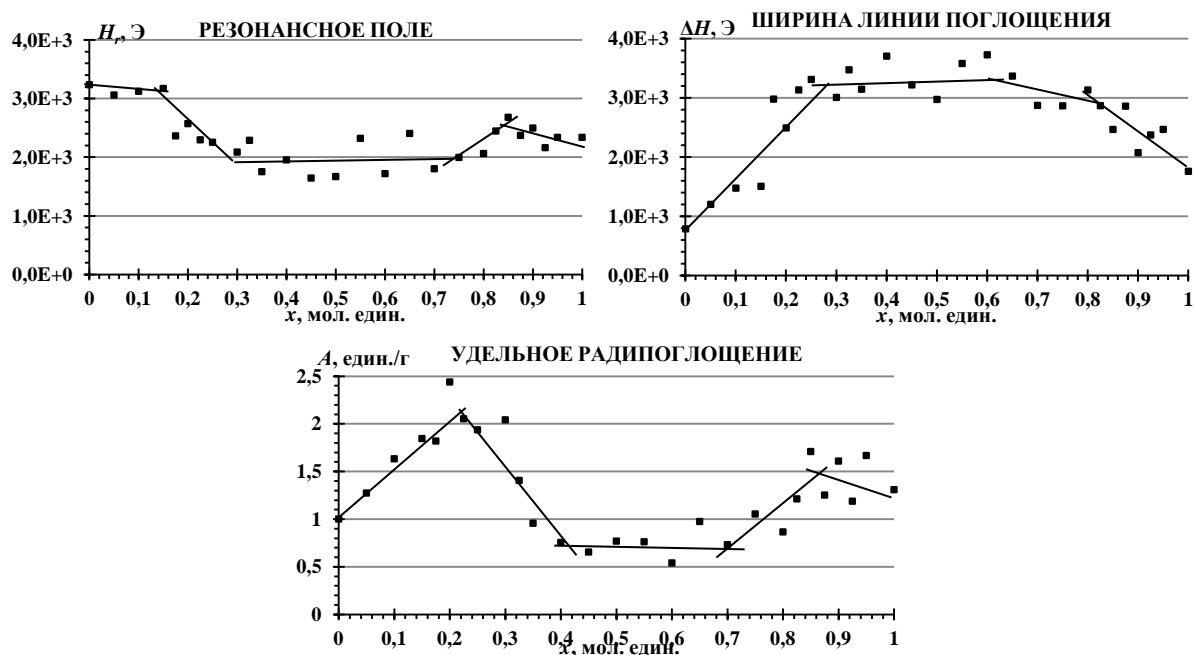


Рис. 2. Параметры спектров ФМР $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$

Составы с мольной долей никеля $x = 0 - 0,15$ имели резонанс при величине поля $H_r = 3000 - 3300$ Э. При большем содержании никеля резонансное поле снижается до 1700 - 2500 Э, и немного возрастает при $x > 0,85$.

Состав никель-цинкового феррита также влияет на ширину линии поглощения. Никелевый и цинковый феррит имеют минимальную ширину линии поглощения. При замещении одного из металлов другим, происходит значительное уширение линии поглощения.

Величина удельного радиопоглощения была определена как интегральная интенсивность линии поглощения, и вычислялась по следующей формуле:

$$A = \frac{\int_{H_1}^{H_2} N(H)dH}{m} \quad (1)$$

H_1 и H_2 – максимальные и минимальные значения величины поля в резонаторе, m – масса образца, $N(H)$ – интенсивность линии поглощения, вычисленная по формуле:

$$N(H) = \int I(H)dH \quad (2)$$

$I(H)$ – первая производная линии поглощения, фиксируемая ЭПР-спектрометром.

Определено, что удельное радиопоглощение для цинкового феррита с небольшим замещением никелем (мольная доля никеля $x = 0,15 - 0,30$) выше, чем для никелевого феррита с небольшим замещением цинка. Данные результаты показывают возможность получения пирохимическим нитрат-мочевинным способом замещенных цинковых

ферритов с кристаллической структурой обращенной шпинели. При постепенном увеличении коэффициента замещения цинка никелем в феррите с обращенной шпинелью, происходит существенное увеличение удельного радиопоглощения, и при определенной ($x > 0,30$) величине мольной доли никеля, радиопоглощение начинает снижаться.

Также были измерены спектры ФМР для образца с составом, отвечающим области с максимальным радиопоглощением ($\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$), при различных температурах: $T = 103 \text{ }^\circ\text{K}$, $293 \text{ }^\circ\text{K}$ и $473 \text{ }^\circ\text{K}$. Результаты представлены на рис. 3.

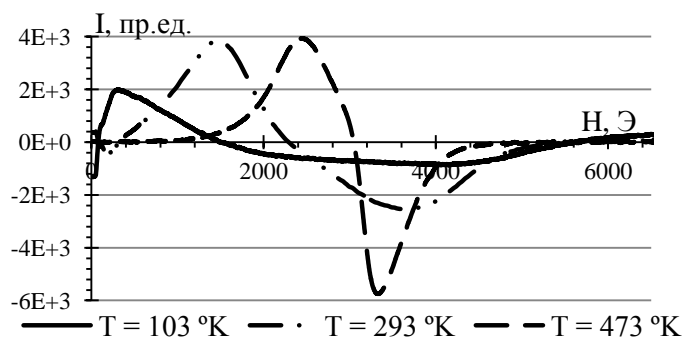


Рис. 3. Спектры ФМР $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при различных температурах

При низких температурах резонанс сдвигается в более низкие частоты, увеличивается ширина и уменьшается интенсивность первой производной сигнала. При высоких температурах происходит обратное: резонанс сдвигается в более высокие частоты, происходит сужение линии поглощения и увеличение интенсивности первой производной сигнала.

Результаты исследования влияния состава никель-цинкового феррита на ФМР-характеристики указывают на перспективность использования в качестве РПМ составов $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с небольшим содержанием никеля ($0,15 < x < 0,3$). Несмотря на меньшее количество ферромагнитных ионов по сравнению с замещенными никелевыми ферритами, данные составы обладают повышенным количеством нескомпенсированных магнитных моментов, на что указывает величина интегральной интенсивности линии поглощения. Состав с мольной долей никеля $x = 0,15 - 0,30$ проявляет лучшие радиопоглощающие характеристики на частотах 9,1-9,5 ГГц по сравнению с широко распространенным для создания РПМ ферритом эквивалентного состава $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [9 – 12].

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Slatineanu et al. // Materials Research Bulletin. 2011. No 46. P. 1455–1460.
2. M.S. Anwar et al. // Acta Materialia. 2014. No 71. P. 100–107.
3. M.A. Gabal et al. // Journal of Molecular Structure. 2014. No 1063. P. 269–273.
4. S. Huber et al. // Ceramics – Silikaty. 2013. Vol. 57. No 2. P. 162–166.
5. K. Tanaka et al. // J-I of Phys. and Chem. of Sol. 1988. Vol. 59. No. 9. P. 1611–1618.
6. S.P. Kharat et al. // AIP Conference Proceedings. 2016. 1731. P.130–135.
7. Peizhi Guo et al. // Langmuir. 2013. Vol. 29. P. 8997–9003.
8. P. Sivagurunathan et al. // Canad. Chem. Trans. 2016. Vol. 4. No 2. P. 244–254.
9. C.H. Peng et al. // Materials Science Forum. 2005. Vol. 480–481. P. 595–602.
10. U.R. Lima et al. // J-I of Magn-m and Magn. Mater. 2008. No 320. P. 1666–1670.
11. A.C.F.M. Costa et al. // J-I of Alloys and Compounds. 2009. No 483. P. 563–565.
12. A. Mischczyk // Anti-Corros. Meth. and Mat-ls. 2011. Vol. 58. No 1. P. 13–21.

Анализ температурной зависимости спектров люминесценции квантовых точек селенида кадмия в жидкокристаллических матрицах каприлата кадмия

М.Г. Георгиева¹, М.А. Михайлов¹, И.А. Васильева¹,
А.Н. Приходько¹, К.А. Магарян¹, К.Р. Каримуллин^{1,2,3}

¹Московский педагогический государственный университет Россия, 119992, Москва, ул. Малая
Пироговская, д. 29

²Институт спектроскопии Российской академии наук Россия, 142190, Москва, Троицк, ул. Физическая,
д. 5

³Казанский физико-технический институт имени Е.К. Завойского Россия, 420029, Казань, ул. Сибирский
тракт, д. 10/7

marinela-90@mail.ru

В настоящей работе предлагается теоретическая модель взаимодействия экситонных возбуждений с фононами и дефектными состояниями в кристаллах. Предложена система балансных уравнений на основе которой объяснен эффект перераспределения интенсивности в спектрах флуоресценции. Показано, что данная модель позволяет описать все основные экспериментальные факты по исследованию температурных зависимостей спектров поглощения и флуоресценции квантовых точек селенида кадмия (CdSe) в жидкокристаллических растворах каприлата кадмия (CdC₈) [1,2].

Поскольку в спектрах поглощения для образцов с квантовыми точками 2.3 нм наблюдаются два пика поглощения [1,2], то для описания квантовых состояний и переходов в исследуемой системе, мы используем схему, показанную на рис. 1.

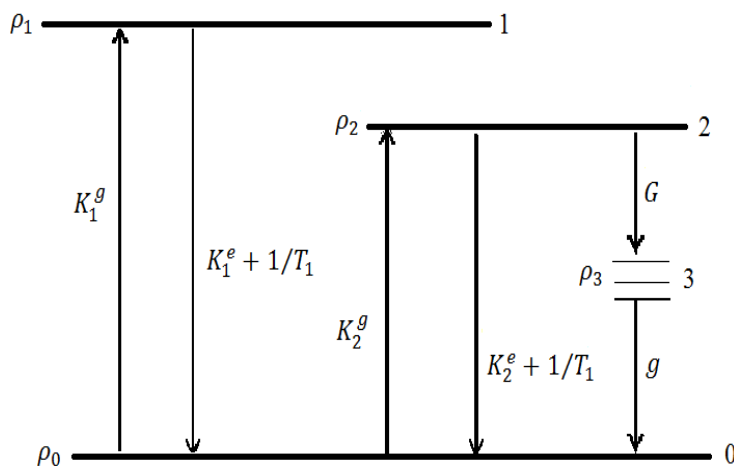


Рис. 1. Схема энергетических уровней и квантовых переходов для исследуемой системы.

На схеме рис. 1 через 0 обозначено основное состояние кристалла с населенностью ρ_0 . В отсутствии возбуждения $\rho_0=1$. Далее 1, 2 – два экситонных состояния с населенностями ρ_1 , ρ_2 , соответственно. Поглощение внешнего электромагнитного излучения идет из основного состояния 0 в экситонные состояния 1, 2 с коэффициентами поглощения (скоростями переходов) K_1^g , K_2^g . Данные переходы формируют широкую неоднородно уширенную полосу поглощения с двумя экситонными пиками.

Испускание электромагнитного излучения из состояний 1, 2 происходит за счет спонтанных переходов со скоростью T_1^{-1} , где T_1 - собственное время жизни экситонного состояния, и вынужденных переходов со скоростью K_1^e, K_2^e , соответственно. Данные переходы формируют полосу люминесценции с двумя пиками.

Такие полосы поглощения и люминесценции наблюдаются для образца с квантовыми точками размером 2.3 нм. Для образца с квантовыми точками размером 1.8 нм зарегистрирован один пик, отвечающий межзонной рекомбинации e-h пары в полосе люминесценции [1,2] при четырех экситонных пиках в полосе поглощения.

Из состояния 2 возможны также переходы в основное состояние через ряд промежуточных дефектных состояний. Такие переходы приводят к дополнительному распаду уровня 2 с суммарной скоростью G . Они формируют широкие интенсивные полосы в красной области спектра флуоресценции.

Система балансных уравнений для схемы рис. 1 записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}\dot{\rho}_0 &= -(K_1^g + K_2^g)\rho_0 + \left(K_1^e + \frac{1}{T_1}\right)\rho_1 + \left(K_2^e + \frac{1}{T_1}\right)\rho_2 + g\rho_3, \\ \dot{\rho}_1 &= K_1^g\rho_0 - \left(K_1^e + \frac{1}{T_1}\right)\rho_1, \\ \dot{\rho}_2 &= K_2^g\rho_0 - \left(K_2^e + \frac{1}{T_1}\right)\rho_2 - G\rho_2, \\ \dot{\rho}_3 &= G\rho_2 - g\rho_3.\end{aligned}\tag{1}$$

Если накачка осуществляется только в линию перехода $0 \leftrightarrow 1$, т.е. $K_2^g = 0$, то мы приходим к модели двухуровневого атома. Взаимодействие двухуровневого атома с внешним электромагнитным излучением может быть описано с помощью системы оптических уравнений Блоха [3,4]. От уравнений Блоха можно перейти к балансным уравнениям для населенностей состояний двухуровневого атома [4]. Система уравнений (1) является обобщением такой системы уравнений для случая наличия двух экситонных состояний. При этом аналогом бесфононной линии лоренцевской формы теории Блоха является неоднородно уширенный экситонный пик. Сравнение с двухуровневым атомом оправдано, поскольку для квантовых точек наблюдаются спектроскопические явления, характерные для двухуровневого атома [5-7]. В частности наблюдаются экситонные линии резонансного поглощения, имеющие лоренцевский контур [5].

Аналогичные результаты получаются для случая, когда накачка идет в линию $0 \rightarrow 2$ и $G=0$, т.е. отсутствуют дефектные промежуточные состояния. В случае, когда накачка осуществляется одновременно в две линии, в спектре поглощения проявляются два экситонных пика.

Таким образом, если $K_1^g = 0$ (или $K_2^g = 0$) и $K_1^e = K_1^e = K_1$, то мы переходим к модели двухуровневого атома. При этом полосы поглощения и люминесценции резонансны друг другу и имеют лоренцевскую форму. В нашем случае линии поглощения и люминесценции нерезонансны друг другу (стоксов сдвиг [8]). Это отражено в формулах верхними индексами g, e .

Моделирование функций $K^{e,g}$ лоренцианами, позволяет описать форму неоднородно уширенных полос поглощения и экситонных полос люминесценции. Введение в схему уровней исследуемой системы двух и более экситонных состояний позволяет на основе балансных уравнений и теории лоренцевской полосы экситонного возбуждения описать перераспределение интенсивности излучения в экситонных спектрах люминесценции при изменении температуры и размеров квантовых точек

исследуемого образца. Численный расчет полос люминесценции для квантовых точек CdSe размером 1.8 и 2.3 нм при двух различных температурах приведен на рис. 2.

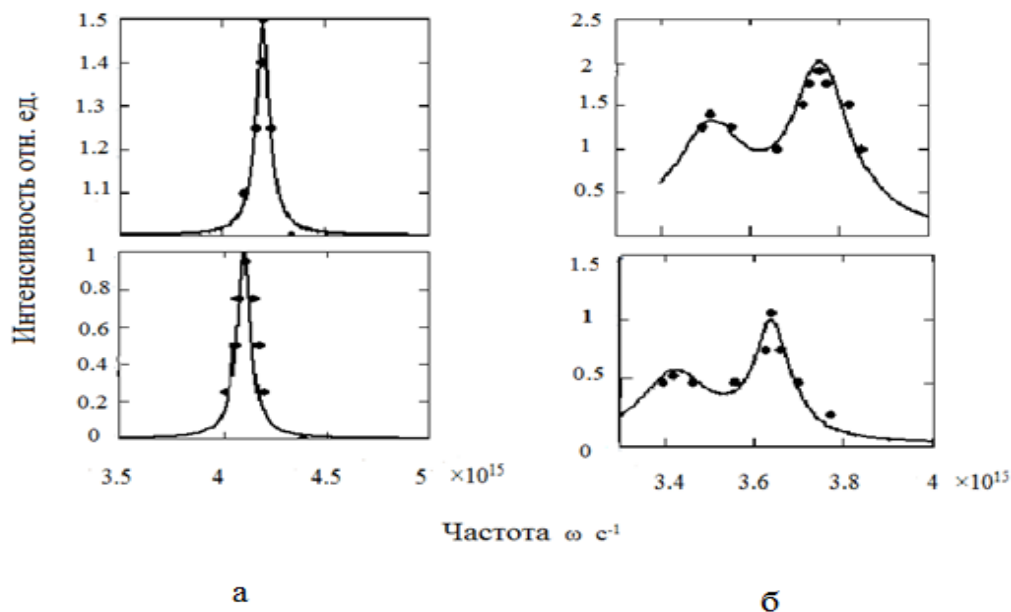


Рис. 2. Полосы люминесценции (сплошная кривая) и экспериментальные точки [1,2] для образца с квантовыми точками размером а) 1.8 нм при температуре 77.3 К (вверху) и 300 К (внизу), б) для образца с квантовыми точками 2.3 нм при 77.3 К (вверху) и 300 К (внизу).

Полуширина неоднородной линии люминесценции для образца с квантовыми точками размером 1.8 нм составила $0.5 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и $0.4 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ при температурах 77.3 и 300 К, соответственно. Полосы люминесценции для образца с квантовыми точками размером 2.3 нм при данных температурах представлены суммой двух лоренцианов с полуширинами $0.5 \div 1 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Фононы мы рассматриваем как совокупность независимых линейных осцилляторов. При этом для больших температур, $kT \gg \hbar\nu$, ширина фоновой зоны, линейно увеличивается с температурой. Переходы из экситонных состояний 1 и 2 (рис. 1) осуществляются в верхнюю область фоновой зоны. В соответствии с этим линия люминесценции смещается в красную сторону на величину $\Delta E_{ph} \propto k\Delta T$. Влияние на это смещение размеров исследуемого образца, дефектов кристаллической решетки нами учитывается введением параметра α , который в нашем приближении не зависит от температуры T . С учетом данных замечаний для энергии люминесценции получаем следующую температурную зависимость:

$$E = E_0 - \alpha kT, \quad (2)$$

где E_0 отвечает положению линии при некоторой фиксированной температуре T_0 (в нашем случае 70 К).

Расчет положения линий люминесценции по формуле (2) при соответствующих параметрах E_0 и α для образцов с квантовыми точками 1.8 и 2.6 нм показан на рис. 3. На этом же рисунке приведены экспериментальные данные.

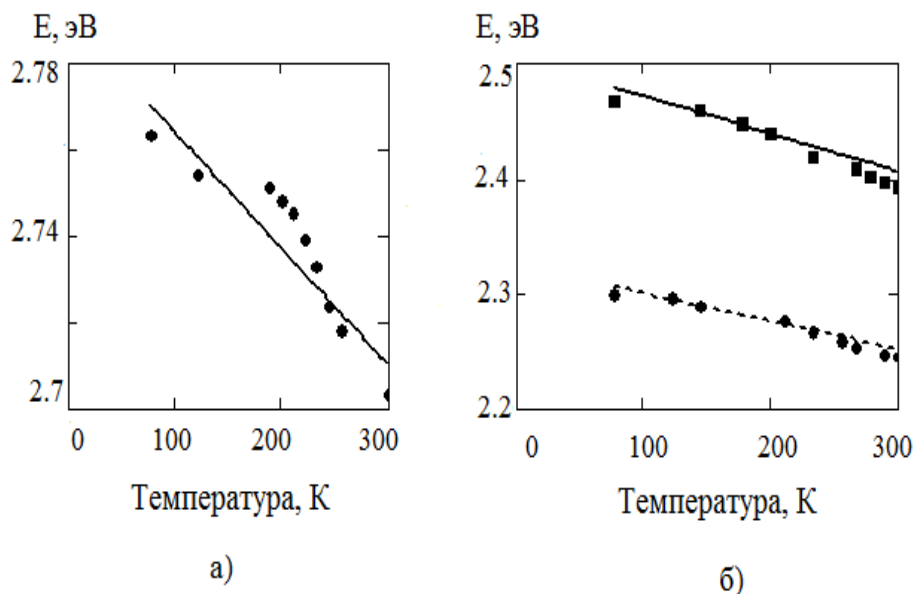


Рис. 3. Экспериментальные точки [1,2] и теоретические кривые температурной зависимости положения линии люминесценции: а) линия люминесценции для образца с квантовыми точками 1.8 нм ($\alpha = 3.13$, $E_0 = 2.79$ эВ), б) две линии люминесценции для образца с квантовыми точками 2.3 нм ($\alpha = 3.84$, $E_0 = 2.5$ эВ; $\alpha = 2.82$, $E_0 = 2.33$ эВ).

Работа выполнена в рамках гранта РФФ № 14-12-01415. К.Р. Каримуллин и К.А. Магарян благодарят за поддержку грант Президента РФ № МК-342.2017.2

ЛИТЕРАТУРА

1. К.А. Магарян и др. // Известия РАН: Серия физическая. 2014. Том 78. № 12. с. 1622–1627.
2. К.А. Magaryan et al. // Journal of Luminescence 2016. V. 169. P. 799-803.
3. Л. Аллен, Дж. Эберли «Оптический резонанс и двухуровневые атомы» М.: Мир, 1978.
4. И.С. Осадько «Селективная спектроскопия одиночных молекул» М.: Физматлит, 2000.
5. A. Hogele et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 217401.
6. M. Kroner et al. // Physica E. 2008. V. 40. P. 1994-1996.
7. A. Muller et al. // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 187402.
8. Г.И. Целиков и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Том 47. Вып. 5.

Локальная ^1H спектроскопия ЯМР в *in vivo* исследованиях лабораторных животных

М.В. Гуляев

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

mihon-epsilon@yandex.ru

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – метод регистрации переходов между энергетическими уровнями ядер, вызванных радиочастотным (РЧ) излучением. Сигналы в спектрах ЯМР могут давать только ядра атомов, обладающих ненулевым спиновым числом. Основными характеристиками спектров ЯМР являются: химический сдвиг, мультиплетность, константа спин-спинового взаимодействия, уширения спектральных линий [1].

Спектральное смещение пика ядра (магнитно-эквивалентных ядер, относящихся к определенному фрагменту молекулы), относительно пика стандарта называется химическим сдвигом данного ядра. Для протонов в качестве стандарта обычно используют тетраметилсилан (ТМС) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. При этом химический сдвиг сигнала ТМС принимают за нуль. В практике ЯМР химический сдвиг выражают в миллионных долях (ppm) и обозначают символом δ :

$$= (\Delta\nu \times 10^6) / \text{рабочая частота прибора (Гц)} \quad (1)$$

где $\Delta\nu = \nu_{\text{образца}} - \nu_{\text{ТМС}}$.

С точки зрения медицинских приложений наиболее востребованными для спектроскопии ЯМР являются ядра ^1H и ^{31}P . Это связано с их высокой чувствительностью, распространенностью, а также участием соединений с этими ядрами в важных метаболических процессах в организме. У других атомов, составляющих основу органических соединений (^{12}C , ^{14}N , ^{16}O и др.), имеются магнитные изотопы: ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O . Но их регистрация в настоящее время затруднена из-за низкой чувствительности, связанной с низким естественным содержанием, малым гиромагнитным отношением и большими временами релаксации.

Наиболее интересным на сегодняшний день является получение спектров с помощью, так называемой, локальной спектроскопии ЯМР, когда сигнал ЯМР считывается только из определенной области исследуемого объекта, задаваемой оператором-исследователем [2-4]. Это получается за счет приложения в данную зону градиентных импульсов синхронно с РЧ импульсами, имеющими гладкую форму огибающей. Локализация данной области обеспечивается подбором частоты их заполнения, а угловое смещение – пропорциями между приложенными одновременно ортогональными градиентами [5].

Стоит отметить, что для проведения локальной спектроскопии ЯМР регистрируемый сигнал должен быть довольно высоким, во всяком случае, выше паразитного сигнала «шума». Этого можно достичь за счет содержания в исследуемом образце большого содержания ядер с нечетным спиновым числом. Ядра водорода (протоны) являются наиболее подходящими для локальной спектроскопии ЯМР.

В данной работе описаны эксперименты по применению локальной ^1H спектроскопии ЯМР в области патологической ткани *in vivo* – опухоли глиомы С6 и ишемии головного мозга крыс. Такого рода исследования необходимы для анализа метаболитов как маркеров, характеризующих структурные особенности поврежденной области.

В качестве объектов исследования использовались половозрелые крысы-самцы Wistar массой 250-300 г. Животных содержали в стандартных условиях вивария при

естественном освещении и свободном доступе к воде и пище, а организацию и проведение *in vivo* экспериментов выполняли в соответствии с российскими и международными правилами [6]. Для анестезии животных применялась газовая смесь изофлурана и кислорода.

Опухоль глиому С6 инокулировали интракраниально в головной мозг крыс взвесью 4×10^5 клеток в 5 мкл среды RPMI. Ишемию головного мозга крыс вызывали путем механического перекрытия (окклюзии) правой средней мозговой артерии (СМА) с помощью нейлонового микрофиламента. Спустя 1 час филамент удаляли, начиналась стадия реперфузии. На следующие сутки в области правой СМА образовывался ишемический очаг воспаления.

МРТ исследования проводились на научно-исследовательском МР-томографе Bruker BioSpec 70/30 USR с постоянным магнитным полем 7 Тл. Для получения МРТ-изображений головного мозга крыс использовались фирменные катушки: резонатор и специализированная приемная катушка. В качестве импульсной последовательности (ИП) применялась ИП *RARE (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement)*, аналог ИП быстрого спинного эха. Основные параметры сканирования: $TR/TE = 5000/20$ мс, *RARE-фактор* = 8, область сканирования: 2.6 см \times 2.6 см, матрица сканирования: 156 \times 156 пикселей, пространственное разрешение: 0.167 мм/пиксел; (*TR* – период повторения возбуждающих РЧ импульсов, *TE* – время эхо, *RARE-фактор* – параметр, характеризующий ускорение сканирования).

Для получения локальных спектров ЯМР использовалась ИП *PRESS (Point Resolved Spectroscopy)*. Это наиболее часто применяющаяся ИП в спектроскопии ЯМР. Эхо-сигнал в ней получается за счет последовательного применения одного 90° -ого и двух 180° -ых импульсов: $90^\circ-TE_1-180^\circ-TE_2-180^\circ-TE-FID$ [7].

Чтобы отличить сигналы метаболитов головного мозга от сигнала воды, необходимо подавить его мощный сигнал, так как концентрация протонов воды значительно превышает концентрацию протонов в метаболитах. Для подавления мощного сигнала воды использовался метод частотно-селективного подавления, называемый *VAPOR (Variable Pulse power and Optimized Relaxation)* [8]. Метод *VAPOR* подразумевает следующее: 90° -ый РЧ импульс поворачивает вектор намагниченности протонов воды в поперечную плоскость, на который впоследствии действует дефазировочный градиент. После действия такого градиента поперечная намагниченность воды расфазирована, а продольная еще не успевает восстановиться. В результате, после воздействия неселективного 90° -ого импульса от базовой ИП сигнал от воды не формируется.

Параметры ИП *PRESS* были предварительно оптимизированы в экспериментах на фантоме, содержащем воду и этиловый спирт. В результате были подобраны следующие параметры ИП: область сканирования: 2.6 \times 2.6 \times 2.6 мм; параметры сканирования: $TR/TE_1/TE_2/TE=2500/9.7/10.3/20$ мс; в качестве возбуждающих и инвертирующих импульсов необходимо использовать эрмитовы импульсы.

При считывании сигнала ЯМР оцифровывалось 4096 точек; ширина спектра – 4096 Гц; пауза между запусками РЧ импульсов – 2 с; количество накоплений сигналов – 256. Для подавления шума в спектре перед Фурье-обработкой FID'a проводилось умножение его на затухающую со временем $\sim 0,1$ с экспоненту (LB \sim 10 Гц). После коррекции фазы производилась коррекция базовой линии спектра. Обработка спектральных данных производилась с помощью программы TopSpin v.2.0 [9].

С помощью приведенных методик на 1H спектрах ЯМР в головном мозге крыс наиболее отчетливо регистрируются следующие метаболиты: N-ацетиласпартат (*NAA*), холин (*Cho*), креатин (*Cr*), лактат (*Lac*), сигнал от липидов (*Lip*).

На рис. 1 представлены ^1H спектры ЯМР головного мозга одной из крыс в области непатологической ткани (до инокуляции опухоли) и непосредственно в самой зоне глиомы С6 (после инокуляции опухоли) через 7 и 14 дней после инокуляции. Калибровка спектров осуществлялась по интенсивности пика липидов (*Lip*), принималось во внимание, что сигнал жира в области опухоли не меняется.

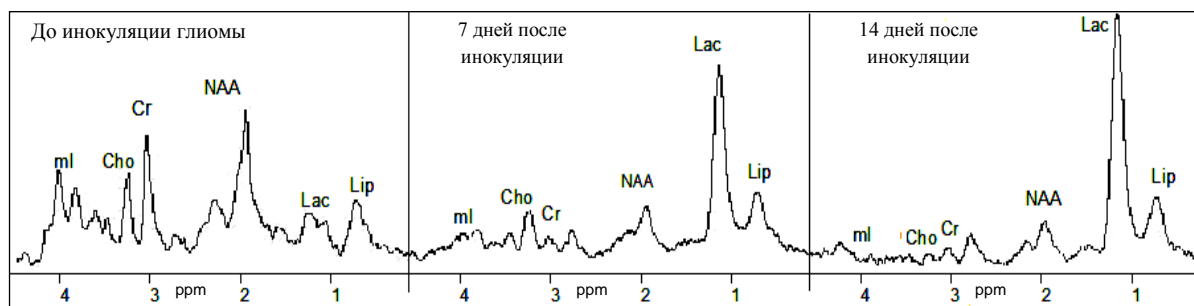


Рис. 1. Динамика ^1H спектров ЯМР в зоне локализации глиомы С6. Калибровка спектров выполнена по интенсивности пика липидов (*Lip*). Расположение пиков – по хим. сдвигу пика воды $\delta=4.7$ ppm.

При сопоставлении спектров здорового участка мозга и зоны поражения при глиоме С6 отмечается существенное повышение пика *Lac* и значительное снижение пиков *NAA*, *Cr*, *Cho*. Интерпретация данных о величине сигналов метаболитов спустя 14 дней после инокуляции опухоли весьма затруднена из-за низкого отношения *S/N* сигнал/шум, а также появления дополнительных пиков, возможно, связанных с продуктами распада опухоли.

Эксперименты по регистрации ^1H спектров ЯМР в области ишемии головного мозга показали следующую картину изменений концентраций метаболитов: на 1-2-й день заболевания в ядре инфаркта происходит снижение концентрации *NAA*, *Cr* и *Cho*; спустя 7 дней после окклюзии амплитуды пиков *Cho* и *NAA* стабилизируются приблизительно на исходном уровне, а уровень пика *Lac* увеличивается.

Таким образом, локальная ^1H спектроскопия ЯМР *in vivo* дает полезную информацию об относительном содержании метаболитов в зоне поражения и может служить эффективным способом неинвазивного определения характера ишемических, онкологических и доброкачественных новообразований. Локальная ^1H спектроскопия ЯМР может являться полноценным аналогом медицинской биопсии.

Работа выполнена в ЦКП и УНУ «Биоспектротомография».

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Х. Хауссер "ЯМР в медицине и биологии: структура молекул, томография, спектроскопия *in-vivo*", под редакцией С.М. Рябченко, 1993.
2. М.Е. Fry et al. // Journ. of Magn. Reson. Imag. 1997. V. 7. No 2. PP. 455-458.
3. К. Zhong et al. // Magn. Reson. Med. 2004. V. 52. PP. 898-901.
4. A.G. Webb et al. // Magn. Reson. Med. 2010. V. 63. No 2. PP. 297-302.
5. E.M. Haacke et al. "Magnetic Resonance Imaging: Physical Principles and Sequence Design", John Wiley & Sons, 1999.
6. Guide for the Care and Use of Laboratory Animals. Eighth Edition, Washington: The National Academies Press, 2011.
7. R. Katz-Brull et al. // Magn. Reson. Med. 2004. V. 51. No 1. PP. 184-187.
8. I. Tkáč et al. // Magn. Reson. Med. 1999. V. 41. No 4. PP. 649-656.
9. <https://bruker.com/products/mr/nmr/nmr-software/nmr-software/topspin>

Диэлектрические потери в кристалле триглицинсульфата при нагреве и охлаждении

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

¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

²Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
gio@physics.msu.ru

Диэлектрическая спектроскопия в широком диапазоне частот и атомно-силовая микроскопия (AFM) являются мощными методами исследования сегнетоэлектриков. Первый метод дает информацию о характере движения отдельных структурных единиц системы, ответственных за диэлектрический отклик и за дисперсию в разных частотных диапазонах, второй – о свойствах самой структуры через изображение поверхности материала. Объединенные вместе эти два метода могут дать информацию, которая позволит связать структурные изменения с подвижной активностью отдельных элементов структуры.

В данной работе методами диэлектрической спектроскопии и атомно-силовой микроскопии изучалась температурная динамика диэлектрических потерь и доменной структуры сегнетоэлектрика триглицинсульфата в режимах нагрева и охлаждения. Диэлектрические спектры анализировались по температурно-частотным зависимостям потерь (ϵ'') и по температурному поведению максимальных значений потерь (ϵ''_{\max}) в области диэлектрической дисперсии. Методом AFM, используя его электрическую модификацию, а именно, микроскопию пьезоэлектрического отклика (PFM), изучалась доменная структура поверхности естественного скола (010) кристалла TGS при разных температурах в сегнетоэлектрической фазе, также в режиме нагрева и охлаждения. Динамика доменной структуры TGS анализировалась в сопоставлении с температурно-частотными спектрами диэлектрических потерь. Считая, что физический механизм взаимодействия со средой в пределах одной дисперсии остается постоянным, из сравнения температурной динамики доменной структуры и диэлектрических потерь в режимах нагрева и охлаждения можно получить дополнительную информацию о механизме взаимодействия и структурных перестройках в кристалле.

Номинально чистые кристаллы TGS $(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH})_2(\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-)\text{SO}_4^{2-}$ были выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода (T_C). Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы отжигали при $T=110^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов.

Измерения диэлектрических спектров, а именно, температурно-частотных зависимостей действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей комплексной диэлектрической проницаемости, проводились в диапазоне частот от 10^1 до 10^6 Гц методом импедансной спектроскопии на установке Novoterm-1200 с анализатором импеданса Alpha-AN. Измерения проводились в интервале $23^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ при ступенчатом изменении температуры с высокой степенью стабилизации в каждой точке. Время установления температуры, особенно вблизи фазового перехода, составляло один час и более. Образцы вырезали из кристалла в виде плоскопараллельных пластин размером 5×5 mm и толщиной 1 mm, большие грани которых ориентировали перпендикулярно оси «Y». В качестве электродов использовали серебряную пасту. 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

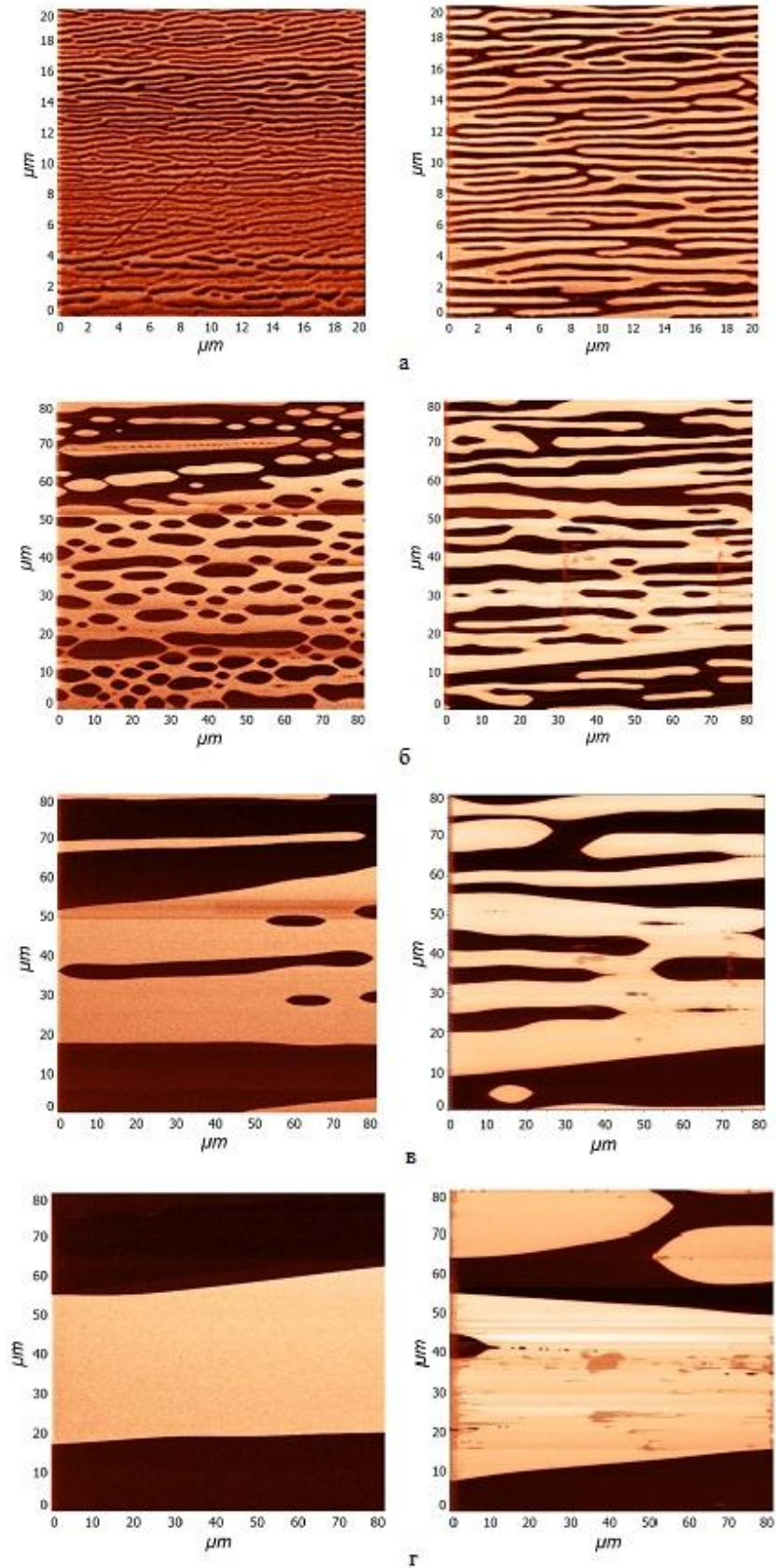


Рис.1. Изображения доменной структуры кристалла TGS в режиме нагрева (левый ряд) и охлаждения (правый ряд) при 49°C (а), 48°C (б), 47°C (в), 40°C (г). Полярная поверхность (010). Микроскопия пьезоткликка (фазовое изображение).

NTEGRA Prima (НТ-МДТ). Поверхность естественного скола образцов (010) изучали при относительной влажности 35% в интервале температур от 24°C до 50°C ($T_C=49.5^\circ\text{C}$).

Доменную структуру исследовали методом PFM *in situ* при нагреве и охлаждении образца. Использовали стандартные кремниевые кантилеверы марки C21, балка В с покрытием Pt (Mikroscience) и SCM-PIT (Bruker). Перед подводом острия кантилевера к поверхности образца при каждой температуре его выдерживали ~ 10 мин для относительной стабилизации доменной структуры.

Изображения доменной структуры, полученные в режимах нагрева и охлаждения, сопоставлены на рис.1. Левый столбец рисунка относится к нагреву, правый – охлаждению. Изображения получены в одном масштабе при одних и тех же температурах 40, 47, 48 и 49°C – в температурном интервале наиболее выраженной перестройки доменной структуры. В режиме нагрева заметные изменения доменной структуры (разбиение крупных доменов на более мелкие) начинали происходить при температуре выше 40°C, а при 45°C с каждым градусом процесс резко ускорялся и, наконец, при 49°C домены принимали форму ламелей. Выше 50°C контраст на доменах не наблюдался. В режиме охлаждения эти же процессы идут в обратном направлении. Характер появления и изменения доменной структуры с понижением T ниже T_C в общем схож с описанным выше, однако при охлаждении процессы доменообразования идут активнее и в более широком температурном интервале 49.5°C – 42°C, чем при нагреве 46°C – 49°C. Это объясняет предпочтительный выбор режима охлаждения перед нагревом для наблюдения эволюции доменной структуры методом PFM.

Механизм релаксационного диэлектрического отклика анализируется в рамках активационной теории диэлектрической поляризации и релаксации [1]. Согласно этой теории, молекулы в своем тепловом движении совершают флуктуационные диффузионные прыжки и причинно обуславливают кинетические свойства среды, в том числе и диэлектрические. Тепловые флуктуации кратковременно выводят молекулу – диполь в квазисвободное состояние над угловым барьером и таким образом обеспечивают возможность взаимодействия ее с внешним электрическим полем. В режимах нагрева и охлаждения условия для тепловых флуктуаций различаются, различается и диэлектрический отклик.

Эти рассуждения находят количественное подтверждение в модели динамической проводимости [2], которая, хотя и была предложена изначально для расчета спектров твердых электролитов, позволяет рассчитывать и диэлектрические спектры таких самоорганизующихся сред, как сегнетоэлектрические. Модель динамической проводимости интересна в первую очередь тем, что позволяет учесть одновременный вклад в диэлектрический отклик разных механизмов дисперсии.

В предлагаемой нами трактовке различие в температурной динамике диэлектрических спектров, полученных при нагреве и охлаждении, определяется связью диполей с основной решеткой – термостатом. Показано, что различные виды коллективных движений и взаимодействий на атомарном и молекулярном уровнях, определяемые методом диэлектрической спектроскопии, находят отражение в температурной динамике доменной структуры в нанометровом диапазоне размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Потапов “Ориентационная поляризация. Поиск оптимальных моделей” Новосибирск. Наука. 2000. 335с.
2. А.А. Волков и др. // ФТТ. 1990. Т.32. №2. С.1 – 9.

Линейный акустический томограф

Д.И. Зотов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра акустики
burov@phys.msu.ru

Линейный ультразвуковой томограф [1, 2] предназначается для проведения диагностических исследований мягких биологических тканей (прежде всего, молочной железы) на предмет выявления доброкачественных и злокачественных патологий на ранней стадии их возникновения. Обсуждаемый томограф называется линейным в том смысле, что интенсивность ультразвука, используемая при зондировании исследуемого объекта, невелика (до 0.1 Вт/см^2), так что нелинейные эффекты, приводящие к возникновению волн на частотах, отличных от частот зондирующего сигнала, пренебрежимо малы, в отличие от нелинейного процесса томографирования [3, 4]. Однако эффекты многократного рассеяния волн внутри объекта (т.е. внутри рассеивателя) могут быть сильны, и они с необходимостью принимаются во внимание на этапе обработки экспериментальных данных. Обнаружение патологии на ранней стадии становится возможным за счет высокой разрешающей способности (не хуже 0.5 мм) томограммы, которая получается в результате всего процесса томографирования – соответствующего объема и характера экспериментальных данных и их последующей обработки с помощью волновых алгоритмов [1]. Томограммы отражают оцененные пространственные распределения скорости звука и коэффициента поглощения исследуемого объекта.

Излучение и прием акустических полей осуществляется с помощью преобразователей, расположенных в узлах синтезируемой (см. ниже) антенной решетки. В процессе съема данных каждый преобразователь поочередно излучает зондирующий сигнал определенной формы, после чего в течение заданного времени акустические поля принимаются одновременно всеми преобразователями. Кроме того, может реализовываться режим, в котором каждый преобразователь выполняет не одну, а 3–4 процедуры излучения-приема со строго заданными, сравнительно большими (по сравнению с временем приема одного сигнала) временными интервалами между излучениями. Данный режим получения томографических экспериментальных данных позволяет дополнительно восстановить распределение вектора скорости кровотока, что является еще одним диагностическим параметром.

Линейный ультразвуковой томограф (рис. 1) состоит из разреженной кольцевой антенной решетки, системы углового и вертикального позиционирования (включающей в себя двигатель для поворота антенны, систему вертикального перемещения, блок управления двигателями поворота и перемещения), блока приемопередающей электроники (осуществляющего генерацию и коммутацию излучаемых сигналов, а также прием и накопление принятых акустических полей). Ниже дается более детальное описание каждого из функциональных блоков томографа. Конструктивные и функциональные особенности линейных томографов, разрабатываемые в других научных коллективах [5–7], кратко обсуждались в [1].

Кольцевая антенная решетка состоит из 26 преобразователей (рис. 1, цифра 1), которые располагаются вдоль окружности неравномерно. Прецизионный поворот антенной решетки в плоскости томографирования, обеспечивающий установку антенны в заданные угловые позиции, осуществляется поворотным многополюсным двигателем прямого привода (рис. 1, цифра 5). Центр вращения совпадает, в идеале, с центром симметрии решетки. Расположение преобразователей подобрано таким

образом, что при повороте антенной решетки в заданный дискретный набор угловых позиций синтезируется неподвижная антенная решетка, состоящая из 256 равномерно распределенных преобразователей [1, 2]. Во избежание люфта, в качестве поворотного двигателя выбран 24-х полюсный двигатель прямого привода. В качестве контроллера выбран преобразователь частоты, который может работать с двигателями прямого привода, является программируемым и позволяет подключать дополнительные модули, служащие для расширения возможностей программирования и осуществляющие обмен данными по каналу Ethernet. Для реализации позиционирования при возможности управления только скоростью вращения была написана программа, принимающая команды с ЭВМ и осуществляющая поворот двигателя на заданный угол путем непрерывного управления скоростью вращения при перемещении из одной угловой позиции в другую. При этом точность позиционирования составляет около 30 угловых секунд.

Система вертикального позиционирования антенной решетки предназначена для перемещения антенны в направлении, перпендикулярном плоскости томографирования, с целью томографирования нового горизонтального слоя объекта. Эта система состоит из двух шарико-винтовых передач, вращение которых синхронизировано с помощью двух редукторов и соединительного вала. К оси вала подсоединен управляемый серводвигатель. В настоящее время создано программное обеспечение для управления с помощью ЭВМ процессом подъема и спуска антенны в вертикальном направлении с шагом 1 мм.

Медицинское предназначение томографа требует относительно быстрого съема экспериментальных данных, т.е. быстрой процедуры обследования пациентов. В этой связи, с целью обеспечения высокоскоростного оснащения линейного ультразвукового томографа, были проведены работы по замене блока приемопередающей электроники на существенно более быстрый блок. Такая замена не являлась стандартной и, тем самым, потребовала подбора, разработки, изготовления и тестирования соответствующих плат, а также разработки соответствующего программного обеспечения для этих плат. Блок приемопередающей электроники представляет собой систему сбора данных (рис. 2). Роль этой системы заключается в приеме управляющих пакетов с ЭВМ по каналу Ethernet, их расшифровке, а также в выполнении основного цикла сбора томографических данных, их накоплении и передаче в ЭВМ. Блок состоит из трех видов плат: большой платы с антенным коммутатором и хранилищем текущих настроек излучения-приема (заполняемых при каждом цикле съема данных), дочерних плат с блоками усиления сигналов и АЦП, а также платы накопления данных и контроллером Ethernet для обмена с ЭВМ. Разработка двух первых видов плат носила оригинальный характер.

Первый тип плат (рис. 2, цифра 1) – базовая плата, на которой располагается схема управления и передатчики дифференциальных сигналов, а также находятся разъемы; выполнена разводка проводки для подключения четырех дочерних плат. Схема управления осуществляет контроль над процессами излучения-приема.

Второй тип плат (рис. 2, цифра 2) – дочерние платы, на каждой из которых расположен 8-канальный АЦП/ЦАП, набор регулируемых передающих и приемных управляемых усилителей (по одному на каждый из 8-ми каналов), а также разъемы для подключения к преобразователям антенной решетки. Третий тип плат (рис. 2, цифра 3) – так называемая схема согласования с ЭВМ – представляет собой плату с ПЛИС Altera Cyclone V GT DevKit, на которой уже имеются многоканальный вход, буферная память DDR3 и контроллер Ethernet. Назначение этой схемы – передача управляющих сигналов с компьютера, накопление принятых сигналов со всех каналов и передача их в ЭВМ по Ethernet каналу. Для упомянутой платы была создана прошивка ПЛИС,

осуществляющая прием управляющих Ethernet пакетов с ЭВМ, генерацию и отправку управляющих сигналов (выполняющих настройку каналов излучения/приема в дочерних платах и генерирующих команды на излучение/прием сигнала), многоканальный прием сигналов с АЦП, их буферизацию и отправку в виде Ethernet пакетов на ЭВМ. В итоге, платы АЦП/ЦАП, подключенные к базовой плате, образуют многоканальный блок (до 32-х каналов) с управлением от ЭВМ через плату согласования с этой ЭВМ.



Рис. 1. Внешний вид кольцевой многоканальной антенной решетки: 1 – пьезоэлектрические префоизлучающие преобразователи; 2 – пластина с посадочными местами для преобразователей в заданных угловых позициях; 3 – емкость для иммерсионной жидкости; 4 – система сбора данных, состоящая из базовой (материнской) платы, четырех дочерних плат (с проводами от префоизлучающих преобразователей), а также платы накопления и обмена данными с ЭВМ; 5 – поворотный двигатель.

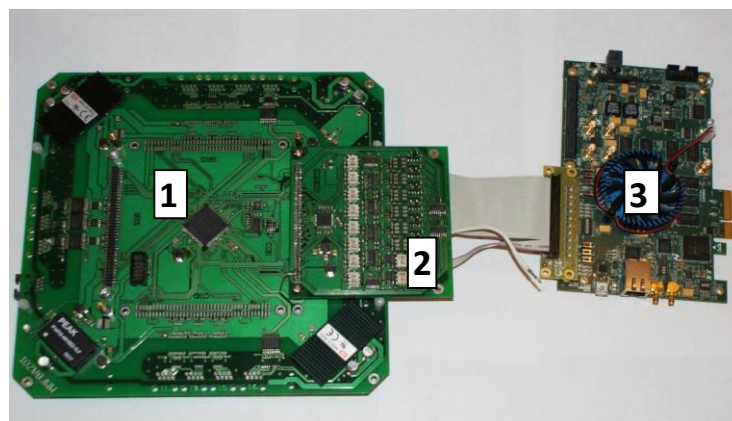


Рис. 2. Внешний вид плат системы сбора данных: 1 – базовая (материнская) плата системы сбора данных с антенным коммутатором и генератором сигнала, 2 – дочерняя плата системы сбора данных с 8-ю каналами приемопередающих усилителей и АЦП, 3 – плата накопления данных и обмена данными с ЭВМ.

Процесс полного сбора данных состоит из управления позиционированием антенной решетки (вращением, перемещением по вертикали) и управления излучением/приемом акустических сигналов, прошедших через исследуемый объект. Излучение акустических сигналов протекает следующим образом: по сигналу с компьютера, содержащему команду на излучение и выбранный номер излучателя, ПЛИС схемы управления генерирует набор импульсов-стробов, которые преобразуются ЦАП в аналоговый сигнал. Этот сигнал модулируется по амплитуде в колебательном контуре передающего усилителя таким образом, что первые периоды сигнала в излучаемом импульсе имеют линейно нарастающую огибающую. Линейный характер нарастания огибающей используется в алгоритме обработки сигналов для более точного определения момента прихода сигнала [8]. Такой сигнал через антенный коммутатор (набор переключателей прием/передача для всех каналов) поступает на выбранный излучатель кольцевой антенной решетки. После этого система переходит в режим сбора данных.

В режиме сбора данных антенный коммутатор переключает все каналы в режим приема. В этом режиме излучатели антенной решетки подключаются к входам приемных управляемых усилителей, выходы которых подключены к АЦП. Время работы АЦП подобрано таким образом, чтобы в сигнале от каждого преобразователя имелась информация как о падающем, так и о рассеянном полях в течение необходимого интервала времени. Все выходы АЦП через усиливающие передатчики дифференциальных сигналов подключены к многоканальному входу схемы согласования с ЭВМ. В схеме согласования происходит накопление принятых сигналов и их асинхронная (т.е. не зависящая от следующего процесса излучения) передача на ЭВМ. Таким образом, модифицированная схема накопления-передачи экспериментальных данных позволила исключить влияние скорости передачи данных в ЭВМ на время измерений. Так, общее время измерений для одного озвученного слоя объекта в режиме, предназначенном для восстановления скорости звука и коэффициента поглощения, составляет порядка 30–40 секунд (вместо 5–10 минут для предыдущей схемы накопления). В случае же режима, позволяющего дополнительно восстанавливать векторную карту скорости кровотока, время измерений для одного слоя составляет 1.5–2 минуты (вместо 15–30 минут).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Буров, Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 2. С. 254.
2. П.П. Пархоменко и др. // Патент на изобретение RU 2145797 С1. Москва, 2000.
3. В.А. Буров, Р.В. Крюков, О.Д. Румянцева // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 12. С. 1676.
4. В.А. Буров, А.А. Шмелев, Д.И. Зотов // Акуст. журн. 2013. Т. 59. № 1. С. 31.
5. N.V. Ruitter et al. // Proceedings of SPIE. 2011. V. 7968. P. 796805.
6. N. Duric et al. // IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS). 2013. P. 382.
7. M.W. Lenox et al. // International Journal of Biomedical Imaging. 2015. V. 2015. P. 454028.
8. V.A. Burov et al. // Physics of Wave Phenomena. 2013. V. 21. No 1. P. 74.

Обмен дейтерия в здоровых и опухолевых тканях млекопитающих

А.А. Косенков¹, М.В. Гуляев², Г.М. Юсубалиева³, В.И. Лобышев¹, Н.Ф. Гриненко³

¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

²Факультет фундаментальной медицины МГУ им. М.В. Ломоносова

³ФМИЦПН им. М.В. Сербского

av.kosenkov@physics.msu.ru

Современные методы лечения онкологических заболеваний, предлагаемые фармакологической индустрией, имеют множество побочных эффектов и наносят существенный вред здоровью. В настоящее время ведутся разработки не столько новых препаратов, сколько способов их точечной доставки, повышения их общей эффективности и соответственно уменьшения времени и доз применения препаратов. Одним из таких способов может стать совместное использование тяжелой воды и фармакологических препаратов. Было показано, что культура карциномы мышей при 50% D₂O в питательной среде прекращает свой рост [1], а совместное применение циклофосфида и 25% D₂O снижает скорость роста асцитной опухоли у мышей в 14 раз относительно контроля, когда применение исключительно циклофосфида снижало скорость роста только в 5 раз [2]. Как действующее вещество тяжелая вода хороша тем, что полностью выводится из организма естественным путем. Первым шагом для выработки стратегии оптимального применения D₂O в терапии онкологических заболеваний должно стать изучение кинетики тяжелой воды в здоровом и больном организмах.

Для проведения такой работы нами использовался метод ²H ЯМР-спектроскопии, позволяющий неинвазивно работать с животными и сравнивать количество дейтерия в разных областях тела животного в разные моменты времени. Для осуществления контроля динамики роста опухоли использовалась ¹H МРТ. Все работы проводились на томографе Bruker B-C 70/30 USR с индукцией магнитного поля 7,05 Тл. Для осуществления ²H ЯМР-спектроскопии использовался поверхностный приемопередающий контур, с диаметром катушки 3 см и глубиной сканирования 1,5 см. Объектами исследования были самки мыши линии BalbC в возрасте 8 недель. Тело объектов мысленно разделялось на три отдела: голову, грудь и таз (Рис. 1.).

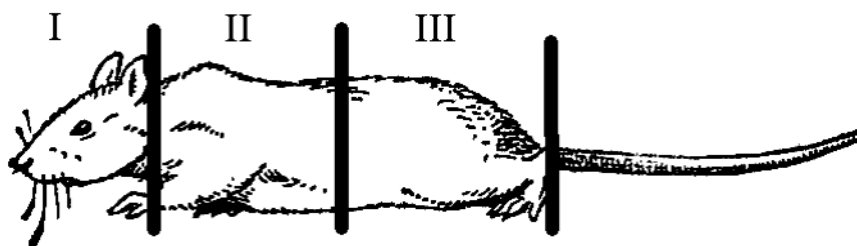


Рис. 1. Условное разбиение тела мыши на три отдела: I - голова, II - грудь, III - таз.

В первой серии эксперимента три объекта употребляли перорально 10% раствор D₂O в течение 5 недель. Каждую неделю по прошествии 7 дней с начала употребления D₂O снимались ²H ЯМР-спектры от каждого отдела тела объектов, далее результат усреднялся и использовался для построения кривых, отражающих кинетику дейтерия в разных отделах тела объектов.

Во второй серии эксперимента пять групп по пять объектов в каждой употребляли пять недель 10% раствор D₂O. Животным из четырех групп осуществлялась инъекция клеток карциномы молочной железы C4T в следующем порядке: первой группе за

неделю до начала употребления D_2O , второй группе в день начала употребления D_2O , третьей группе спустя неделю после начала употребления D_2O , четвертой группе спустя четыре недели употребления D_2O , пятой группе опухоль не прививалась. Ещё опухоль прививалась 24 объектам, которые не употребляли D_2O . Два раза в неделю с каждого отдела тела объектов снимался 2H ЯМР-спектр и проводилась 1H МРТ (Рис. 2.). По результатам 2H ЯМР-спектроскопии оценивалась кинетика дейтерия в здоровых и опухолевых тканях. Результаты 1H МРТ позволили оценить динамику роста опухоли в группах.

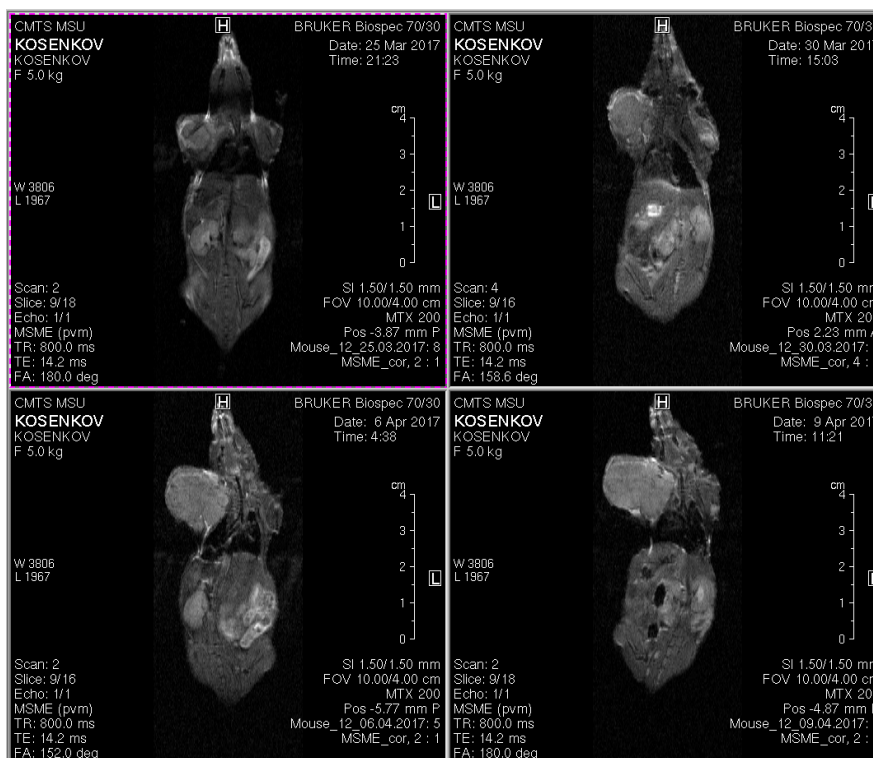


Рис. 2. 1H МРТ-изображения мыши с опухолью в разные моменты времени.

В первой серии экспериментов были оценены кинетические характеристики накопления дейтерия для воды и выведения дейтерия для воды и биополимеров тела объекта. Также отмечено, что в процессе накопления количество дейтерия во всех отделах испытывает скачки как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Этот результат был подтвержден во второй серии экспериментов.

Во второй серии показано статистически значимое увеличение продолжительности жизни мышей из III и IV групп. Также показано, что количество дейтерия в здоровых тканях объектов достигает насыщения спустя 10 дней после начала употребления 10% D_2O , а в опухолевых тканях продолжает увеличиваться вплоть до смерти животного.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fisher "Wachstum von Gewebezellen in schwerem Wasser" // Protoplasma, 1936, 26, N 1, 51-55.
2. A.J. Finkel, D.M. Czajka, J.J. Katz "Potentiation of chemotherapy of experimental tumors by deuterium oxide" // Acta, 1964, 20, N 1-2, 201-203.

Бесконтактное определение скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда на границе p-p+ (n-n+) в кремниевых n+-p-p+ (p+-n-n+) структурах компенсационным методом

О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев

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

В связи со значительным ростом энергопотребления и уменьшением запасов традиционных ископаемых энергоресурсов в последние годы существенно возрос интерес к возобновляемым источникам энергии, в частности, к фотопреобразователям солнечной энергии на основе кремниевых солнечных элементов (СЭ). Основной задачей их дальнейшего улучшения является снижение стоимости производства одного кВт. часа электроэнергии до такого же значения, как у обычных источников энергии.

Большинство кремниевых СЭ представляет собой $n^+p(n)-p^+$ структуры, которые изготавливают из пластин монокристаллического кремния $p(n)$ типа (базовая область СЭ). Затем на них наносят тонкие слои n^+ или p^+ типа. КПД такого СЭ зависит прежде всего от эффективного времени жизни τ_{eff} неравновесных носителей заряда (ННЗ) базовой области. Для измерения значений τ_{eff} и их изменений по площади исходных пластин широко используют так называемый μ -PCD (microwave photoconductive decay) бесконтактный метод [1]. Этот метод основан на измерении времени спада фотопроводимости после её возбуждения импульсом света с энергией квантов большей ширины запрещённой кремния. Измерения проводят по 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.

Увеличение значения τ_{eff} можно достичь путем увеличения времени жизни ННЗ τ в объеме базовой области и снижения скорости их рекомбинации S на её тыльной стороне (т.е. на $p-p^+$ или $n-n^+$ переходе). Существенно, что КПД СЭ зависит также от разброса значений τ и S , т.е. от контраста τ и S [2], а не только от их усредненных по площади пластины значений. По этой причине были разработаны методы раздельного контроля τ и S . Для этого обычно измерения τ_{eff} проводят поочередно при освещении двумя длинами волн, при одной из которых генерация ННЗ происходит вблизи освещаемой поверхности, а при другой - в объеме пластины [3].

Последующий контроль качества СЭ производят только после окончательного их изготовления [4]. Однако возникновение областей с низкой фоточувствительностью возможно не только при выращивании слитка кремния, но и в процессе нанесения на пластины сильно легированных слоев n^+ и p^+ типа. В особенности это касается СЭ типа НИТ (Heterojunction with Intrinsic Thin layer). В таких СЭ слои n^+ и p^+ типа состоят из сильно легированного аморфного кремния, которые отделены от монокристаллических пластин кремния тонкими (толщиной несколько нанометров) слоями нелегированного аморфного кремния [5]. (Такие СЭ обладают большим КПД, чем классические СЭ из монокристаллического кремния, и поэтому вытесняют последние¹).

Следовательно, представляет интерес контроль контраста фотопроводимости и непосредственно после нанесения слоев n^+ и p^+ типа. Однако СВЧ методы в этом случае не эффективны. Это связано с экранирующим влиянием n^+ и p^+ слоев, а также с шунтированием освещаемого участка остальной частью пластины из-за токов по этим

¹ На СЭ типа НИТ площадью 100 см² были достигнуты рекордные показатели: КПД 23.0%, напряжение холостого хода 729 мВ, ток короткого замыкания 39.52 мА/см², фактор заполнения 80% [5].

слоям. В результате такого шунтирования исчезновение ННЗ в освещаемой части базовой области происходит не только вследствие рекомбинации, но и благодаря току через p - n переход. При этом контраст фотопроводимости может снижаться в несколько раз [6].

Бесконтактный метод определения τ_{eff} в локальных областях структур кремния $p^+ - n(p) - n^+$ типа был предложен в [7]. Исследуемая структура помещается между обкладками конденсатора и локально освещается со стороны p - n перехода одновременно двумя различно поглощаемыми лучами света. Лучи модулируются синусоидально так, чтобы переменные составляющие интенсивностей P_1 и P_2 были меньше по сравнению с их постоянными составляющими. При этом измеряется переменная фотоэдс, наводимая на обкладках конденсатора. Отношения амплитуд переменных составляющих интенсивностей (P_1 / P_2) и сдвиг фаз $\Delta\phi$ между ними подбираются такими, чтобы суммарная фотоэдс обращалась в 0. Далее по одному из этих параметров вычисляются значения τ_{eff} . Поскольку при компенсации переменное напряжение на освещаемом участке равно 0, то неосвещаемые участки $p^+ - n(p) - n^+$ структуры не оказывают шунтирующего действия, что и позволяет использовать метод для локальных измерений τ_{eff} в рассматриваемых структурах.

В работе [8] было показано, что этот компенсационный метод измерения τ_{eff} перспективен для отдельного определения τ и S в локальных областях структур кремния $p^+ - n(p) - n^+$ типа. Рассматривалось определение τ и S на основании измерений отношений P_1 / P_2 при поочередном освещении с лицевой и тыльной сторон структуры.

Однако измерение отношений P_1 / P_2 с высокой точностью является довольно сложной задачей. В таких измерениях нет необходимости, если τ_{eff} измеряется по сдвигу фаз $\Delta\phi$ или различию времен релаксации² Δt . Кроме того процесс нанесения аморфных слоев кремния n^+ и p^+ типа на пластину кристаллического кремния практически не влияет на значения τ .³ Вследствие этого для $n^+ - p(n) - p^+$ структур, используемых для изготовления СЭ типа НИТ, измерения τ_{eff} достаточно использовать только для определения значений скоростей поверхностной рекомбинации.

Ввиду этого настоящая работа посвящена рассмотрению возможности локального бесконтактного контроля скорости поверхностной рекомбинации на тыльной стороне $p(n)$ слоя кремниевой структуры $n^+ - p - p^+$ ($p^+ - n - n^+$) типа путем измерений рассмотренным выше компенсационным методом.

Для решения поставленной задачи в настоящей работе вычислялись зависимости скорости поверхностной рекомбинации ННЗ на тыльной стороне $p(n)$ слоя рассматриваемой структуры от разности времен релаксации Δt токов короткого замыкания, соответствующих освещению лазерами с длинами волн 1064 и 808 нм. Такие длины волн были выбраны потому, что коэффициенты их поглощения в кремнии резко различаются (9.8 и 790 см^{-1}), следовательно, влияние значения S должно быть существенно различным. Расчеты проводились в одномерном приближении для случая низкого уровня инжекции.

Пример таких зависимостей для структуры толщиной 0.4 мм показан на рис.1. Кривые 1, 2, 3, 4 и 5 соответствуют $\tau = 10, 32, 100, 320$ и 1000 мкс. Расчеты проводились при коэффициенте диффузии ННЗ в базовой области 12 $\text{см}^2/\text{с}$, толщинах n^+ и p^+ слоев 0.5 мкм и частоте модуляции 100 Гц.

² $\Delta t = \Delta\phi / \omega$, где ω – частота модуляции.

³ Нанесение на пластину кристаллического кремния аморфных слоев кремния n^+ и p^+ слоев типа при изготовлении СЭ типа НИТ производится при сравнительно низких температурах (около 200⁰ С). При этом значение τ остается неизменным.

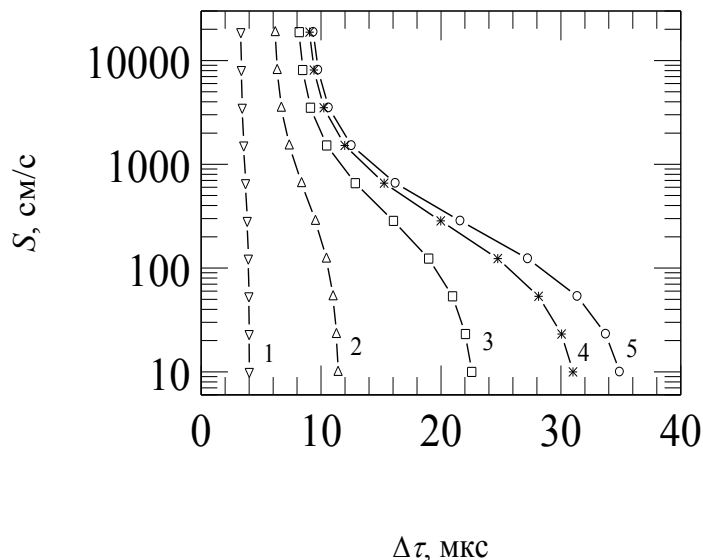


Рис.1 Зависимости скорости поверхностной рекомбинации S от разности времен релаксации $\Delta\tau$, соответствующих освещению с длинами волн 1064 и 808 нм.

Как видно, точность определения существенно меняется в зависимости от параметров структуры. Например, для определения значения S , равного 1000 см/при $\tau = 100$ мкс с точностью 10% значение $\Delta\tau$ нужно измерять с точностью около 3%. С ростом τ точность возрастает, и наоборот. Подобные зависимости были вычислены также и при других толщинах структуры и более высоких частотах модуляции.

Таким образом рассматриваемый бесконтактный метод представляет интерес для контроля значения скорости поверхностной рекомбинации на тыльной стороне базового слоя в n^+p-p^+ (p^+n-n^+) структуре, используемых для изготовления СЭ типа НТ. Это важно для выявления и отбраковки структур с недостаточной фоточувствительностью непосредственно после их появления и, соответственно, для снижения себестоимости изготавливаемых СЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. W.K. Metzger // Sol. Ener. Mater. and Sol. Cells. 2008. V. 92. P. 1123.
2. D.A. Wezep, et al. // 26th European Photovoltaic Sol. Ener. Conf. and Exhibition. Progr. in Photovoltaics: Res. and Appl. Munich. 2016. P. 1423.
3. A. Buczkowski et al. // Jour. Appl. Phys. 1991. V. 69. No. 9. P. 6495.
Doi: <http://doi.org/10.1063/1.348857>
4. Солнечные элементы технологии НТ.//
URL: <http://solar-front.livejournal.com/11644.html>
5. Takahiro Mishima et al. //Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells. 2011. V. 95. No 1. P.1821.
Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.030>
6. О.Г. Кошелев // Изв. РАН. Сер. Физ. 2017. Т. 81. № 1. С. 41.
DOI: 10.7868/S0367676517010148
7. O.G. Koshelev, V.A. Morozova // Sol.-St. Electr. 1996. V.9. P.1379.
8. О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев // Труды школы-семинара «Волны 2016».

Люминесцентная спектроскопия редкоземельных галлиевых боратов со структурным типом хантита

Н.Н. Кузьмин¹, К.Н. Болдырев²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

²Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва

kolyanfclm@gmail.com

Редкоземельные галлиевые бораты с общей формулой $RGa_3(BO_3)_4$, $R = Nd, Sm, Er, Dy, Ho$ имеют кристаллическую структуру природного минерала хантита, с пространственной группой $R32$ [1]. Образцы двойных боратов были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве с использованием растворителя $Bi_2O_3-B_2O_3$.

Спектры пропускания и люминесценции были получены в температурном (5 – 10К и комнатной температуре) и широком спектральном ($2000 - 20000\text{cm}^{-1}$) диапазонах на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR. Низкотемпературные измерения проводились с использованием криостата замкнутого цикла Cryomech 403. Измерение температуры проводилось с абсолютной погрешностью $\pm 0,5\text{K}$.

Исследуемые нами соединения относятся к широко изучаемому классу двойных редкоземельных боратов со структурным типом хантита. Наиболее известными представителями последних являются алюминиевые бораты. Они совмещают в себе хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства, характеризуются отсутствием концентрационного тушения, химической стойкостью, механической прочностью и относятся к материалам нового поколения для лазеров с самоудвоением частоты и самосмещением частот [2–4]. Галлиевые же бораты могут быть перспективны для использования в качестве синего и УФ- лазеров (край поглощения находится в УФ-части спектра – 300нм). Они могут применяться в таких сферах как оптическая запись и обработка информации, в качестве медицинских лазеров, лазеров накачки оптических волокон, источников для космической связи, а также для охраны окружающей среды (в качестве элементов атмосферных оптических зондов). Галлиевые бораты, как и алюминиевые, обладают ярко выраженными нелинейными оптическими свойствами. Самоудвоение частоты и самосмещение частот позволяет получить лазерную генерацию на одном кристалле в широком диапазоне длин волн. Кроме того, ожидается, что из-за структурных особенностей галлиевых боратов, они обладают большими временами жизни оптических метастабильных уровней даже при высокой концентрации (до 100%) используемого в лазерной схеме редкоземельного иона. Проводя сравнение двух представителей этого семейства нужно отметить, что алюминиевые бораты широко изучены в то время, как галлиевые бораты изучены мало.

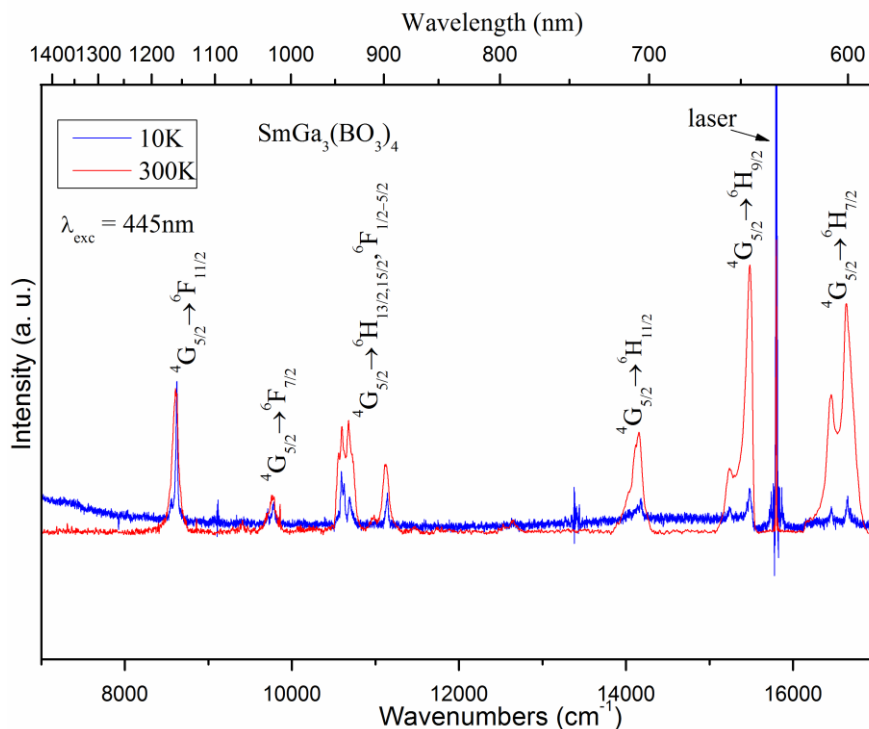


Рис. 1. Спектр люминесценции $\text{SmGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

Целью данной работы является исследование люминесцентных свойств редкоземельных галлиевых боратов. В результате работы были зарегистрированы спектры пропускания и люминесценции (рис. 1). На их основе были определены оптические переходы в редкоземельных боратах, проведено исследование штарковской структуры. Также нами было проведено измерение времён затухания люминесценции для наиболее интенсивных переходов в $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (~614нм), $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (~434нм), $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (532нм), которые составили 940мкс, 140мкс и 37,5мкс, соответственно. Установлена граница УФ поглощения для $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ – 300нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-3577.2017.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk “Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals” // Progress in Crystal Growth and Characterization of materials. – 1995. – Т. 31. – №. 3. – С. 179-278.
2. D. Jaque “Self-frequency-sum mixing in Nd doped nonlinear crystals for laser generation in the three fundamental colours: The NYAB case” // Journal of alloys and compounds. – 2001. – Т. 323. – С. 204-209.
3. M. Huang et al. “A CW blue laser emission by self-sum-frequency-mixing in Nd^{3+} : $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal” // Optics communications. – 2002. – Т. 208. – №. 1. – С. 163-166.
4. X. Chen et al. “Comparison of optical spectra of Nd^{3+} in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NAB), Nd : $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGAB) and Nd : $\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGYAB) crystals” // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – Т. 13. – №. 5. – С. 1171.

Исследование каскада магнитных фазовых переходов в сложном многоподрешёточном магнетике CuV_2O_4 методами оптической спектроскопии

А.Д. Молчанова¹, К.Н. Болдырев¹, Р.В. Писарев², М.Н. Попова¹

¹Институт Спектроскопии Российской академии наук

²Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук

nastvamolchanova@list.ru

Метаборат меди обладает сложной кристаллической структурой (пр. группа $I42d$ ($Z = 12$)), где магнитные ионы Cu^{2+} ($S = 1/2$) занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции ($4b$ и $8d$). Ионы меди различных позиций формируют две магнитные подсистемы $4b$ и $8d$, которые упорядочиваются при различных температурах $T_N = 21$ К и $T^* = 8.5$ К, соответственно.

Ранее нами было проведено подробное исследование структуры электронных $d-d$ переходов в широком диапазоне температур (1.3 – 300 К), в ходе которого ниже T_N был обнаружен линейный дихроизм в базовой плоскости ab тетрагонального кристалла для бесфононных линий (БФЛ) $\text{Cu}(4b)$ [1]. Установлено, что при этом линии $4b$ имеют дублетную структуру, связанную с магнитным Давыдовским расщеплением. Наблюдаемый нами дихроизм трижды меняет знак при температурах $T_1^* = 8.5$ К, $T_2^* = 8.0$ К и $T_3^* = 1.8$ К, и не исчезает вплоть до температуры 1.3 К. Полученные нами данные позволили уточнить предполагавшуюся ранее модель простой геликоидальной магнитной структуры ниже T^* . Мы показали, что в несоразмерной фазе метабората меди реализуются эллиптические магнитные структуры, причём при температурах T_1^* , T_2 и T_3^* происходит последовательная переориентация большой оси эллипса на $\pi/2$.

В продолжение изучения магнитной и электронной структур соединения была исследована температурная зависимость спектров люминесценции CuV_2O_4 .

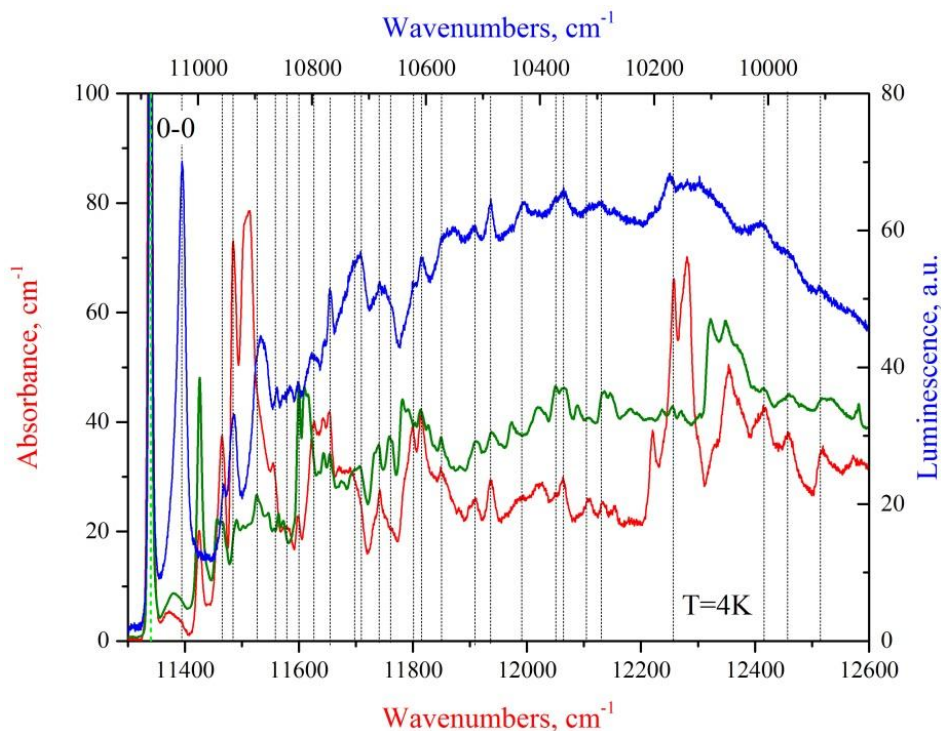


Рис. 1. Спектры поглощения (π и σ поляризации) и люминесценции вибронной структуры.

По спектрам люминесценции, также как и по спектрам поглощения, наблюдается богатая структура электрон-фононного взаимодействия. На рис. 1 представлено сопоставление спектров поглощения и люминесценции вибронной структуры метабората меди. Как видно из рисунка, между линиями вибронной структуры в спектрах, полученных различными методами, можно провести хорошее соответствие.

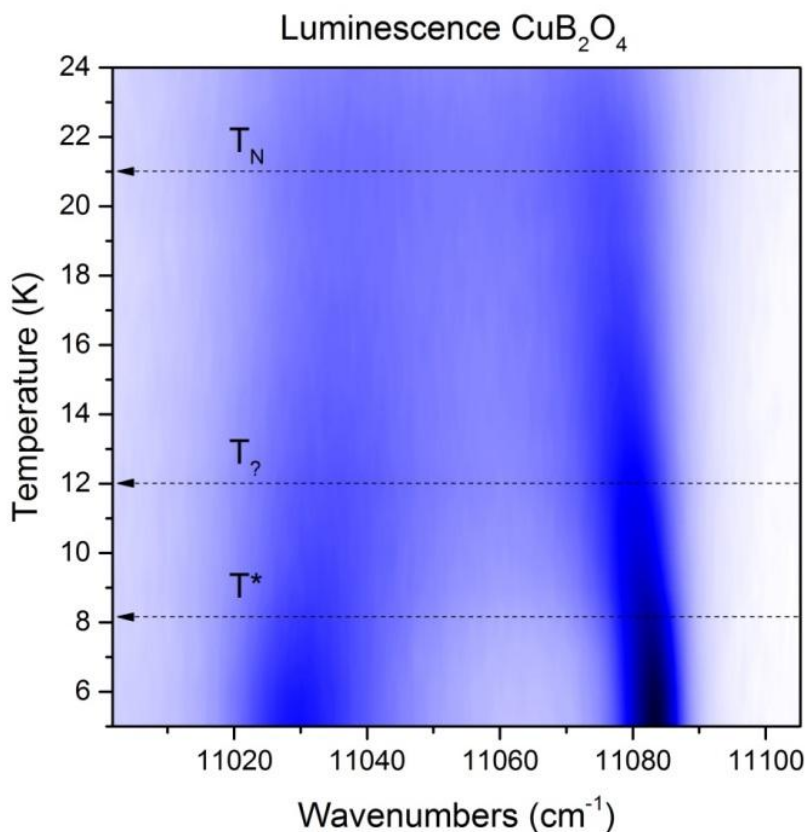


Рис. 2. Карта интенсивностей спектров люминесценции первой БФЛ $\text{Cu}(4b)$ и одномагнного спутника

Также на спектрах люминесценции наблюдается первая линия бесфононного поглощения с частотой $\nu = 11083 \text{ cm}^{-1}$ вместе одномагнным спутником, по которому, как и в спектрах поглощения, наблюдается образование щели в спектре спиновых волн. На рис 2 приведена температурная зависимость спектров люминесценции первой БФЛ и её магнного спутника, на которой отмечены температуры фазовых переходов T_N и T^* .

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-02-07451 и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3577-2017.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, M. N. Popova // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114, P 247210.

Терагерцовая спектроскопия магнитных возбуждений антиферромагнетика $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ в сильных магнитных полях

А.Д. Молчанова¹, К.Н. Болдырев¹, Р.В. Писарев², М.А. Просников², D. Kamensky³

¹Институт Спектроскопии Российской академии наук

²Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук

³Radboud University Nijmegen

nastyamolchanova@list.ru

Никелевый борат $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ обладает сложной структурой (пр. гр. $Pnmm$ (# 58)) минерала котоита. Ионы никеля Ni^{2+} , находящиеся в двух неэквивалентных октаэдрических кристаллографических позициях $2a$ и $4f$, формируют две магнитных подсистемы, которые упорядочиваются антиферромагнитно при температуре $T_N = 46$ К [1].

В недавней работе [2] проведено комплексное исследование динамики решётки монокристалла $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ методами ИК спектроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС), а также с помощью DFT ab-initio расчётов. Определены все ИК и КРС активные фононные моды, предсказанные теоретико-групповым анализом. Зависимости частоты от температуры для ряда фононов имеют выраженные особенности при T_N , что свидетельствует о спин-решёточном взаимодействии. Также при температуре антиферромагнитного упорядочения в спектрах ИК поглощения появляются новые фононные моды (см. Рис. 1.). Это свидетельствует о неизвестном ранее структурном фазовом переходе, происходящем одновременно с магнитным упорядочением.

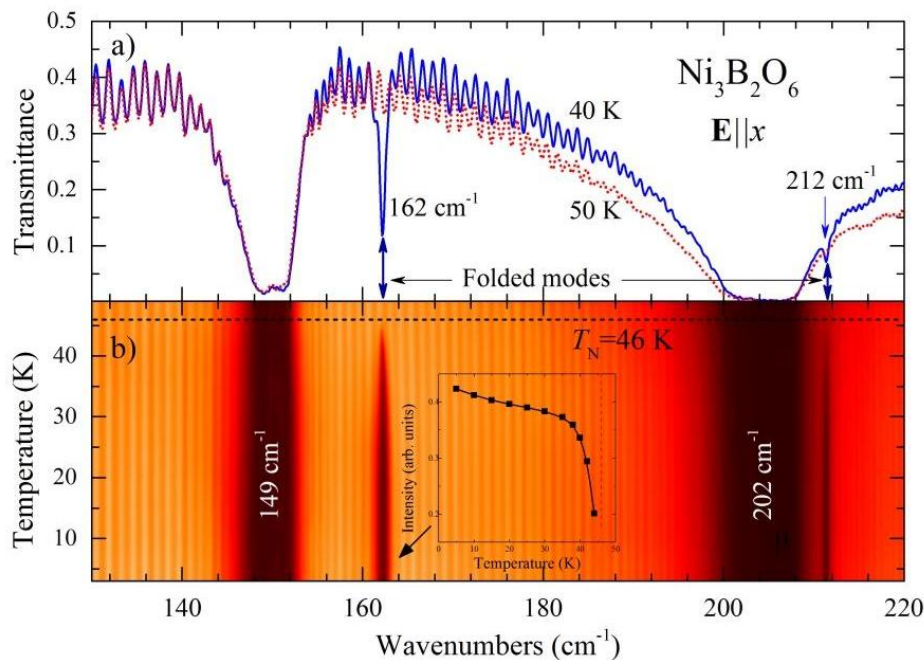


Рис. 1. Магнитоструктурный фазовый переход в $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$

Настоящая работа посвящена исследованию магнитной структуры и магнитных особенностей никелевого бората методами оптической спектроскопии. В терагерцовой области спектров пропускания были обнаружены две моды 17 и 26 cm^{-1} . Диапазон частот и температурная зависимость возбуждений позволили предположить, что они

имеют магнитную природу. С целью уточнения природы наблюдаемых особенностей было проведено исследование терагерцовых спектров пропускания никелевого бората в сильных магнитных полях (до 30 Тл). Полевая зависимость частот магнитных возбуждений от величины поля имеет ярко выраженный нелинейный характер (см. Рис. 2). Это может указывать на взаимодействие магнитных мод друг с другом (спин-спиновое взаимодействие).

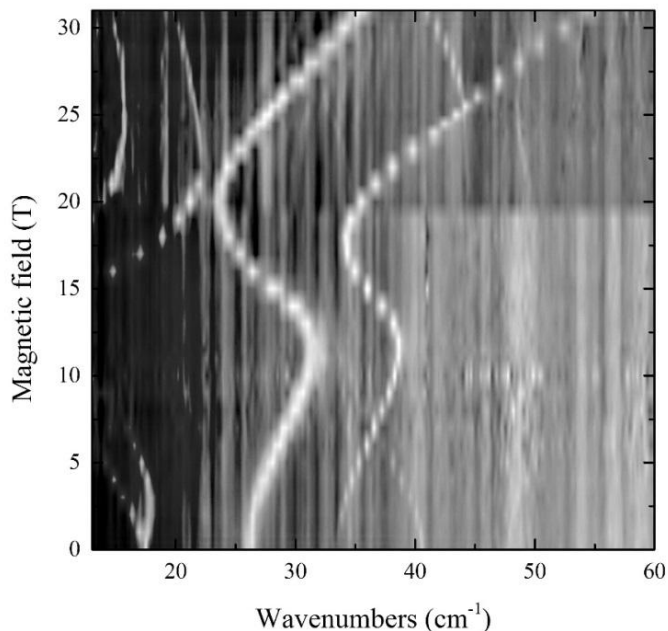


Рис.2. Зависимость терагерцового спектра пропускания монокристалла $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ от внешнего магнитного поля при $T = 1.5 \text{ K}$.

Кроме того, в сильных магнитных полях ($>10 \text{ Тл}$) наблюдается поведение магнитных мод, указывающее на фазовый переход типа «спин-флоп».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-02-07451 и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3577-2017.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, M. N. Popova // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114, P 247210.
1. L.N. Bezmaternykh, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, E.V. Eremin, O.A. Bayukov, I.I. Nazarenko, D.A. Velikanov // Phys. Stat. Solidi. B. 2012. V. 249, P. 1628.
2. R.V. Pisarev, M.A. Prosnikov, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, E.M. Roginskii, K.N. Boldyrev, A.D. Molchanova, M.N. Popova, M.B. Smirnov, V. Yu. Kazimirov // Phys. Rev. B. 2016. V. 93, P. 134306.

Магнитная гиперполяризация ядер и альтернативные способы усиления сигналов в МРТ

Ю.А. Пирогов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Физический факультет

yupi937@gmail.com

Магнитно-резонансная томография в современном виде была придумана всего 40 лет назад и отмечена в 2003 году Нобелевской премией по медицине, лауреатами ее были Пол Лотербур (университет Стоуни-Брук, Нью-Йорк, США) и Питер Мэнсфилд (Ноттингемский университет, Великобритания). На самом деле, первое предложение об использовании явления ЯМР для магнитно-резонансной визуализации было высказано на 13 лет раньше молодым офицером Советской армии В.А. Ивановым. К сожалению, патент Иванова сначала был отклонен нашим Патентным институтом и одобрен лишь в 1986 году, когда МРТ сканеры появились уже в большинстве многопрофильных клиник во все мире. Сейчас же никакой серьезный диагноз не ставится врачами без прохождения МРТ диагностики. Метод исключительно информативен, особенно при диагностике мягких тканей живых организмов. Однако уровень ЯМР сигналов, формирующих МРТ изображение, как правило, невелик и для повышения отношения сигнала к шуму приходится применять специальные методы накопления ЯМР отклика и математической обработки изображений с существенными временными затратами. Величина сигнала определяется разницей в населенности основного и возбужденного резонансным радиочастотным воздействием уровней, на которых располагаются выделенные заданным магнитным полем ядра замагниченного ансамбля. При комнатной температуре эта разница населенностей, определяющая поляризацию ансамбля, крайне невелика. Однако с помощью специальных гиперполяризационных приемов поляризация, а вместе с ней и ЯМР сигнал может быть увеличена на 5-6 порядков, что приведет к кардинальному улучшению сигнальных МРТ характеристик – уменьшению времени анализа, увеличению пространственного разрешения и контраста получаемых изображений. Впервые эта методика была разработана в Ноттингемском университете в МРТ Центре имени сэра Питера Мэнсфилда. Она позволила решить одну важнейшую, до этого нереализуемую задачу наблюдения тканей органов дыхания, внутренних очертаний легких, содержащих очень мало протонов, на ларморову частоту которых настроены регулярные медицинские томографы. Была разработана методика лазерной поляризации ядер благородных газов ксенона, гелия, криптона, вдыхание которых обеспечивает яркий отклик при настройке томографа на ларморову частоту гиперполяризованного газа. В дальнейшем была поставлена задача обнаружения областей локализации введенных в организм молекул лекарственных препаратов, содержащих, например, атомы углерода C^{13} или кремния-29. Для этого была разработана методика динамической поляризации ядер (ДПЯ) при сверхнизких (субгелиевых) температурах и микроволновой накачке электронного ансамбля на частоте ЭПР с последующей передачей намагниченности электронов поляризуемым ядрам. Весьма затратная процедура, связанная с очень быстрой потерей гиперполяризованного состояния при размораживании препарата и инъекции его в организм. Однако сигнал от ядер, находящихся даже в несколько деполаризованном состоянии, оказывается настолько больше регулярных уровней, что яркие и отчетливые изображения тканей, содержащих гиперполяризованные вещества, удается получить за очень короткие времена, измеряемые десятками секунд. Поэтому трудности метода ДПЯ, формирующего гиперполяризованное состояние, могут считаться вполне

оправданными, если находящиеся в этом состоянии вещества обеспечивают визуализацию, не реализуемую обычными способами. Эта методика развивается и в последние два года получила серьезное, поистине прорывного характера продолжение: микрочастицы кремния-29, покрытые полимерной оболочкой, будучи подвергнутыми воздействию ДПЯ процедур смогли удерживать гиперполяризованное состояние при комнатной температуре в течение десятков минут, до получаса. Теперь при использовании гиперполяризованных частиц кремния-29 в качестве либо самостоятельного лекарственного препарата либо в качестве биоконтейнера можно уверенно регистрировать место их нахождения в организме. Физическая природа замедленной релаксации гиперполяризованного состояния частиц Si-29 заключается в действии многоступенчатых процессов диффузии намагниченного состояния от поверхностных слоев во внутренние отделы микрочастиц при намагничивании и обратной такого же рода ступенчатой деполяризационной диффузии после их размораживания. В этом процессе присутствуют 3 основных этапа. При помещении микрочастиц в магнитное поле интенсивностью 1-2 Тл и облучении микроволнами на частоте 80-90 ГГц квазисвободные электроны на дефектах поверхности кремния под полимерной оболочкой поляризуются за счет эффекта ЭПР и передают затем свою намагниченность верхним слоям ядер Si-29 посредством электрон-ядерного эффекта Оверхаузера. В свою очередь от гиперполяризованных поверхностных слоев ядер кремния намагниченность переносится на более глубокие слои под действием ядер-ядерного эффекта Оверхаузера и т.д. до полного гиперполяризованного состояния. Такой процесс диффузии намагниченности от наружных слоев кремниевых частиц до глубоких занимает 10-20 часов, тогда как обратная диффузия размагничивания от наружных слоев к глубинным протекает намного быстрее - около получаса, которого, однако, вполне достаточно для медицинских процедур.

Однако гиперполяризационные технологии являются весьма затратными и трудоемкими, требуя для своей реализации наличие криогенной инфраструктуры в комбинации со специальными микроволновыми или лазерными установками. В этой связи актуальными являются поиски других, альтернативных способов улучшения МРТ визуализации, не связанных с гиперполяризационными процедурами. Одним из таких методов является использование фторсодержащих препаратов, дающих на ларморовой частоте фтора-19 достаточно интенсивный сигнал. Работа томографа на частоте фтора является функционально близкой к протонной ЯМР томографии – ларморова частота ядер фтора всего на 5% отличается от протонной и допускает перестройку стандартных приемно-передающих катушек медицинских томографов на частоту фтора-19, природное содержание которого является 100%-ным, т.е. даже лучшим, чем у водорода. Особым достоинством медицинской диагностики на ядрах фтора является почти полное отсутствие этих ядер в тканях человека и животных – ЯМР сигнал от введенных ядер фтора-19 будет наблюдаться, таким образом, на нулевом сигнальном фоне тканей, свободных от введенного в организм фторсодержащего препарата. Наиболее ярко достоинство фторных методик МРТ по сравнению с гиперполяризацией проявляется при диагностике полых областей, например, легких или желудочно-кишечного тракта. Так, наполнение легких фторными газами дает четкое изображение внутренней структуры органов дыхания и позволяет выявить патологические морфологии на стенках легочной ткани. Инъекция специально синтезированных фторсодержащих жидкостей может также существенно улучшать контрастирование МРТ изображений.

Исследования на ядрах фтора-19 были выполнены на оборудовании ЦКП и УНУ «Биоспектротомография» и поддержаны грантом РФФИ №17-02-00465 А.

Измерение коэффициентов пропускания и отражения нанометровых пленок меди и золота в СВЧ диапазоне

С.М. Пронин¹, В.Г. Андреев¹, В.А. Вдовин², И.А. Хорин³

¹Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

²ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН

³ФТИ РАН

strelokxxx94@gmail.com

Ультратонкие металлические пленки имеют большой научный и практический интерес во многих микро - и оптоэлектронных приложениях благодаря уникальным оптическим и электрическим свойствам. Нанометровые металлические пленки могут представлять собой непрерывные или прерывистые (островковые) структуры. Очевидно, что из-за островной структуры коэффициенты пропускания и отражения металлических пленок меняются и, как следствие, изменяется их электропроводность. Тип наплавленного металла, форма, размер и поверхностная плотность островков являются ключевыми факторами, влияющими на электрические и оптические свойства тонкой металлической пленки.

В работе [1] были сделаны измерения оптических коэффициентов меди и золота. Целью настоящей работы является детальное изучение оптических коэффициентов пленок Au и Cu нанометровой толщины на длине волны 3 см. Оба металла обладают высокой электропроводностью и широко используются в наноэлектронике.

Нанометровые пленки Cu и Au были синтезированы на кварцевых подложках (20x32 мм², 2 мм толщиной) и Si (100) методом магнетронного напыления установкой Leybold Z-550 при различных временах осаждения. Расстояние от мишени до подложки составляло около 6 см; причем держатель подложки охлаждался. Во время осаждения подложки вращалась со скоростью 4 об/мин, чтобы получить однородное качество и толщину пленки при различных временах напыления. Скорость осаждения при напылении составляла 0,1 нм/с. Толщины пленок Cu, полученные на подложках из кварца и Si, составляли 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 7,5, 10 нм. Толщина золотых пленок составляла 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 4,0, 5,0, 10, 15, 20 нм.

Экспериментально измеренные значения коэффициентов прохождения для плёнок золота и меди представлены на рис. 1.

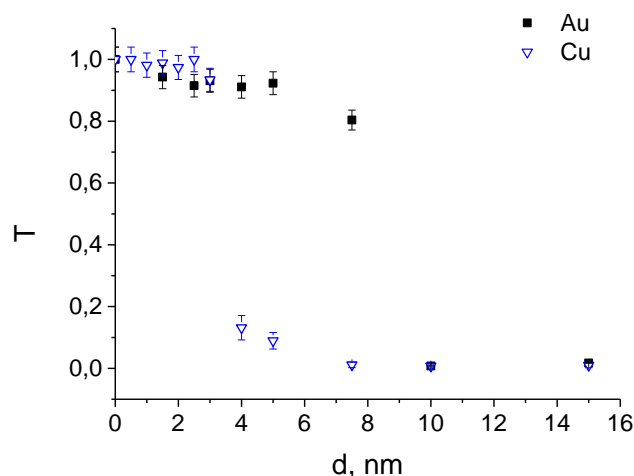


Рис. 1. Экспериментальные точки для тонких плёнок золота и меди.

Как видно из графика, Cu и Au плёнки почти прозрачны для 3 см излучения при толщинах 3 и 7,5 нм соответственно. Увеличение толщины приводит к резкому уменьшению коэффициента прохождения T почти до нулевого значения. Далее были сопоставлены экспериментальные данные с теоретическими. Эти зависимости показаны на рис.2 и рис.3 для меди и золота соответственно.

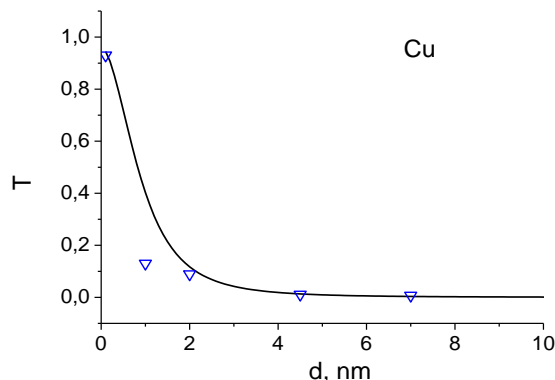


Рис.2. Эксперимент (треугольники) и теоретическая кривая для коэффициента прохождения плёнок меди.

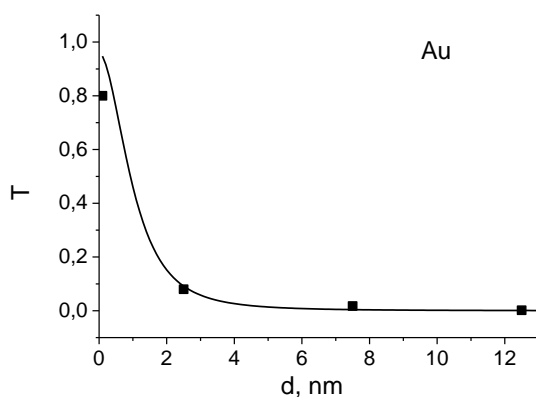


Рис. 3. – Эксперимент (квадратики) и теоретическая зависимость для коэффициента прохождения плёнок золота.

Несколько экспериментальных точек на обоих графиках достаточно хорошо соответствуют рассчитанным кривым. Это означает, что структура поверхности пленки становится непрерывной при заданных толщинах ($d > 3$ нм для Cu и $d > 7,5$ нм для Au). Полученные при различных толщинах SEM-изображения поверхности пленки подтверждают островкоподобную структуру пленок толщиной менее 3 нм (Cu) и 7 нм (Au).

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-07-01246 и 16-29-09581.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.М. Пронин, В.А. Вдовин, В.Г. Андреев “Исследование оптических коэффициентов нанометровых пленок меди и золота в СВЧ диапазоне” // Учен. зап. физ. фак-та Моск. ун-та. 2016. № 5. 165411.

Исследование влияния лазерного УФ - излучения на оптические свойства полимеров

С.И. Пырикова

АО ФЦНИВТ «СНПО «Элерон» ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Акционерное общество «Федеральный центр науки и высоких технологий» «Специальное научно-производственное объединение «Элерон», Москва

erlazer@mail.ru

Исследование взаимодействия лазерного излучения с полимерами является одним из успешно развивающихся направлений лазерных технологий. Область практического применения охватывает военные, биомедицинские, экологические и отраслевые направления. Изучение закономерностей и описание распространения, поглощения, рассеяния, ослабления излучения в полимерах актуально для развития и разработки лазерных технологий управления процессами деструкции полимеров.

Особенности структуры полиэтилена и его энергетические характеристики подробно рассмотрены в [1].

В работе теоретически исследованы предпосылки нетепловых механизмов взаимодействия лазерного излучения с полимерами [2,3]. Обоснован интерес и перспективность экспериментального исследования взаимодействия излучения УФ - области спектра (200-350 нм) на примере полиэтилена высокого давления низкой плотности.

Экспериментально показана зависимость влияния пространственно-энергетических характеристик лазерного излучения ультрафиолетового диапазона на характер изменения оптической плотности исследуемых образцов полиэтилена с диапазоном толщин от 30 мкм до 200 мкм. Опытным путем установлено снижение на 30 % оптической плотности локальных зон воздействия лазерного излучения в процессе пятимесячного хранения образцов полиэтилена в лабораторных условиях. Получены пороговые дозовые зависимости нетеплового действия лазерного излучения, а также зависимости изменения оптической плотности полиэтилена от режимов лазерной обработки образцов. Создан экспериментальный макет для получения статических и динамических внутрискруктурных изображений в полиэтилене. Разработана электронная масштабируемая библиотека режимов лазерной обработки полимеров для автоматизации процесса нанесения скрытых изображений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.А. Виноградов, К.Е. Перепелкин, Г.П. Мещерякова “Действие лазерного излучения на полимерные материалы” 2 кн. Спб.: Химия, 2009.
2. Б.А. Виноградов “Лазерная деструкция полимеров” Благовещенск: Дальнаука, 1995. 202 с.
3. Б.А. Виноградов, К.Е. Перепелкин, Г.П. Мещерякова “Действие лазерного излучения на полимерные материалы” 2 кн. СПб.: Наука, 2009.

Магнитно-резонансная томография на ядрах натрия

Э.Г. Садыхов¹, Ю.А. Пирогов², Н.В. Анисимов², М.В. Гуляев²

¹Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
forward1292@gmail.com

Натрий играет важную роль в организме человека и животных. Он участвует в поддержании гомеостаза организма через регуляцию осмотического давления и кислотно-щелочного баланса [1]. Ионы натрия включены в физиологию клетки через регуляцию трансмембранного электрохимического градиента, таким образом, участвуя в сердечной деятельности, в передаче нервных импульсов и мышечных сокращениях. Концентрация натрия чувствительна к изменениям метаболического состояния тканей и нарушениям целостности клеточных мембран.

Внутриклеточное вещество составляет около 80% объема ткани с концентрацией натрия 10 – 15 мМ, остальные 20% занимает внеклеточное пространство с концентрацией натрия 140 – 150 мМ. Клетки в здоровых тканях поддерживают градиент концентрации натрия между внутри- и внеклеточным компартментами через клеточную мембрану, и любое нарушение энергетического метаболизма или целостности мембраны клетки приводит к росту концентрации внутриклеточного натрия. Потоки натрия внутрь и вне клеток происходят с помощью разных механизмов: управляемые напряжением и лиганд-зависимые Na^+ каналы, $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ обменники, Na^+/H^+ обменники, $\text{Na}^+/\text{бикарбонат}$ (HCO_3^-) котранспортеры, $\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{2Cl}^-$ котранспортеры, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ обменники, Na^+/K^+ -АТФаза [2].

Естественное содержание ЯМР-активного изотопа ^{23}Na близко к 100%. Его ларморова частота на ~5% больше частоты ядра ^{13}C и составляет ~26% от частоты протонов. Гиромагнитное отношение ядер натрия $\gamma = 11.26$ МГц/Тл. ^{23}Na имеет спин 3/2 и, следовательно, обладает ядерным квадрупольным моментом. ЯМР чувствительность натрия равна 9.2% от ЯМР чувствительности протонов, а концентрация натрия *in vivo* в ~2000 раз меньше концентрации протонов воды. Поэтому ^{23}Na -МРТ имеет отношение сигнал-шум (ОСШ), в 3000 – 20000 раз меньшее ОСШ ^1H -МРТ (в зависимости от концентрации в органах и тканях). В биологических тканях взаимодействие квадрупольного момента с градиентами электрического поля, создаваемого электронным окружением ядра, приводит к двухэкспоненциальной T_2 релаксации. Короткая T_2 компонента $T_{2,\text{fast}} = 0.5 - 5$ мс дает 60% вклад в МР сигнал, длинная T_2 компонента $T_{2,\text{slow}} = 15 - 30$ мс соответствует 40% сигнала. Для регистрации обеих компонент поперечной релаксации необходимо применять импульсные последовательности с ультракоротким временем эхо ($TE < 0.5$ мс).

При многих патологических состояниях регистрируется повышение концентрации натрия, которое может быть вызвано ростом концентрации внутриклеточного натрия, увеличением внеклеточного объема с постоянной концентрацией натрия (140 – 150 мМ) или увеличением васкуляризации (расширением сосудистой сети). Считается, что наиболее точный подход в изучении состояния тканей *in vivo* заключается в выделении МР сигнала от внутриклеточного компартмента. Концентрация внутриклеточного натрия и релаксационные свойства дают дополнительную полезную информацию о жизнеспособности клеток (гомеостаз, энергетическое состояние, функция натриевого насоса) [3]. В других случаях представляет интерес выделение сигнала от внеклеточного натрия (например, при остеоартрите). Методы, позволяющие разделить сигналы от внутри- и внеклеточного натрия, можно классифицировать следующим образом: применение химсдвиговых

реагентов, диффузионно-взвешенный метод, инверсия-восстановление, множественные квантовые фильтры, метод подбора оптимальной формы импульса.

Химсдвиговые реагенты, представляющие собой хелаты лантаноидов [4 – 6], не проникают через клеточные мембраны и поэтому создают частотный сдвиг для ядер натрия во внеклеточном пространстве (рис. 1). В зависимости от концентрации, химический сдвиг составляет 20 – 40 ppm. Данные вещества токсичны, в связи с чем не могут использоваться при исследованиях человека.

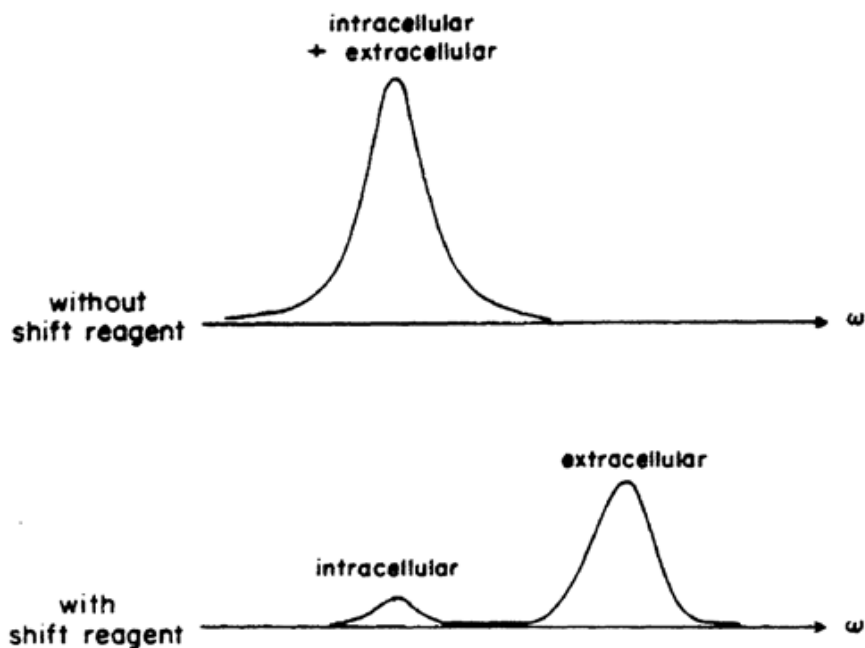


Рис. 1. ^{23}Na ЯМР спектры, полученные без добавления (вверху) и с добавлением (внизу) химсдвигового реагента

Диффузионно-взвешенный метод позволяет разделить сигналы от внутри- и внеклеточного натрия на основании различия в свойствах движения ионов натрия в двух компартментах [7]. Данный метод использует ограниченность движения внутриклеточного натрия, делая его менее чувствительным к дефазировке градиентом.

Применение метода инверсия-восстановление основано на различии времен T_1 релаксации ядер натрия в разных компартментах. Поскольку время T_1 релаксации внеклеточного или свободного натрия в жидкостях больше времени T_1 релаксации внутриклеточного натрия, то методом инверсия-восстановление можно подавить вклад в сигнал от ядер натрия в одном из компартментов [8].

В режиме медленного движения, при котором наблюдается двухэкспоненциальная релаксация, множественные квантовые когерентности (переходы) могут быть возбуждены и селективно зарегистрированы при помощи импульсной последовательности MQF (multiple quantum filter) [9]. Движение ионов внутриклеточного натрия медленное, тогда как ионы внеклеточного натрия находятся в режиме быстрого движения. Таким образом, MQF-последовательность, в частности, TQF-последовательность (triple quantum filter) (рис. 2), может быть использована для выделения сигнала от внутриклеточного натрия. Недостатками данного метода являются низкая чувствительность и длинный фазовый цикл.

Стратегии оптимизации импульса, основанные на теории оптимального контроля, могут применяться в задачах оптимального возбуждения центрального перехода при квадрупольном взаимодействии и релаксации [10], селективной регистрации

упорядоченных ионов натрия [11] и для дифференциации между быстрыми и медленными ионами натрия [12]. Данный метод позволяет получать ^{23}Na МР изображения с улучшенными чувствительностью и контрастом.

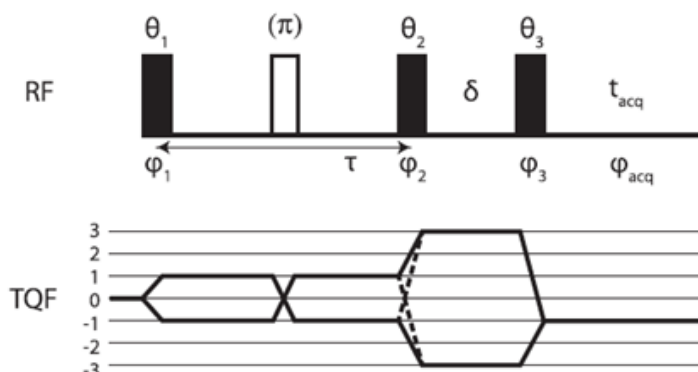


Рис. 2. Импульсная последовательность TQF. Углы поворота $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$, фазовый цикл $\varphi_1 = 30^\circ, 90^\circ, 150^\circ, 210^\circ, 270^\circ, 330^\circ$, $\varphi_2 = \varphi_1$, $\varphi_3 = 90^\circ$, $\varphi_{\text{acq}} = 0, 180^\circ$. δ – задержка, τ – время подготовки, t_{acq} – время сбора сигнала [13]

Количественное определение концентрации натрия осуществляется путем размещения фантомов с известными концентрацией натрия и временами релаксации в пределах поля обзора изображений. Определяется линейная регрессионная зависимость между интенсивностью сигнала от фантомов и концентрацией натрия. Регрессионная модель используется для построения карты концентрации натрия в ткани (TSC, tissue sodium concentration).

^{23}Na -МРТ – количественный метод *in vivo*, позволяющий определять биохимические маркеры целостности клеток и жизнеспособности тканей. Введение данного метода в рутинную клиническую практику расширит диагностические возможности МРТ, повысит информативность исследований и точность постановки диагнозов, улучшит контроль эффективности терапии и прогнозирование исхода заболеваний.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Burnier “Sodium in Health and Disease” Informa Healthcare USA, Inc., New York, 2008.
2. E. Murphy, D.A. Eisner // *Circ. Res.* 104 (2009) 292 – 303.
3. R.B. Hutchison, J.I. Shapiro // *Concepts Magn. Reson.* 3 (1991) 215 – 263.
4. R.K. Gupta, P. Gupta, R.D. Moore // *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 13 (1984) 221 – 246.
5. H. Naritomi et al. // *Biophys. J.* 52 (1987) 611 – 616.
6. P.M. Winter, N. Bansal // *Magn. Reson. Med.* 45 (2001) 436 – 442.
7. J.W. van der Veen et al. // *Magn. Reson. Med.* 29 (1993) 571 – 574.
8. P. Rong, R.R. Regatte, A. Jerschow // *J. Magn. Reson.* 193 (2008) 207 – 209.
9. G. Jaccard, S. Wimperis, G. Bodenhausen // *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6282 – 6293.
10. J.S. Lee, R.R. Regatte, A. Jerschow // *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 174501.
11. J.S. Lee, R.R. Regatte, A. Jerschow // *J. Magn. Reson.* 200 (2009) 126 – 129.
12. J.S. Lee, R.R. Regatte, A. Jerschow // *Chem. Phys. Lett.* 494 (2010) 331 – 336.
13. G. Madelin et al. // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 79 (2014) 14 – 47.

Функция диэлектрического отклика релаксорных сегнетоэлектриков $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ по данным широкополосной спектроскопии

С.В. Чучупал¹, Г.А. Командин¹, А.А. Буш², О.Е. Породинков¹,

И.Е. Спектор¹, Ю.Г. Гончаров¹, Д.С. Серёгин²

¹Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН

²Московский технологический университет (МИРЭА)

MirrorMan@yandex.ru

Изучение функции электродинамического отклика твёрдых растворов структурного семейства перовскита направлено на углубленное понимание широчайшего спектра физических явлений, присущих этим материалам. К таким явлениям прежде всего относятся пиро-, пьезо-, сегнетоэлектрические и магнитоэлектрические свойства, которые непосредственно проявляются в широкодиапазонных спектрах комплексной диэлектрической проницаемости и динамической проводимости [1]. Твёрдые растворы $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$, принадлежащие к структурному семейству перовскита, обладают высокими температурами Нееля и Кюри. Изучение электродинамических характеристик этой системы методами широкополосной диэлектрической спектроскопии является одним из важнейших факторов, необходимых для установления общих закономерностей электродипольного и спинового упорядочения в системах, имеющих структурное разупорядочение.

Цель работы — провести исследование твёрдых растворов релаксорных сегнетоэлектриков $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ с использованием экспериментальных и аналитических методов широкополосной диэлектрической спектроскопии функции диэлектрического отклика в диапазоне от 120 Гц до 120 ТГц для концентраций x скандия от 5 до 80%.

Керамические образцы изготовлены в виде дисков диаметром 8–10 мм по стандартной керамической технологии путём смешивания компонентов, их отжига и спекания. Из данных дисков были получены образцы с плоскопараллельными полированными гранями толщиной $\sim 0,3\text{--}0,5$ мм в зависимости от прочности конкретного состава. Для этих образцов выполнены измерения спектров отражения в ИК-диапазоне и пропускания в миллиметровом диапазоне длин волн. Низкочастотные данные по величинам диэлектрической проницаемости и тангенсу угла диэлектрических потерь получены на измерителе иммитанса E7-20.

На рис. 1 точками показаны экспериментальные спектры отражения и пропускания, полученные в миллиметровом и ИК-диапазонах для концентраций скандия 30 и 60%. Качественно спектры отражения сходны между собой и имеют вид, типичный для перовскитов. Особенности в спектрах наиболее явно проявляются в низкочастотной области, где зарегистрирован необычно высокий уровень коэффициента отражения. Коэффициент пропускания в миллиметровом диапазоне мал и не превышает 10^{-3} . Исходя из этого, сделано предположение о сильном влиянии на колебательный спектр низкочастотной полосы, край которой регистрируется методами субмиллиметровой спектроскопии.

Экспериментальные спектры, измеренные в различных диапазонах частот, совместно проанализированы с применением четырёхпараметрической факторизованной модели дисперсии Лиддена — Сакса — Теллера, Куросавы [2], [3]. Для проведения анализа была выбрана данная модель, поскольку в силу учёта взаимодействия всех колебаний она способна наиболее адекватно описать сложный

спектр такой разупорядоченной системы, как $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Результаты моделирования спектров пропускания и отражения на рис. 1 показаны сплошными линиями. Для оценки влияния низкочастотной поляризации на спектр электродипольных колебаний твёрдых растворов вклад низкочастотной дисперсии в области 120 Гц — 1 МГц описан в рамках единой модели с представлением релаксационных процессов переторможенными осцилляторами. Замена релаксационной модели Дебая [4], не удовлетворяющей правилу сумм, на модель осциллятора дала возможность исключить искажения модельного колебательного спектра.

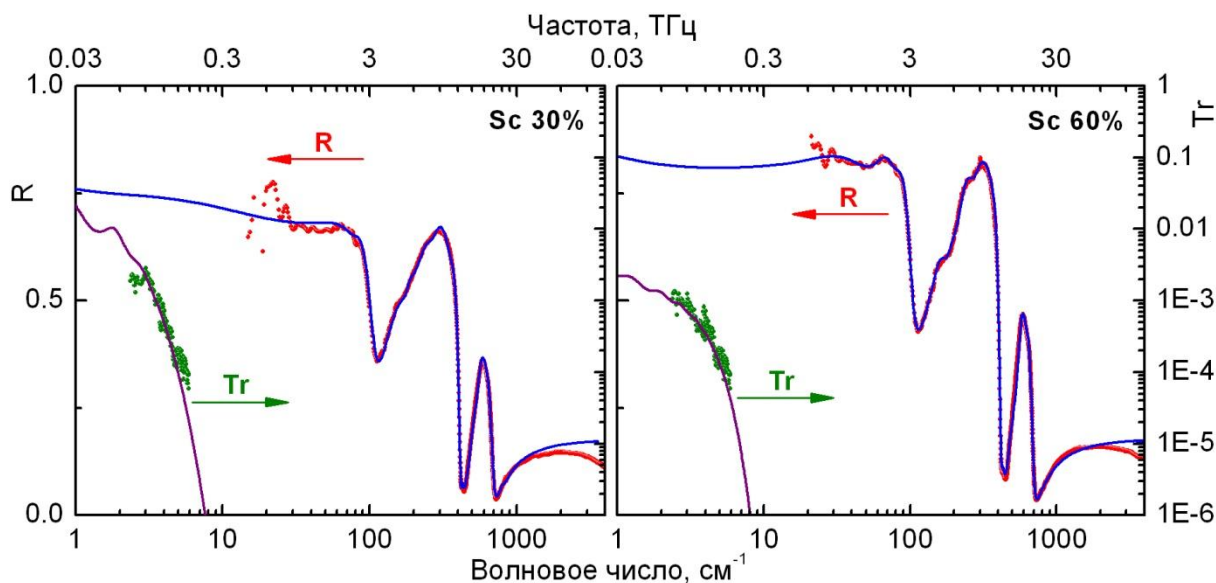


Рис. 1. Спектры отражения $R(\nu)$ и пропускания $Tr(\nu)$ $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (точки — эксперимент, линии — модельный расчёт) для двух концентраций x скандия.

Моделирование функции диэлектрического отклика на низких частотах носит оценочный характер, в то время как на инфракрасных частотах с помощью четырёхпараметрической факторизованной модели было получено количественное описание диэлектрического отклика системы $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ и были определены дисперсионные параметры колебательного спектра с хорошей точностью.

В результате совместного анализа экспериментальных результатов, полученных импедансометрическим методом, данных субмиллиметровой и ИК-Фурье-спектроскопии стало возможным построение представленных на рис. 2 частотно-концентрационных панорам диэлектрической проницаемости для твёрдых растворов $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$.

Из анализа полученных частотно-концентрационных панорам вытекают следующие выводы:

- 1) Предполагается наличие дополнительной дисперсии в микроволновой области спектра.
- 2) Максимальные величины диэлектрической проницаемости смещены в область с низкой концентрацией скандия.
- 3) Присутствует немонотонное изменение величины и спектра диэлектрической проницаемости в области ниже 50% Sc.

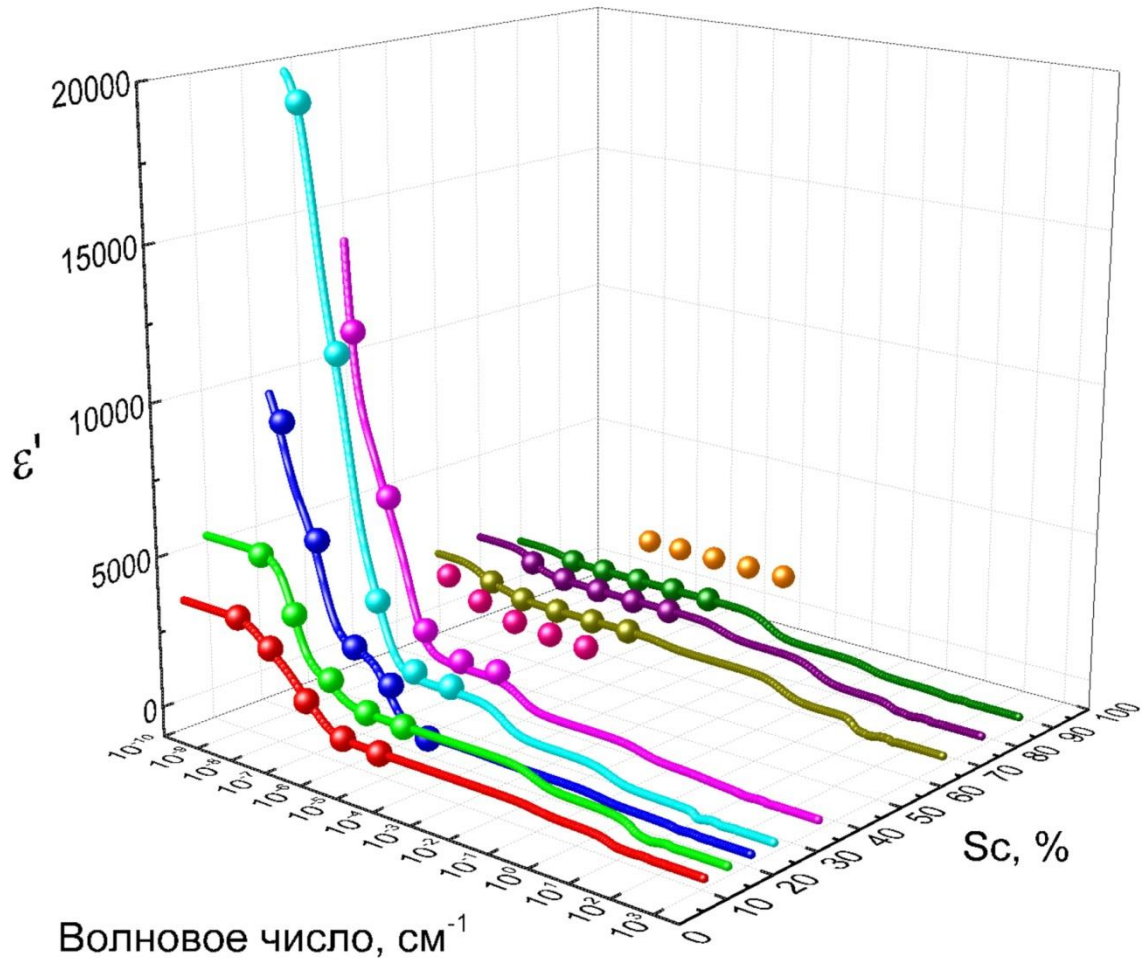


Рис. 2. Спектры диэлектрической проницаемости $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$. Точки — импедансометрические данные, линии — расчёт по факторизованной модели дисперсии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-02-00223 и № 15-02-04647) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 734 госзадания).

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Buixaders, S. Kamba, J. Petzelt // *Ferroelectrics*, 2004, V. 308, No. 1, P. 131.
2. A.S. Chaves, S.P.S. Porto // *Solid State Comm.*, 1973, V. 13, No. 7, P. 865.
3. L. Merten, G. Lamprecht // *Phys. Stat. Solidi (b)*, 1970, V. 39, No. 2, P. 573.
4. A.K. Jonscher // *Nature*, 1977, V. 267, No. 5613, P. 673.

Томографическое восстановление скорости звука, плотности среды и поглощения

Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева, А.С. Шуруп
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра акустики
burov@phys.msu.ru

Акустическая томография является перспективным методом восстановления внутренних характеристик исследуемых объектов. Основными такими характеристиками являются пространственные распределения скорости звука $c(\vec{r})$, плотности среды $\rho(\vec{r})$, амплитудного коэффициента поглощения $\alpha(\vec{r}, \omega)$, а также вектора скорости течений $\vec{v}(\vec{r})$, где ω – циклическая частота. В ряде случаев (например, в задачах ранней диагностики новообразований в маммологии) непосредственным влиянием течений (кровотока) на данные рассеяния можно пренебречь [9]. Ниже обсуждается численная реализация алгоритма, позволяющего воспроизвести в задачах томографического типа при $\vec{v} \equiv 0$ отдельно функции $c(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega)$, $\rho(\vec{r})$, а также показатель степени частотной зависимости коэффициента поглощения $\zeta(\vec{r})$, который является дополнительным информативным параметром.

При временной зависимости полей $\sim \exp(-i\omega_j t)$ комплексная спектральная амплитуда $p(\vec{r}; \omega_j)$ поля акустического давления подчиняется уравнению [10]:

$$\nabla^2 p(\vec{r}; \omega_j) + \frac{\omega_j^2}{c_0^2} p(\vec{r}; \omega_j) = \left\{ \omega_j^2 \left(\frac{1}{c_0^2} - \frac{1}{c^2(\vec{r})} \right) - 2i \omega_j \frac{\alpha(\vec{r}, \omega_j)}{c(\vec{r})} \right\} p(\vec{r}; \omega_j) + \frac{\nabla \rho(\vec{r}) \nabla p(\vec{r}; \omega_j)}{\rho(\vec{r})}, \quad (1)$$

где c_0 – скорость звука в однородной непоглощающей фоновой среде; индекс j соответствует конкретной рабочей частоте $\omega_j > 0$. Подстановка Бергманна

$u(\vec{r}; \omega_j) \equiv p(\vec{r}; \omega_j) \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r})}}$ ($\rho_0 \equiv \text{const}$ – плотность фоновой среды) приводит (1) к виду

$$\nabla^2 u(\vec{r}; \omega_j) + \frac{\omega_j^2}{c_0^2} u(\vec{r}; \omega_j) = v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j) u(\vec{r}; \omega_j), \quad \text{где}$$

$$v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j) = \omega_j^2 \left(\frac{1}{c_0^2} - \frac{1}{c^2(\vec{r})} \right) + \sqrt{\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0}} \nabla^2 \left(\sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r})}} \right) - 2i \left(\frac{\omega_j}{\omega_0} \right)^{\zeta(\vec{r})+1} \frac{\omega_0 \alpha(\vec{r}, \omega_0)}{c(\vec{r})}. \quad (2)$$

В (2) частотная зависимость коэффициента поглощения характеризуется показателем степени $\zeta(\vec{r})$: $\alpha(\vec{r}, \omega_j) = \left(\frac{\omega_j}{\omega_0} \right)^{\zeta(\vec{r})} \alpha(\vec{r}, \omega_0)$; здесь $\omega_0 > 0$ – средняя рабочая частота.

При постановке обратной задачи предполагается, что область рассеяния \mathfrak{R} , в которой локализованы искомые неоднородности $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ и $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$, не пересекается как с областью сосредоточения источников полей, зондирующих область \mathfrak{R} , так и с областью \mathcal{Y} , в которой измеряются данные рассеяния – прошедшие через \mathfrak{R} поля $p(\vec{y}; \omega_j)$, $\vec{y} \in \mathcal{Y}$. Разработаны различные методы восстановления функции $v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$ на основе данных $p(\vec{y}; \omega_j)$, когда область \mathcal{Y} окружает область \mathfrak{R} [11].

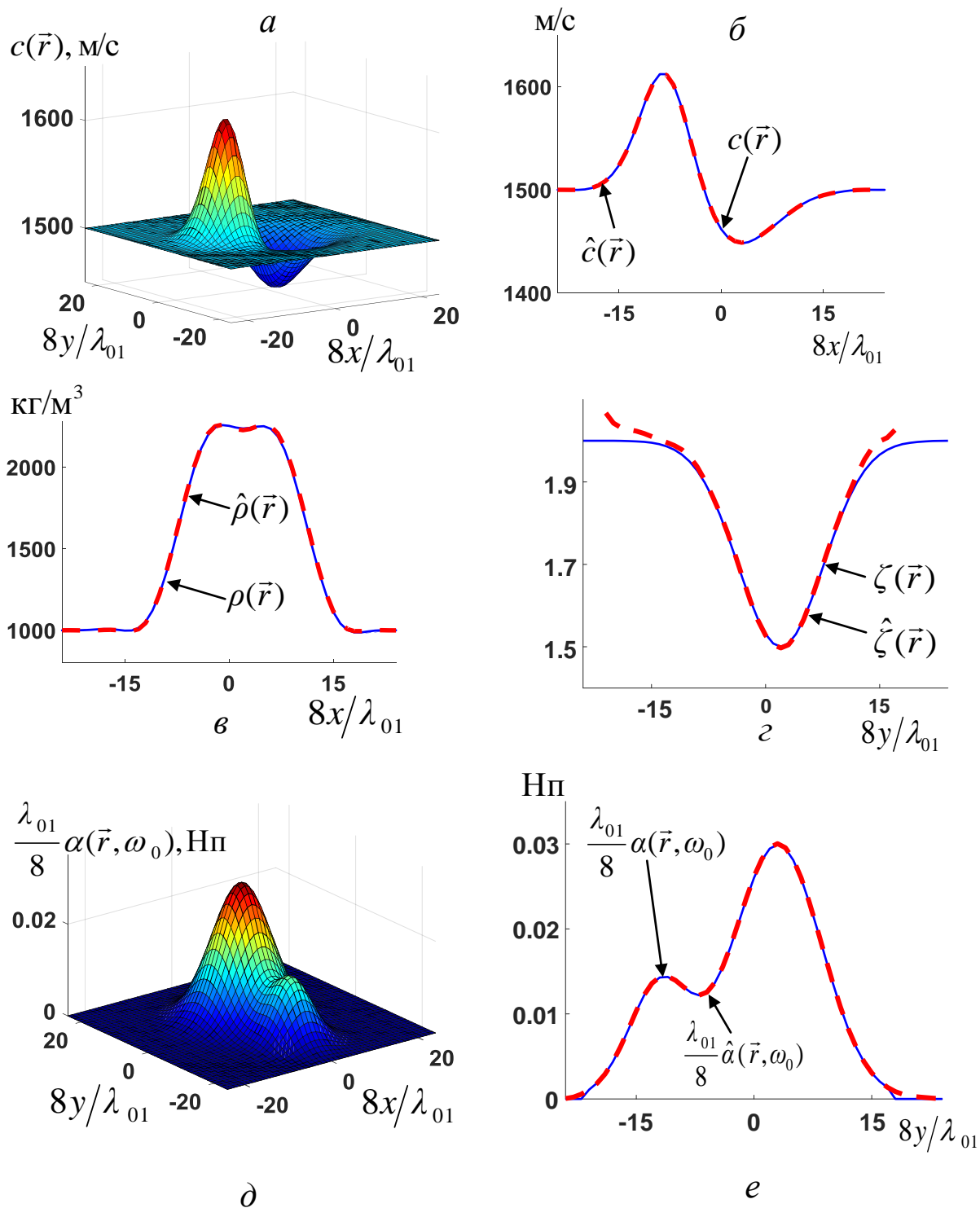


Рис. 1. Оценки $\hat{c}(\vec{r})$, $\hat{\rho}(\vec{r})$, $\hat{\zeta}(\vec{r})$, $\hat{\alpha}(\vec{r}, \omega_0)$ истинных функций $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\zeta(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_0)$, полученные по данным рассеяния на двух частотах в отсутствие помех; $\lambda_{01} = 2\pi c_0 / \omega_1$ – длина волны в однородной фоновой среде, соответствующая низшей из двух рассматриваемых частот $\omega_1 < \omega_2$.

Для определения $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ и $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ – вне зависимости от того, требуется или не требуется отдельно восстанавливать показатель степени частотной зависимости коэффициента поглощения $\zeta(\vec{r})$ – нужно знание $v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$, как минимум, на двух частотах [12]. Алгоритм разделения основан на виде функций $\text{Re}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$ и $\text{Im}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$, по отдельности. Согласно (2),

$$\text{Re}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j) = \omega_j^2 \mathcal{P}_c(\vec{r}) + \mathcal{P}_\rho(\vec{r}), \quad (3)$$

$$\text{где} \quad \mathcal{P}_c(\vec{r}) = \frac{1}{c_0^2} - \frac{1}{c^2(\vec{r})}, \quad \mathcal{P}_\rho(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0}} \nabla^2 \left(\sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r})}} \right); \quad (4)$$

$$\text{Im}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j) = -2\omega_j \frac{\alpha(\vec{r}, \omega_j)}{c(\vec{r})} \equiv -2 \left(\frac{\omega_j}{\omega_0} \right)^{\zeta(\vec{r})+1} \frac{\omega_0 \alpha(\vec{r}, \omega_0)}{c(\vec{r})}. \quad (5)$$

Значения $c(\vec{r})$ и $\rho(\vec{r})$ разделяются с помощью соотношения (3) благодаря различной частотной зависимости слагаемых $\omega_j^2 \mathcal{P}_c(\vec{r})$ и $\mathcal{P}_\rho(\vec{r})$. А именно, соотношение (3), записанное для различных частот ω_j при каждом фиксированном \vec{r} , приводит к системе линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных $\mathcal{P}_c(\vec{r})$ и $\mathcal{P}_\rho(\vec{r})$ при заданных $\text{Re}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$ и ω_j . Решение $\hat{\mathcal{P}}_c(\vec{r})$, $\hat{\mathcal{P}}_\rho(\vec{r})$ этой системы (если количество частот больше двух, то используется МНК-решение) позволяет оценить пространственные распределения скорости звука $\hat{c}(\vec{r}) = c_0 / \sqrt{1 - c_0^2 \hat{\mathcal{P}}_c(\vec{r})}$ и плотности $\hat{\rho}(\vec{r})$, в соответствии с (4). Так, нахождение $\hat{\rho}(\vec{r})$ из $\hat{\mathcal{P}}_\rho(\vec{r})$ может основываться на решении интегрального уравнения следующего вида относительно $\sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r})}} - 1$ [13]:

$$\sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r})}} - 1 = \int_{\mathbb{R}^3} G_{\text{Lap}}(\vec{r} - \vec{r}') \mathcal{P}_\rho(\vec{r}') \left(\sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r}')}} - 1 \right) d\vec{r}' + \int_{\mathbb{R}^3} G_{\text{Lap}}(\vec{r} - \vec{r}') \mathcal{P}_c(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (6)$$

где $G_{\text{Lap}}(\vec{r} - \vec{r}')$ – функция Грина однородного изотропного безграничного пространства для уравнения Лапласа.

Амплитудный коэффициент поглощения $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ определяется из (5) при каждом фиксированном ω_j : $\hat{\alpha}(\vec{r}, \omega_j) = -\frac{\hat{c}(\vec{r})}{2\omega_j} \text{Im}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$. Для дополнительного определения

показателя степени $\zeta(\vec{r})$ соотношение (5) преобразуется к виду

$$\left\{ \lg \left(\frac{\omega_j}{\omega_k} \right) \right\} \zeta(\vec{r}) = \lg \left(\frac{\text{Im}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j) \omega_k}{\text{Im}v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_k) \omega_j} \right), \quad \omega_j \neq \omega_k. \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет, в принципе, найти $\zeta(\vec{r})$ при использовании всего двух частот. В то же время, выражение (7), записанное при фиксированном \vec{r} для различных пар частот $\{\omega_j, \omega_k\}$, приводит к избыточной системе линейных алгебраических уравнений относительно неизвестного $\zeta(\vec{r})$. МНК-решение этой системы $\hat{\zeta}(\vec{r})$, полученное для определенного набора точек \vec{r} (см. ниже), позволяет, в свою очередь, получить оценку $\hat{\alpha}(\vec{r}, \omega_0)$ пространственного распределения $\alpha(\vec{r}, \omega_0)$ на основе (5):

$$\hat{\alpha}(\vec{r}, \omega_0) = -\frac{1}{2} \left\langle \frac{\text{Im} v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)}{\omega_j^{\hat{\zeta}(\vec{r})+1}} \right\rangle_j \omega_0^{\hat{\zeta}(\vec{r})} \hat{c}(\vec{r}), \quad (8)$$

где символ $\langle \bullet \rangle_j$ означает усреднение по рассматриваемым частотам ω_j .

Решение $\hat{\zeta}(\vec{r})$ становится неустойчивым в точках $\vec{r}^{(\alpha)}$, где $\alpha(\vec{r}^{(\alpha)}, \omega_j) \approx 0$ и, следовательно, $\left| \frac{\text{Im} v_{c\rho\alpha}(\vec{r}^{(\alpha)}, \omega_j)}{\omega_j} \right|$ мало. Критерием таких точек может служить условие

$$\left| \left\langle \frac{\text{Im} v_{c\rho\alpha}(\vec{r}^{(\alpha)}, \omega_j)}{\omega_j} \right\rangle_j \right| \leq 2 \frac{\alpha^{\text{thres}}}{c_0}; \quad \alpha^{\text{thres}} - \text{задаваемое «пороговое» значение, намного}$$

меньшее тех значений $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$, которые предполагается определить при томографировании. Тогда $\hat{\zeta}(\vec{r}^{(\alpha)})$ не оцениваются, и полагается $\hat{\alpha}(\vec{r}^{(\alpha)}, \omega_0) \approx 0$.

При численном моделировании в качестве исходных данных для алгоритма разделения $v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$ использовались оценки, получаемые с помощью функционального алгоритма [14, 15]. На рис. 1 приведены результаты разделения, полученные из (3)–(8) по данным всего на двух частотах. Поскольку помехи отсутствовали, итоговые оценки практически совпали с истинными значениями соответствующих неоднородностей. В случае присутствия случайных помех, для повышения помехоустойчивости получаемых оценок целесообразно использование данных рассеяния на большем количестве рабочих частот ω_j . Количество тех частот, которые можно эффективно использовать при восстановлении функций $v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$ и последующем разделении рассеивающих компонент $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_0)$ и $\zeta(\vec{r})$, определяется условиями томографического эксперимента. Так, например, в ультразвуковом томографе [16] в настоящее время регистрируемые рассеянные акустические поля формируются за счет $\cong 100$ частот. Предварительные исследования показывают, что использование такого количества рабочих частот позволяет получить оценки искомых функций с приемлемой точностью при уровнях шумов, ожидаемых в эксперименте. Целью дальнейших исследований является более детальный анализ помехоустойчивости отдельно каждой из рассеивающих компонент.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-51-150001 НЦНИ_a.

ЛИТЕРАТУРА

9. О.Д. Румянцева, А.С. Шуруп // Акуст. журн. 2017. Т. 63. №1. С. 94.
10. Е. Скучик “Основы акустики” Под ред. Лямшева Л. М. Пер. с англ. М.: Мир, 1976.
11. В.А. Буров и др. // Акуст. журн. 1986. Т. 32. № 4. С. 433.
12. A.J. Devaney // J. Acoust. Soc. Amer. 1985. V. 78. No 1. P. 120.
13. А.А. Горюнов, А.В. Сасковец “Обратные задачи рассеяния в акустике”. М.: Изд-во МГУ, 1989.
14. R.G. Novikov, M. Santacesaria // International Mathematics Research Notices. 2013. V. 2013. No 6. P. 1205.
15. В.А. Буров и др. // Акуст. журн. 2013. Т. 59. № 3. С. 391.
16. В.А. Буров, Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева // Акуст. журн. 2015. Т. 61. № 2.