

СПЕКТРОСКОПИЯ И ТОМОГРАФИЯ

Волновые эффекты и метаматериалы в магнитно-резонансной томографии <i>А.Е. Андрейченко, А.П. Слобожанюк, С.Б. Глыбовский</i>	3
Мультиядерные приложения на 0.5 Тл магнитно-резонансном томографе <i>Н.В. Анисимов, А.Г. Агафонникова, А.В. Косенков, О.С. Павлова, Д.В. Фомина</i>	7
Оптическая дефазировка в полимерной пленке, допированной молекулами Mg-тетраазопорфирина, при криогенной температуре <i>А.И. Аржанов, К.Р. Каримуллин, А.В. Наумов, А.С. Старухин</i>	11
Спектральные свойства атомных систем, «одетых» квантовым полем в режиме фотоионизации <i>С.Н. Бальбин, О.В. Тихонова</i>	15
Регистрация и корреляционная обработка ультразвуковых термоакустических сигналов <i>В.А. Буров, К.В. Дмитриев, О.Д. Румянцева, С.А. Юрченко</i>	17
Влияние температуры отжига на ФМР-характеристики никель-цинковых ферритов <i>С.А. Вызулин, В.Ю. Бузько, Д.А. Каликинцева, С.Н. Иванин, А.И. Горячко, Е.Л. Мирошниченко</i>	21
Применение индуктивно-связанных катушек для ЯМР и МРТ исследований <i>М.В. Гуляев, О.С. Павлова, Д.В. Волков, Н.В. Анисимов, Ю.А. Пирогов</i>	24
Кинетика фотолюминесценции квантовых точек селенида кадмия, внедренных в жидкокристаллическую полимерную матрицу <i>А.В. Елопов, В.Б. Зайцев, Д.М. Жигунов, Г.А. Шандрюк, А.С. Мерекалов, Л.А. Головань</i>	28
Широкополосные диэлектрические спектры кристаллов триглицинсульфата с примесями <i>А.П. Еремеев, А.В. Козарь, Г.И. Овчинникова, Н.В. Белугина, Е.С. Иванова, А.Л. Толстихина</i>	31
Динамика атомной системы в неклассических полях <i>К.В. Запьянцев, О.В. Тихонова</i>	35
Разделение составляющих акустического рассеивателя в полихроматическом режиме томографирования <i>Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева, А.С. Шуруп</i>	37
Бесконтактное обнаружение неоднородностей фоточувствительности гетероструктур типа НТТ на основе α-Si:H / c-Si <i>О.Г. Кошелев, Н.Г. Васильев, М.А. Региневич, И.В. Шнайдитейн</i>	41

Люминесцентная спектромикроскопия нанокompозитов с квантовыми точками CdSe в мезоскопическом масштабе <i>К.А. Магарян, А.И. Аржанов, К.Р. Каримуллин, И.А. Васильева.....</i>	<i>43</i>
Исследование внутренних неоднородностей показателя преломления оптического диэлектрического резонатора с модами шепчущей галереи методом оптической томографии <i>К.Н. Миньков, В.Л. Минаев, Г.Г. Левин.....</i>	<i>46</i>
Электродинамика одноатомных спиртов по данным широкополосной диэлектрической спектроскопии <i>А.О. Моисеев, А.Ф. Королев.....</i>	<i>48</i>
Магнитно-резонансная визуализация пост-инфарктной регенерации сердца стволовыми клетками <i>А.В. Наумова, В.С. Кервин, Й-В. Лиу, Б. Чен, Ш. Янг, Х. Тсучида, Р.С. Тайс, Ч.Е. Мурри.....</i>	<i>52</i>
Новые способы усиления сигналов при МРТ визуализации <i>Ю.А. Пирогов.....</i>	<i>56</i>
Измерение коэффициентов пропускания и отражения нанометровых пленок меди и платины в СВЧ диапазоне <i>С.М. Пронин, В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, И.А. Хорин.....</i>	<i>59</i>
Автоматическое выделение структур во временных рядах ионосферного ПЭС на примере Движущегося Конвективного Вихря <i>В.Е. Пронин, В.И. Захаров, А.Ф. Хамидулин.....</i>	<i>61</i>
Анализ спектральных зависимостей оптического пропускания и фотопроводимости в кристалле $\text{V}_{12}\text{GeO}_{20}$ методом λ-модуляции <i>Е.С. Сим, Т.А. Журин, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров.....</i>	<i>63</i>
Особенности взаимодействия ЭМИ ГГц диапазона с релиз-активными фармацевтическими субстанциями <i>Г.О. Степанов, А.Н. Колядин, А.А. Харчешский, Н.Н. Родионова, С.А. Тарасов, А.О. Петрова.....</i>	<i>67</i>
Функция диэлектрического отклика нелинейно-оптического кристалла CdSiP_2 в широком интервале частот <i>С.В. Чучупал, Г.А. Командин, Ю.Г. Гончаров, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, А.А. Кузнецов.....</i>	<i>69</i>
Изучение потенциального фазового перехода в твёрдых растворах $\text{SrTiO}_3\text{-SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ методами инфракрасной и терагерцовой спектроскопии <i>С.В. Чучупал, Г.А. Командин, О.Е. Породинков, И.Е. Спектор, Ю.Г. Гончаров, Д.С. Серёгин.....</i>	<i>72</i>
Опто-акустическое исследование физико-химических характеристик нанесенных пленок из металла <i>Ю.К. Алешин, М.А. Чоба.....</i>	<i>75</i>

Волновые эффекты и метаматериалы в магнитно-резонансной томографии

А.Е. Андрейченко, А.П. Слобожанюк, С.Б. Глыбовский
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Российская Федерация
anna.andreychenko@metalab.ifmo.ru

В настоящее время появились МР томографы с напряженностью основного магнитного поля 7 Тл и способные проводить ядерные магнитно-резонансные (ЯМР) исследования во всем теле человека. Однако, у таких томографов отсутствует универсальная радиочастотная катушка для возбуждения ЯМР сигнала в теле человека. Конструкция катушки типа «птичья клетка», которая успешно реализована на томографах с более низкой напряженностью основного статического магнитного поля, не может быть адаптирована для 7 Тесла, поскольку ее конструкция имеет фундаментальное ограничение на ее эффективную длину, задаваемую длиной волны радиочастотного поля [1]. Для получения МР изображений на 7 Тл томографах используются локальные возбуждающие катушки, специально разработанные для заданной части тела человека и помещаемые непосредственно на поверхность тела человека, чтобы обеспечить требуемую амплитуду создаваемого ими радиочастотного магнитного поля. Однако, использование таких узкоспециализированных катушек значительно усложняет проведение МР исследований человека на 7 Тл томографах.

Относительно малая длина волны радиочастотного сигнала 7 Тл МР томографов не является только недостатком. Новые принципы передачи и приема радиочастотного сигнала становятся возможными благодаря возникающему волноводному поведению туннеля 7 Тл МР томографа. Поскольку длина волны радиочастотного сигнала на 7 Тл становится сравнимой с окружностью туннеля томографа (1 м против 1,9 м), туннель начинает действовать как цилиндрический волновод для радиочастотного сигнала (Рис. 1). Волновод эффективно направляет поток мощности, переносимый радиочастотным сигналом, вдоль своей продольной оси. Волноводы хорошо известны в микроволновой технике своей высокой способностью передачи и малыми потерями. Первая демонстрация МР томографии на основе волновода была представлена Бруннер и соавторы [2] и названа ЯМР с помощью бегущей волны. Интересно отметить, что возможное использование волноводов в качестве радиочастотного зонда с низкой потерей в высокопольном ЯМР уже упоминалось в 1977 году [3]. Но тогда их размеры были слишком громоздкими для существовавших в то время туннелей диаметром в несколько сантиметров. Поэтому вместо волноводов были реализованы линии передачи, такие как микрополосковая линия и поперечные электро-магнитные элементы (ТЕМ), поскольку их электрические размеры позволяли помещать эти элементы в туннели томографов.

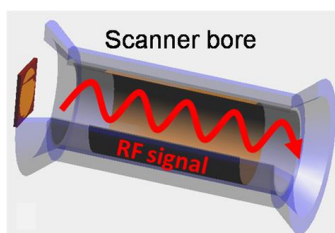


Рис. 1. Волноводное действие туннеля 7 Тл МР томографа для исследований человека: радиочастотный сигнал распространяется вдоль продольной оси туннеля, который выполняет функции цилиндрического металлического волновода на частоте 298 МГц (рабочая частота 7 Тл МР томографа). Этот сигнал возбуждается и принимается антенной, находящейся в начале туннеля.

В волноводном ЯМР (или ЯМР с помощью бегущей волны) туннель томографа действует как металлический цилиндрической волновод, который создает направленный поток радиочастотного электро-магнитного поля от антенны к цели. В этом смысле волноводный ЯМР работает в соответствии с излучающим принципом, подобным радиационной антенне [4], которая, однако, обычно размещается в непосредственной близости от объекта. Существует несколько потенциальных преимуществ такой концепции волноводной ЯМР по сравнению с поверхностными радиочастотными катушками и/или антеннами. Прежде всего, волноводный ЯМР способен получать МР изображения больших объемов, ограниченных только туннелем томографа и кодирующими градиентными катушками. Во-вторых, удаленное расположение передающей антенны в волноводном ЯМР повышает комфорт и безопасность исследуемого человека, а также обеспечивает пространство для размещения дополнительного оборудования, например, стимулов для функциональной МРТ.

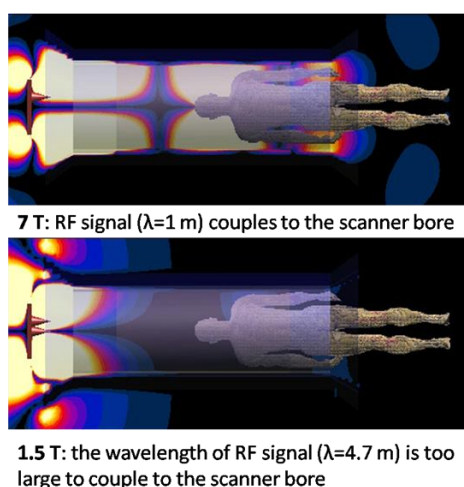


Рис. 2. Волноводной ЯМР становится возможным при величине напряженности статического магнитного поля в 7 Тл, поскольку длина волны радиочастотного сигнала сравнима с размерами туннеля МР томографа для исследований человека.

Как следует из теории волноводов, распространение электро-магнитных волн происходит в виде дискретных мод: заданное поперечное распределение электро-магнитного поля, соответствующее граничным условиям, заданными стенками волновода. Эти моды могут распространяться только в том случае, если выполняется условие частоты отсечки (f_c). Частота отсечки каждой моды устанавливает предел самой низкой частоты, при которой данная мода может распространяться по волноводу. Ниже частоты отсечки мода не распространяется, а экспоненциально затухает. Поперечное сечение волновода, его геометрия, размер и электро-магнитное заполнение определяют частоту отсечки каждой моды. В принципе, существует три основных вида мод: 1) поперечная электромагнитная мода (ТЕМ), которая не имеет частоты среза и может быть установлена только в волноводе с двумя изолированными металлическими границами; 2) поперечные электрические моды (ТЕ), которые имеют только поперечные компоненты электрического поля; и 3) поперечные магнитные моды (ТМ), которые имеют только поперечные компоненты магнитного поля. Радиочастотный экран, расположенный в туннеле МР томографа, образует полый металлический цилиндрический волновод. ТЕМ волна не является собственной модой металлического волновода круглого сечения. В таком волноводе мода TE_{11} имеет самую низкую частоту отсечки. Таким образом, мода TE_{11} является основной модой такого волновода. Ее частота отсечки определяется следующим уравнением:

$$f_c = \frac{1.841}{\pi d \sqrt{\mu \epsilon}}, \quad (1)$$

где d - диаметр волновода, μ -магнитная проницаемость и ϵ -диэлектрическая проницаемость его заполнения. Для 60-сантиметрового металлического туннеля МР томографа для исследований человека частота отсечки моды TE_{11} составляет около 293 МГц. Рабочая частота радиочастотного сигнала 7 Тл МР томографа (298 МГц) удовлетворяет условию отсечки, и отверстие туннеля для исследований человека начинает действовать как волновод для радиочастотного сигнала (Рис. 2). В томографах с более низкими напряженностями статического магнитного поля частота радиочастотного сигнала не удовлетворяет условию отсечки и радиочастотный сигнал не способен распространяться по туннелю томографа в виде его собственных мод. Волноводный ЯМР открыл новую область для научных исследований, целью которых является разработка универсальной «ультра высокопольной катушки для тела человека» для 7 Тл МР томографов [5-10].

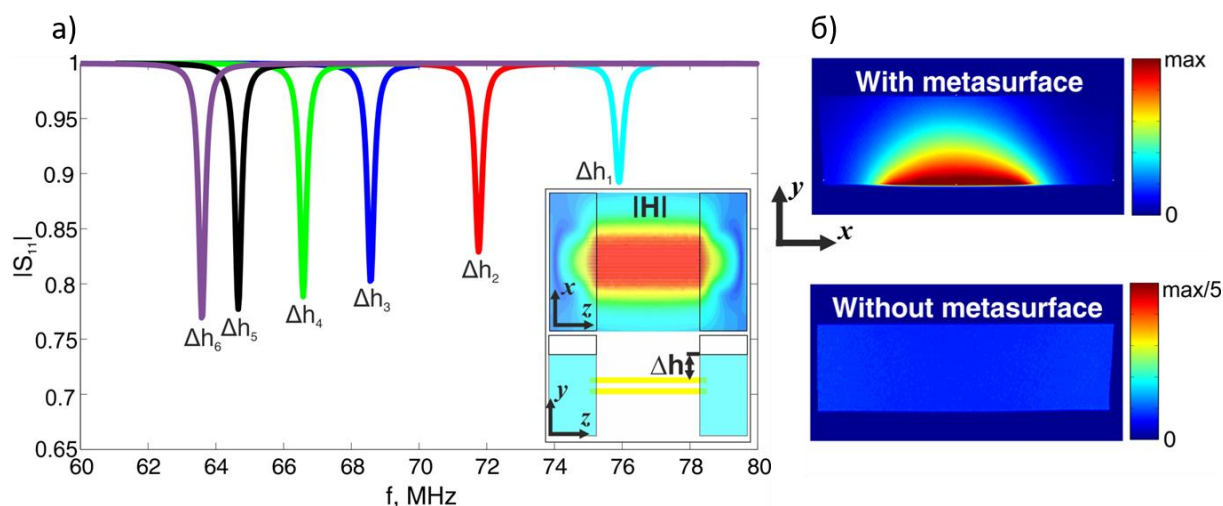


Рис. 3. а) Результаты численного моделирования коэффициента отражения ($|S_{11}|$) небольшой рамочной антенны (с радиусом 40 мм), расположенной над гибридной метаповерхностью на расстоянии 10 см от проводов, в зависимости от Δh , где $\Delta h_1 = 0$ мм; $\Delta h_2 = 10$ мм; $\Delta h_3 = 20$ мм; $\Delta h_4 = 30$ мм; $\Delta h_5 = 50$ мм; $\Delta h_6 = 80$ мм. Вставки схематически иллюстрируют геометрию гибридной метаповерхности (нижняя вставка) и численный расчет распределения амплитуды магнитного поля соответствующей первой собственной моде метаповерхности в плоскости xz (верхняя вставка); б) МР изображения фантома для случаев в присутствии гибридной метаповерхности, настроенной на частоту 63.8 МГц (слева), и в ее отсутствии (справа).

В последнее время активно исследуются возможности повышения эффективности МРТ исследований с помощью метаматериалов (сред с искусственными электромагнитными свойствами) и метаповерхностей (электромагнитных поверхностей в виде двумерных периодических структур). При помощи численного моделирования и экспериментов было продемонстрировано, что метаповерхности (метаматериалы) обладают способностью пассивного локального усиления и управления высокочастотным магнитным полем, которое используется для возбуждения и приема сигнала (т.е. определяет отношение сигнал/шум) в магнитно-резонансной томографии (МРТ). Преимуществом устройств на основе метаповерхностей является их пассивность, простота (а значит устойчивость и легкость обслуживания) конструкции и, как следствие, небольшая стоимость. Были продемонстрированы базовые преимущества, достигаемые благодаря метаповерхностям, такие как беспроводное усиление в несколько раз полей возбуждения и приема основной объемной катушки

типа «птичья клетка» (Рис. 3), используемой в клинических томографах 1.5 Тл и томографах 7 Тл для исследований головного мозга [11-13], развязка приемно-передающих элементов, используемых на экспериментальных томографах 7 Тл [14] и независимое комбинирование двух метаповерхностей для проведения МР экспериментов одновременно на двух ядрах с разными резонансными частотами на доклинических томографах 7 Тл [15]. Посредством численного моделирования и экспериментов были показаны возможности контроля пространственного распределения РЧ магнитных полей, возбуждая различные резонансные моды метаповерхностей. Таким образом можно эффективно манипулировать распределением МР сигнала, что в настоящее время невозможно осуществить при помощи стандартных РЧ устройств на клинических томографах 1.5 Тл. Недавно показанные результаты являются крайне перспективными, так как открывают новые возможности для эффективного проведения узконаправленной и специализированной клинической магнитно-резонансной томографии в поле 1.5 Тл, которая до этого была ограничена фиксированным возбуждающим РЧ полем встроенной объемной катушки типа «птичья клетка».

ЛИТЕРАТУРА

1. J.T. Vaughan et al. // *Magn Reson Med* 2004;52(4):851-859.
2. D.O. Brunner et al. // *Nature* 2009;457(7232):994-998.
3. H.J. Schneider et al. // *Rev Sci Instrum* 1977;48(1):68-73.
4. A.J. Raaijmakers et al. // *Magn Reson Med* 2011;66(5):1488-1497.
5. A. Andreychenko, et al. // *Magn Reson Med* 2013 Sep;70(3):875-884.
6. A. Andreychenko, et al. // *Magn Reson Med* 2013 Sep;70(3):885-894.
7. D.O. Brunner, et al. // *Magn Reson Med* 2011 Jul;66(1):290-300.
8. A. Andreychenko et al. // *Magn Reson Med* 2014 Apr;71(4):1641-9.
9. A. Andreychenko et al. // *Proc. of the 18th Annual Meeting of ISMRM, Stockholm, May 2010.*
10. A. Andreychenko et al. // *Proc. of the 21st Annual Meeting of ISMRM, Salt Lake City, April 2013.*
11. A.P. Slobozhanyuk et al. // *Adv. Mat.* 28, 1832 (2016).
12. A. Shchelokova et al. // *Magn Reson Med* 2018 In press.
13. R. Schmidt et al. // *Sci. Rep.* 7, 1678 (2017).
14. A. Hurshkainen et al. // *J. Magn. Reson.*, vol. 269, pp. 87-96, 2016.
15. A. Hurshkainen et al. // *Proc. of Engineered Materials Platforms for Novel Wave Phenomena (Metamaterials) 11th International Congress, 2017*

Мультиядерные приложения на 0.5 Тл магнитно-резонансном томографе

Н.В. Анисимов, А.Г. Агафонникова, А.В. Косенков, О.С. Павлова, Д.В. Фомина
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
anisimovnv@mail.ru

Методы магнитного резонанса – ЯМР спектроскопия высокого разрешения и магнитно-резонансная томография (МРТ) – широко используются при исследовании живых объектов, включая человека. Как правило, регистрируются сигналы от протонов (^1H), поскольку атомы водорода широко представлены в живых тканях, основу которых составляют органические молекулы и вода.

Регистрация других ядер, входящих в состав живых тканей (^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O и др.), может дать дополнительную информацию об их состоянии (возможных патологиях) и биохимических процессах. Проблемой этих ядер является слабая чувствительность, обусловленная малым гиромагнитным отношением γ , низким естественным содержанием в природе, а для некоторых изотопов – и в конкретных органах. Поэтому для регистрации методами МРТ *in vivo* ядер, отличных от протонов, чаще всего выбирают ядра с высоким (до 100%) естественным содержанием и достаточной мере представленных в изучаемых органах – ^{23}Na и ^{31}P .

Регистрация других тяжелых ядер пока проблематична даже в сильных полях. Тем не менее, практикуется их применение в МРТ в качестве контрастных агентов при исследованиях легких и изучении метаболических процессов. Для этого в организм вводят препараты изотопно обогащенные или подвергшиеся гиперполяризации.

Представляет интерес регистрация ядер ^{19}F . У этого изотопа γ всего на 6% меньше, чем у протона при 100% естественном содержании. Содержание фтора в живых тканях очень мало. Однако ряд фторсодержащих соединений (перфторуглероды) находят применение в фармакологии в качестве кровезаменителей или для жидкостного дыхания. Методы ^{19}F ЯМР и МРТ позволяют определить локализацию введенного препарата и его эволюцию. Высокой чувствительности ^{19}F МРТ способствует отсутствие на изображениях фона от нормальных тканей, информацию о которых легко получить из обычной ^1H МРТ.

Методы ЯМР используются не только в медицине и структурном анализе молекул, но и для технологических целей – дефектоскопия, анализ продуктов питания, их идентификация и др. Для неинвазивных измерений удобно использовать клинический томограф, особенно, если объем исследуемого объекта превышает 1 см^3 . Такой объект нельзя разместить в типовом спектрометре высокого разрешения. А для томографа размеры объекта могут быть соизмеримы с размерами человека, т.е. в сотни раз больше с соответствующими возможностями усиления сигнала.

Проблема в том, что типовой клинический томограф обычно не ориентирован на мультиядерные приложения. Более того, производители оборудования стараются увести пользователя от соблазнов использовать прибор для целей, не предусмотренных инструкцией пользователя. Для этого в документации даже декларируют заниженные технические характеристики прибора.

Мы столкнулись с этой проблемой при адаптации для мультиядерных приложений нашего 0.5 Тл томографа Bruker Tomikon S50. Он построен по технологии AVANCE, которая используется в мультиядерных спектрометрах ЯМР, производимых этой же фирмой. Однако, согласно технической документации, он мог работать только на частоте ЯМР протонов – 21.08 МГц, поскольку рабочий диапазон 2 кВт усилителя мощности (LPPA 2120 Dressler) не превышал 2 МГц и не охватывал даже частоту ЯМР

^{19}F – 19.83 МГц. Полоса пропускания приемника, определяемая фильтрами в переключателе прием/передача (X-BB-Filterbox) в предусилителе HPPR, обозначена пределами 12-32 МГц. Она не охватывает частоты ЯМР других ядер, отличных от протонов - ^{31}P (8.53 МГц), ^{23}Na (5.57 МГц) и т.д. Помимо этого, наши измерения выявили, что передающая катушка (Т3402) может настраиваться только на частоту протонов ^1H , хотя приемные катушки можно настроить как на частоту ^1H , так и ^{19}F .

Наши измерения выявили, что на самом деле амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) передатчика равномерна в диапазоне от 10 до 100 МГц и спадает достаточно плавно за его пределами. Плавный спад имеет и АЧХ предусилителя.

Для возбуждения ядер ^{19}F две фирменные приемные катушки были преобразованы в приемо-передающие. Одна из них изначально была предназначена для исследования коленного сустава (Т5973), другая – брюшной полости и других крупных частей тела человека (Т5968). Первая использовалась при исследованиях малых лабораторных животных – крыс. Вторая – для экспериментов с участием человека.

Для регистрации остальных ядер, отличных от протонов, были изготовлены приемо-передающие катушки, адаптированные под емкости с жидкостями.

Регистрация сигналов ^{19}F ЯМР проводилась в рамках исследований фторуглеродных соединений (ПФУС). Особое внимание уделялось препарату Перфторан®, хорошо известному как кровезаменитель. Мы ставили эксперименты с животными (крысами), которым внутривенно вводили этот препарат. Кроме того, методом ^{19}F МРТ изучали желудочно-кишечный тракт человека, для чего испытуемый заглатывал капсулы, наполненные ПФУС – перфтордекалином (основной компонент препарата Перфторан®) и перфтортрибутиламином. Во всех случаях через заданные интервалы времени по МРТ изображениям отслеживалась локализация препарата, а по спектрам ЯМР – его трансформация и динамика выведения из организма.

Проводились также исследования с использованием тестовых образцов (фантомов) по оптимизации параметров ^{19}F МРТ сканирования конкретных ПФУС – перфтордекалина и октафторциклобутана. Последний препарат в газовой фазе является потенциальным контрастным агентом для исследований легких.

Регистрация ядер, отличных от протонов и фтора, поначалу проводилась лишь в рамках изучения технических возможностей томографа для мультиядерных исследований. Были получены ЯМР спектры и МРТ изображения от ядер ^{31}P (8.3 МГц) (фосфорная кислота), ^{11}B (триметилборат), ^{23}Na (5.57 МГц) (соль пищевая и сода) при естественном содержании, а для ^{13}C (5.30 МГц) (d4-метанол), ^2H (3.24 МГц) (тяжелая вода) – при изотопном обогащении. Кроме того, были получены спектры ЯМР ^{17}O (2.86 МГц), ^{29}Si (4.1 МГц) и ^{14}N (1.51 МГц) от изотопно необогащенных образцов, для чего использовались, соответственно, вода, силиконовый герметик и азотная кислота. Помимо этого, вне магнитного поля успешно регистрировались спектры ядерного квадрупольного резонанса ^{35}Cl (28.1 МГц) от порошкообразного хлората калия.

Измерения на фантомах позволили провести отладку параметров сканирования и получить полезные результаты для более интересных объектов. В частности – получить ^{23}Na ЯМР спектры и МРТ изображения *in vitro* мозга коровы.

Отметим, что для регистрации ядер с очень низкими частотами ЯМР - ^2H , ^{17}O , ^{14}N мы использовали модифицированный предусилитель, у которого в переключателе прием-передача вместо фирменного полосового фильтра 12-32 МГц был установлен фильтр, оптимизированный для частоты ЯМР дейтерия – 3.24 МГц.

В дальнейшем мы задействовали второй частотный канал томографа. Он предусмотрен технологией AVANCE, но обычно не используется для МРТ. В состав канала включили резервный РЧ 5 кВт усилитель (ENI MR5002). Благодаря этому томограф превратился в полноценный двухканальный ЯМР-спектрометр. На нем стали

возможны эксперименты по двойному резонансу, в которых усиливается сигнал для ядер с малым γ – ^{13}C , ^{29}Si , ^{15}N и др. за счет переноса поляризации от протонов или фтора этим ядрам. Такой перенос достигается либо стимуляцией релаксационных процессов с помощью непрерывной РЧ накачки перед регистрацией сигнала (эффект Оверхаузера), либо импульсным воздействием на спиновую систему с использованием механизма спин-спинового взаимодействия (J-coupling) – методики SPT, DEPT, INEPT.

Обычно двойной резонанс применяется также и для спиновой развязки – decoupling, позволяющей путем РЧ воздействия на протоны во время считывания сигнала от взаимодействующих с ними ядер устранить мультиплетные расщепления в регистрируемом спектре. Это дает усиление сигнала и упрощение структуры спектра. Однако на нашем оборудовании этот прием не удалось реализовать, т.к. не была решена проблема «просачивания» РЧ мощности от декаплера напрямую в приемник.

Мы успешно регистрировали сигналы ^{13}C с использованием эффекта Оверхаузера, где достигалось усиление $K \sim 2.6$ ($K_{\text{макс}} = 1 + \gamma_{\text{H}}/2\gamma_{^{13}\text{C}} = 3$). Хорошие результаты были получены и при использовании методик DEPT и INEPT. Там, помимо усиления сигнала за счет переноса поляризации в $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{^{13}\text{C}}$ раз (в 4 раза), создаются благоприятные условия для его многократного накопления, поскольку время продольной релаксации углерода (~ 10 с) в этом случае определяется временем релаксации взаимодействующих с ними протонов (~ 1 с).

Мы использовали для переноса поляризации на ^{13}C не только протоны, но и фтор. Такой прием применяли для усиления сигнала ^{13}C от перфтордекалина, в молекулах которого атомы водорода заменены фтором.

Мы провели эксперименты по одновременной регистрации сигналов ЯМР от двух типов ядер с близкими γ [1]. Были выбраны пары $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ и $^{13}\text{C}/^{23}\text{Na}$. Возбуждение сигналов от обоих ядер проводилось одновременно – коротким одиночным импульсом или последовательным селективным РЧ воздействием на каждое ядро из выбранной пары. Опорная частота фазового детектора устанавливалась равной полусумме их ларморовых частот. Скорость оцифровки сигнала была меньше их разности, а фильтрация сигнала (цифровая и аналоговая) отключена. Полезный результат – спектр, на котором представлены линии ЯМР от обоих ядер из выбранной пары, достигался за счет многократного спектрального «заворота» обоих сигналов относительно опорной частоты фазового детектора – эффект андерсэмплинга (undersampling).

Мы задействовали мультиядерные ресурсы нашего томографа и для технологических приложений – неинвазивной идентификации алкогольсодержащей продукции. Мы предполагали на основе измерений амплитуд спектров ЯМР ^1H , ^2H , ^{13}C , ^{17}O и времен релаксации для каждого из фирменных образцов объемом 0.5 л и крепостью 40% выявить их возможные различия. Основанием для различий было то, что изделия изготовлены из разного сырья (зерно, тростник, виноград) и привезены из разных географических регионов (Центральный и Южный округа России) [2]. Анализировался также образец, изготовленный кустарным способом.

Мы получили спектры от всех ядер с высоким отношением сигнала к шуму за приемлемое время (~ 10 мин). Однако сопоставление амплитуд спектральных пиков одного ядра для разных образцов с целью выявления различий спиновой плотности (изотопного состава) оказалось малопродуктивным из-за влияния на амплитуду сигнала трудно контролируемых аппаратурных факторов, в частности, необходимость перенастройки РЧ контура при смене образцов, влияние температурных факторов и др.

Более продуктивным оказался анализ релаксационных параметров. Для значений продольной релаксации T_1 , измерявшихся методом инверсия-восстановление (ИВ), наиболее информативными оказались данные для протонов. Измерить T_1 для ядра ^{17}O не удалось. На частоте ЯМР этого ядра АЧХ нашего усилителя РЧ мощности спадает

значительно. Из-за этого возрастает длительность 180° импульса, применяемого в методе ИВ. Она становится соизмеримой с T_1 , что неприемлемо.

Оказалось, что для исследованных образцов вариабельность T_1 невелика $\sim 10\%$. Более выражен разброс по временам поперечной релаксации T_2 . Выявились более низкое T_2 для суррогатного образца (0.63 с) по сравнению с фирменными (~ 1 с).

Для анализа T_2 весьма удобным оказалось ядро ^{17}O , поскольку значения T_2 легко измерялись по ширине линии на полувысоте $\Delta\nu$. В общем случае, она определяется по формуле: $\Delta\nu = 1/\pi T_2 + \delta$, где $\delta = \gamma \Delta B_0$, ΔB_0 – величина неоднородности поля в пределах образца. Но для ^{17}O T_2 весьма короткое – 2.6 мс ($\Delta\nu = 120$ Гц) и малую добавку δ (по нашим оценкам она не превышает 0.8 Гц) можно не учитывать.

Мы оценили δ из протонных спектров. Измерения T_2 методом Карра-Перселла показали, что $T_2 \sim 1$ с, что дает вклад в ширину линии – 0.3 Гц. Спектральные линии от наших образцов объемом 500 см^3 имели ширину 6 Гц. Таким образом, оценить T_2 по ширине линии нельзя. Не помогла и локальная спектроскопия. Метод PRESS для эффективного объема образца 1 см^3 дает сужение линии лишь до 1 Гц. Таким образом, для протонов $\delta_{1\text{H}} = 5.7$ Гц. Тогда для другого ядра X имеем: $\delta_X = \delta_{1\text{H}}(\gamma_X/\gamma_{1\text{H}})$, и в частности, для ^{13}C , ^2H и ^{17}O эта величина составила 1.4, 0.9 и 0.8 Гц, соответственно.

Измерения T_2 для ядра ^{13}C не проводились, т.к. все линии спектра этанола подвержены мультиплетным расщеплениям. Здесь необходимо проводить съемку спектров ^{13}C с развязкой от протонов, что на нашем оборудовании пока невозможно.

В любом случае для анализа значений T_2 ядра ^2H и ^{17}O более предпочтительны. Во-первых, у них γ меньше, чем у ^{13}C , поэтому меньше вклад неоднородного уширения в ширину линии. Во-вторых, их времена релаксации намного короче, а потому и линии более широкие. Чем более широкие линии в спектре ЯМР, тем меньше влияние на измерение T_2 неоднородного уширения. В нашем случае для ядер ^2H и ^{17}O они составили 2.8 и 120 Гц, соответственно. Короткие времена релаксации обусловлены тем, что данные ядра обладают спином $I > 1/2$, а, следовательно, квадрупольными моментами. Скорость квадрупольной релаксации намного выше, чем диполь-дипольной и другой, определяющей релаксационные процессы для спинов $I = 1/2$. Поскольку скорость релаксации пропорциональна времени корреляции τ_0 , то сохраняется субординация в относительных различиях T_2 для разных образцов вне зависимости от того, для каких ядер сами эти значения измерены. Т.е., если для образцов А и В измерены T_{2A} и T_{2B} , соответственно, то величины $(T_{2A} - T_{2B}) / (T_{2A} + T_{2B})$ мало различаются от того, каким ядрам эти величины соответствуют – ^1H или ^{17}O . Но T_2 для протонов приходится рассчитывать по измерениям амплитуд для серии сигналов в последовательности Карра-Перселла, а для ^{17}O – просто по ширине линии.

Малая величина γ и низкое естественное содержание ядра ^{17}O не препятствуют достижению высокого отношения сигнал/шум – т.к. T_1 мало, то накопление сигнала можно производить с высокой скоростью. Поскольку объем образца весьма большой ($\sim 500 \text{ см}^3$), то спектр приемлемого качества получается всего за несколько минут.

Таким образом, клинический томограф можно успешно использовать для мультядерных приложений – как медико-биологических, так и технологических.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.V. Anisimov, O.S. Pavlova // Appl. Magn. Reson. 2018. DOI 10.1007/s00723-018-0998-x. P. 1-12.
2. M.L. Martin, G.J. Martin // NMR Basic Principles and Progress, Vol. 23. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1990.

Оптическая дефазировка в полимерной пленке, допированной молекулами Mg-тетраазопорфирина, при криогенной температуре

А.И. Аржанов^{1,2}, К.Р. Каримуллин^{1,2}, А.В. Наумов^{1,2}, А.С. Старухин³

¹*Институт спектроскопии Российской академии наук*

²*Московский педагогический государственный университет*

³*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси*

arzhanov.artiom@gmail.com

Исследование внутренней динамики в неупорядоченных твердотельных средах (полимерах, стеклах, кристаллах с дефектами и т.д.) является актуальной задачей в физике конденсированного состояния и материаловедении в связи с поиском новых материалов перспективных для использования в квантовой оптике, органической фотовольтаике и молекулярной электронике. Среди различных методов исследования большое распространение получили методы оптической спектроскопии примесного центра [1]. Большой объем информации о внутренней (микроскопической) динамике неупорядоченных сред может быть получен путем регистрации электронных спектров примесных молекул, помещенных в исследуемые матрицы. Оптические спектры таких хромофоров определяются переходами электронов во внешней электронной оболочке, весьма чувствительной к характеристикам ближнего локального окружения. Согласно многочисленным исследованиям спектр хромофорной молекулы представляет собой узкую бесфононную линию (БФЛ), соответствующую чисто электронному переходу в примеси без изменения числа фононов матрицы (оптический аналог эффекта Мессбауэра) и относительно широкое фононное крыло (ФК), обусловленное фотоиндуцированными переходами в примеси с рождением или уничтожением фононов матрицы. Если в матрице будут происходить какие-либо динамические процессы, то они будут проявляться в изменении параметров БФЛ. Конфигурационные изменения в ближнем локальном окружении хромофоров, происходящие с высокой скоростью, а также фононные возбуждения этого окружения, проявляются посредством однородного уширения (оптической дефазировки) спектральных линий примесных центров. Такие процессы, как переходы атомов и молекул в двухуровневых потенциалах, обладающие большими характерными временами, приводят к малым изменениям частот индивидуальных спектральных переходов (спектральной диффузии). Хромофорные молекулы являются практически идеальными пробными объектами, поскольку они не искажают эту динамику и обладают безынерционностью, что позволяет отслеживать сверхбыстрые изменения в локальном окружении примесного центра.

Каждый примесный центр в силу неоднородности матрицы находится в отличающихся условиях, которые определяются локальным окружением данного хромофора. По этой причине частоты переходов различных хромофорных молекул будут иметь значительное распределение; спектры разных примесных центров будут сдвинуты относительно друг друга по частоте, а результирующий спектр ансамбля хромофоров будет подвержен неоднородному уширению. Методы селективной лазерной спектроскопии, такие как выжигание спектральных провалов и селективное возбуждение тонкоструктурных спектров люминесценции, позволяют частично устранить указанный эффект, а именно – измерить однородную ширину спектра монохроматического ансамбля примесных молекул с близкими частотами переходов. Напрямую информацию о ширине однородной линии примесных центров в аморфной матрице получают методом фотонного эха (ФЭ) [2, 3], который позволяет определять

однородную ширину спектрального перехода путем измерения времени оптической дефазировки T_2 .

В рамках модели, развитой Блохом в теории спинового эха, считается, что однородная ширина спектральной линии определяется временем T_2 и может быть записана как:

$$\Gamma_{\text{одн}}(T) = (2\pi T_2(T))^{-1} = (2\pi T_1)^{-1} + (\pi T_2'(T))^{-1}, \quad (1)$$

где T_1 – время жизни возбужденного состояния, а $T_2'(T)$ – время фазовой когерентности (время чистой дефазировки), определяемое разбросом частот оптического перехода. Техника ФЭ позволяет достичь ультравысокого временного разрешения и получить информацию о динамических процессах в твердом теле, обусловленных быстрыми релаксационными процессами, в частности, оптической дефазировкой, вызываемой элементарными возбуждениями фононного типа, и отделить их от медленных процессов спектральной диффузии с участием двухуровневых систем (см., например, [4] и ссылки там). При описании процессов фазовой релаксации удобно использовать выражения для амплитуд сигналов трехимпульсного (3ФЭ) и двухимпульсного (2ФЭ) фотонного эха:

$$I_{3\text{ФЭ}} \sim \exp(-4\tau_{12}/T_2)\exp(-2\tau_{23}/T_1) \quad (2)$$

$$I_{2\text{ФЭ}} \sim \exp(-4\tau_{12}/T_2), \quad (3)$$

где τ_{12} – время задержки между 1-ым и 2-ым возбуждающими лазерными импульсами, а τ_{23} – время ожидания между 2-ым и 3-им импульсами. 2ФЭ можно рассматривать как частный случай 3ФЭ, реализующийся при $\tau_{23} = 0$. Используя уравнения (2) и (3) при обработке экспериментальных данных по фотонному эху можно получать характерные времена релаксаций. Например, характерное время оптической дефазировки T_2 определяется по кривой спада сигнала 2ФЭ.

Временное разрешение метода фотонного эха определяется временем когерентности возбуждающего лазерного излучения. В данной работе речь будет идти о технике некогерентного фотонного эха (НФЭ), сигналы которого генерируются при возбуждении резонансной среды с помощью широкополосных лазерных импульсов (см., например, [5]). При использовании широкополосного (с шириной спектра – сотни см^{-1}) наносекундного лазера, временное разрешение в эксперименте может достигать десятков фемтосекунд, несмотря на то, что длительность импульсов на несколько порядков превышает время когерентности. Экспериментальный комплекс НФЭ (Отдел спектроскопии конденсированных сред, Институт спектроскопии РАН) состоит из двух основных частей: суперлюминесцентный широкополосный источник излучения (безрезонаторный лазер на красителе Родамин 6Ж) с накачкой второй гармоникой твердотельного импульсного Nd:YAG лазера LS2131M (длина волны излучения 532 нм, длительность импульсов 6 – 9 нс, частота повторения 10 Гц; пр-во LOTIS ТП, Беларусь), и эхо-спектрометр, оснащенный оптическими линиями временных задержек и детектором – скоростной чувствительной камерой Cooke Corporation SensiCam HighSpeed CCD.

В данной работе мы исследовали полимерные пленки из аморфного поливинилбутирала, допированные молекулами Mg-тетраазопорфирина (Mg-TAP). Интерес к гетероциклическим молекулярным комплексам связан с их уникальными фотофизическими свойствами (см., например, [6]). Сопряженные гетероциклические хлорофиллоподобные соединения – порфирины, металлокомплексы порфиринов и их аналоги широко распространены в природе, где наиболее известными являются хлорофилл и гем. Данные комплексы могут служить модельными средами для изучения процессов оксигенации при фотосинтезе, процессов светозахвата и

преобразования энергии в биологических объектах. Порфириновые комплексы, за счет генерации синглетного кислорода [7], находят применение в медицине, например, в терапии злокачественных опухолей. Металлокомплексы азопорфиринов интересны как перспективные материалы для элементной базы органической электроники и как основа каталитических систем нового поколения.

Mg-ТАП был синтезирован по модифицированной методике [8] и тщательно очищен хроматографически. Структура полученного продукта (рис. 1) установлена методом ЯМР спектроскопии, а чистота подтверждена методами ИК, абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. В качестве полимерной матрицы использовался поливинилбутираль (ПВБ) фирмы Aldrich. Для получения полимерных пленок предварительно приготовленный раствор молекул Mg-ТАП в 2-метилтетрагидрофуране (2-МТГФ) разбавлялся раствором ПВБ в 2-МТГФ, после чего полученная смесь высушивалась между двумя стеклянными пластинами в вакуумной печи.

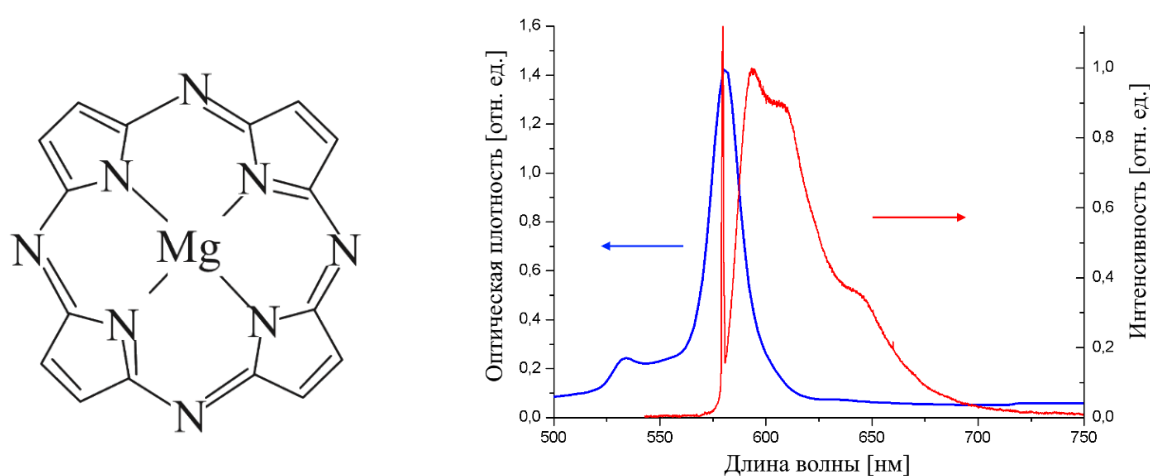


Рис. 1. Структурная формула молекулы Mg-тетраазопорфирина (слева), спектр поглощения (синяя линия) и спектр люминесценции (красная линия) для Mg-ТАП в поливинилбутирале (справа).

В полученном образце на спектрофотометре Specord M400 (Институт спектроскопии РАН) был измерен спектр поглощения (рис. 1, справа). Спектр люминесценции при длине волны возбуждения 580 нм был измерен при помощи светосильного спектрометра СДЛ-1 (Московский педагогический государственный университет). Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Для возбуждения спектра люминесценции на длине волны максимума спектра поглощения ($\lambda_{\text{погл}} = 580$ нм) был использован перестраиваемый лазер на красителе Coherent-399R.

В образце были зарегистрированы сигналы четырехволнового смешения при комнатной температуре. Характерная для комнатной температуры симметричная кривая спада интенсивности сигнала четырехволнового смешения, показана на рис. 2 (слева). Для проведения криогенных измерений образец помещался в измерительную камеру оптического гелиевого криостата (RTI, Черноголовка). Температура контролировалась при помощи термоконтроллера Lakeshore 93C.

На рис. 2 (справа) показана кривая спада интенсивности сигнала некогерентного фотонного эха, измеренная при $T = 7$ К для Mg-ТАП в поливинилбутирале. Кривая спада имеет вид, типичный для примесных органических молекулярных систем, где узкий пик приписывается фоновому крылу, а длинный спад – БФЛ. Полученное в результате обработки зарегистрированных нами кривых спада сигналов фотонного эха среднее значение характерного времени фазовой релаксации составило $T_2 = 0,86 \pm 0,16$

пс, что соответствует значению однородной ширины спектрального перехода $\Gamma_{\text{одн}} = 369,3 \pm 2$ ГГц.

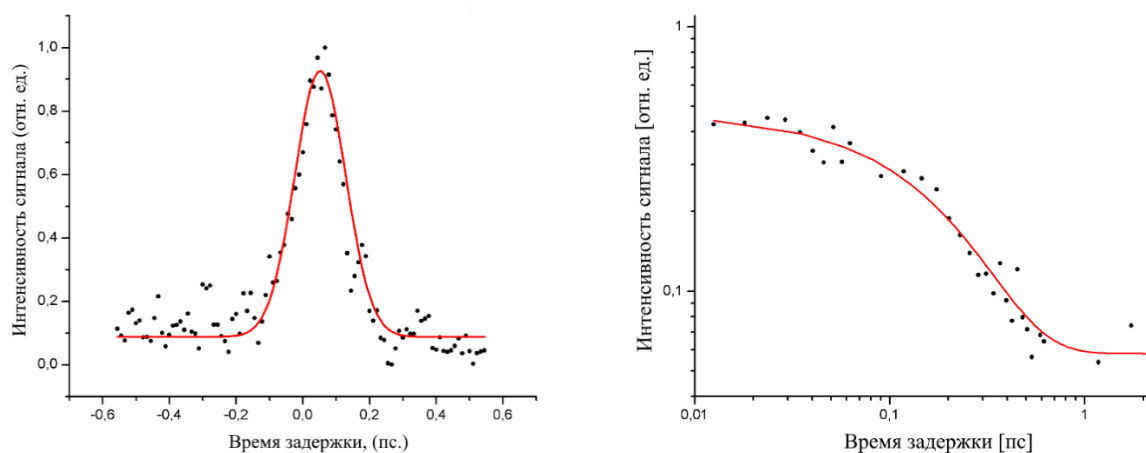


Рис. 2. Кривые спада сигнала четырехволнового смешения при комнатной температуре (слева) и сигнала фотонного эха при температуре 7 К (справа) для Mg-тетраазопорфирина в полимерной пленке поливинилбутираля.

Полученное значение хорошо согласуется с данными работы [9] по исследованию спектров возбуждения люминесценции одиночных молекул Mg-тетраазопорфирина в тонкой пленке из аморфного полиизобутилена при $T=6$ К, где была зарегистрирована спектральная диффузия в аномально широком спектральном диапазоне (вплоть до 950 ГГц). Уширение БФЛ при криогенных температурах может быть обусловлено процессами спектральной диффузии, связанными с наличием внутримолекулярных конформационных изменений, а также с влиянием локального окружения (полимерной матрицы) примесных молекул.

Исследования металл-органических молекулярных комплексов были поддержаны грантом в рамках программы совместных исследований Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-52-00102 и проект БРФФИ № Ф16Р-084). Частично (А.С.С.) работа была поддержана средствами гранта ЕС в рамках программы Horizon 2020 (грант 645628). К.Р.К. и А.И.А. благодарят за поддержку грант Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-342.2017.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Наумов // УФН. 2013. Т. 183. С. 633.
2. У.Х. Копвиллем, В.Р. Нагибаров // Физ. мет. и металловед. 1963. Т. 15. С. 313.
3. N.A. Kurnit, I.D. Abella, S.R. Hartmann // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 13. P. 567.
4. Y.G. Vainer et al. // J. Lumin. 2000. V. 86. P. 265.
5. В.А. Зуйков и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 1. С. 67.
6. Ю.Г. Горбунова и др. // Макрогетероциклы. 2017. Т. 10. № 4-5. С. 400.
7. А.В. Борисов, В.И. Цивенко, И.А. Мясников // Журнал физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2540.
8. R.P. Linstead, M. Whalley // J. Chem. Society (Resumed). 1952. P. 4839.
9. А.О. Савостьянов и др. // Письма в ЖЭТФ. 2018. Т. 107. № 7. С. 426.

Спектральные свойства атомных систем, «одетых» квантовым полем в режиме фотоионизации

С.Н. Балыбин¹, О.В. Тихонова^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

²Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

sn.balybin@physics.msu.ru

Одним из направлений развития современной атомной и молекулярной спектроскопии является исследование систем, «одетых» различными классическими или квантовыми полями. Здесь можно вспомнить известные эффекты, такие как коллапс и возрождение атомных населенностей в модели Джейнса-Каммингса, осцилляции Раби [1], нелинейные процессы на базе электромагнитно индуцированной прозрачности [2], ионизация атомов классическими полями [3], исследование спектров излучения свободных электронов [4] и т.д. Стоит отметить, что взаимодействие атома с полем может приводить к атомной ионизации, включающей многофотонные процессы, обладающие интересными спектральными характеристиками. Именно многофотонная ионизация позволила продвинуться в проблеме детектирования и исследования отдельных атомов или молекул, а также дала начало исследованию свободных электронов.

В данной работе исследуется атомная система, «одетая» неклассическим сжатым светом. Состояние свободного электрона, «одетого» квантовым полем, может быть разложено по функциям [5], являющимся аналогом классических Волковских функций [6]:

$$\Psi_{\vec{p}}^V(\vec{r}, q) = \varphi_{\vec{p}} \Phi_n(q - \Delta_{\vec{p}}). \quad (1)$$

А значит, наряду с атомным матричным элементом, возникает отличный от единицы квантово-полевой матричный элемент, определяющий многие неклассические спектральные свойства. Анализ данного матричного элемента был произведен для различных режимов, в том числе и в случае перехода электрона из связанного атомного состояния в свободное состояние. В этом случае многофотонному процессу поглощения k фотонов соответствует полевой матричный элемент, квадрат модуля которого изображен на Рис. 1.

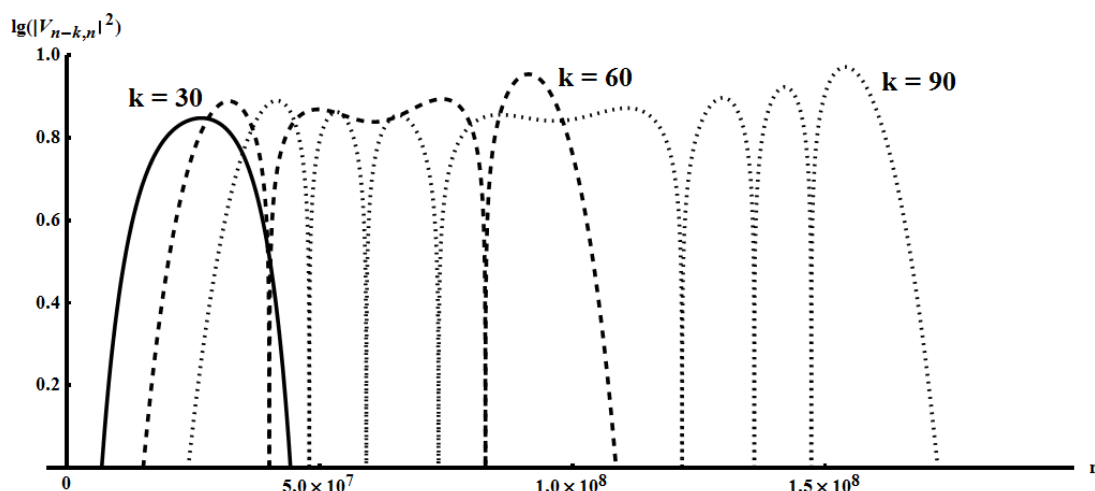


Рис. 1. Квадрат модуля матричного элемента для различного числа поглощенных квантов неклассического электромагнитного поля k в зависимости от числа фотонов в полевой моде.

В работе было получено аналитическое выражение для скорости ионизации атома и получены спектры фотоэлектронов в процессе фотоионизации атома «одетого» ярким сжатым вакуумом, характерный вид которых представлен на Рис.2. Были выявлены характерные особенности ионизации сжатым полем по сравнению с ионизацией когерентным лазерным излучением.

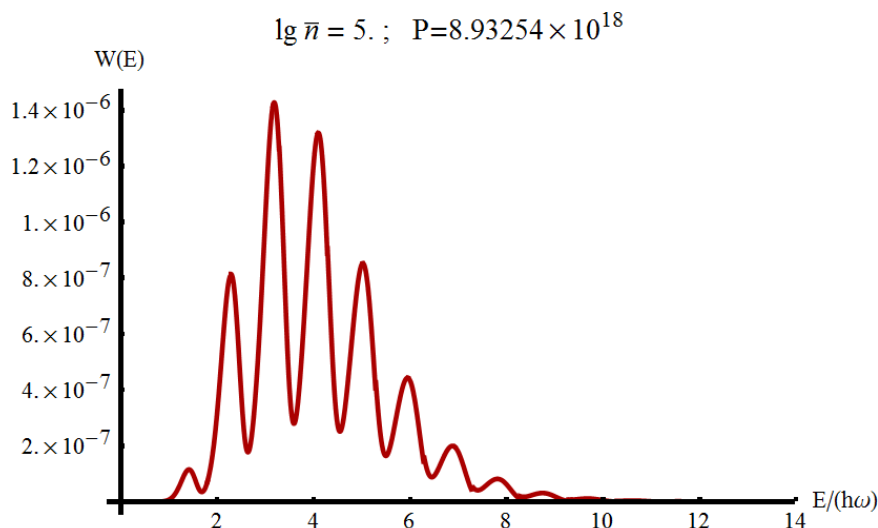


Рис. 2. Зависимость вероятности испускания фотоэлектронов при ионизации атома линейно поляризованным сжатым вакуумом со средним числом фотонов в моде равным ста тысячам от энергии фотоэлектрона.

Свободные электроны, вырванные из атома, будучи «одетыми» ионизирующим электромагнитным полем, могут рассеиваться на других атомах или ионах. Благодаря процессу спонтанного тормозного излучения электрона спектр рассеяния оказывается энергетически очень широким, то есть возможен процесс генерации высших гармоник излучения. Вынужденный тормозной эффект был детально исследован Бункиным и Федоровым [4] в случае, когда электрон «одет» классическим лазерным излучением, а испущенное излучение представляет собой один фотон квантового поля с произвольным направлением поляризации. В настоящем исследовании было получено существенное продвижение в данной области исследования. Был рассмотрен вынужденный тормозной эффект, как в случае классического внешнего поля, так и в случае яркого сжатого вакуума, с испусканием неклассического поля, учтенного точно. Точный учет неклассического поля позволяет исследовать испускание большего числа фотонов, что приводит к новым интересным эффектам.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Raimond, M. Brune, and S. Haroche // Rev. Mod. Phys 2001, V. 73, P. 565.
2. S. E. Harris, J. E. Field, and A. Imamoglu // Phys. Rev. Lett. 1990, V.64, No 10, P. 1107.
3. Н.Б. Делоне, В.П. Крайнов // УФН 1998, Т. 165, No 5, с. 531.
4. Р.В. Карапетян, М.В. Федоров // ЖЭТФ 1978, вып.3(9), с. 816.
5. J. Bergou and S. Varro // J. Phys. A: Math. 1981, V. 14, P. 1469.
6. D.M. Volkov // Z. Phys. 1935, V. 94, P. 250.

Регистрация и корреляционная обработка ультразвуковых термоакустических сигналов

В.А. Буров, К.В. Дмитриев, О.Д. Румянцева, С.А. Юрченко
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
burov@phys.msu.ru

Метод акустической термотомографии основывается на регистрации собственного акустического излучения нагретого объекта или рассеянного этим объектом поля, имеющего близкую природу. Конечной задачей термотомографирования является получение собственной температуры $T(\vec{r})$ неоднородного объекта, скорости звука и коэффициента поглощения в нем. Для этого необходимо обеспечить в эксперименте несколько линейно независимых наборов данных [1] для разных ракурсов приема сигналов. Из принятых сигналов предварительно формируются элементы выборочной матрицы когерентности $W_{ik}(\tau)$, т.е. выборочной корреляционной функции при комплексном представлении сигналов. При бесконечном времени накопления значения $W_{ik}(\tau)$ совпадают с элементами $\Gamma_{ik}(\tau)$ пространственно-временной матрицы взаимной когерентности поля, соответствующими каждой паре приемников (i,k) ; τ – временная задержка прихода сигнала на второй приемник пары, по сравнению с приходом на первый приемник.

В простейшем случае объект представляет собой одиночную рефракционно-поглощающую неоднородность *малого волнового размера* с центром в точке \vec{r}^p , находящуюся в однородной непоглощающей фоновой среде. Тогда действительная и мнимая части матрицы $\Gamma_{ik}(\tau)$, “сфазированной” на точку $\vec{r} = \vec{r}^p$, пропорциональны пространственной плотности мощности источников соответствующего типа [1, 2]:

$$\operatorname{Re} \Gamma_{ik}(\tau_{ik;p}) = A(b(\vec{r}^p)) \left[T(\vec{r}^p) - \frac{T_{\text{bg}}^{(i)}(\vec{r}^p) + T_{\text{bg}}^{(k)}(\vec{r}^p)}{2} \right]; \quad (1)$$

$$\operatorname{Im} \Gamma_{ik}(\tau_{ik;p}) = C(v(\vec{r}^p)) [T_{\text{bg}}^{(i)}(\vec{r}^p) - T_{\text{bg}}^{(k)}(\vec{r}^p)].$$

Коэффициенты $A(b)$ и $C(v)$ линейно пропорциональны, соответственно, коэффициенту вязкости $b(\vec{r}^p)$ и функции $v(\vec{r}^p)$, характеризующей неоднородность скорости звука. Значения $T_{\text{bg}}^{(i)}(\vec{r}^p)$ и $T_{\text{bg}}^{(k)}(\vec{r}^p)$ – это температуры тех частей присутствующего в точке \vec{r}^p фонового акустического излучения, которые после выхода из этого элемента разрешения распространяются в направлении i -го или, соответственно, k -го приемников и регистрируются ими. Таким образом, температура фонового излучения в элементе разрешения различна, в общем случае, “с точки зрения” различных направлений приема, т.е. анизотропна. Рассматривается режим разностных временных задержек $\tau_{ik;p}$, при котором фазирование осуществляется компенсацией разности времен распространения сигнала из точки \vec{r}^p до приемников текущей пары.

При проведении эксперимента последовательно обеспечиваются три режима работы томографа. В “исходном” состоянии томографической системы (первый режим) фоновая температура $T_{\text{bg}}(\vec{r}^p) \equiv T_{\text{bg}0}(\vec{r}^p)$ зависит от точки \vec{r}^p и может быть изотропной или анизотропной. В соотношения (1) при этом входят значения $T_{\text{bg}0}^{(i)}(\vec{r}^p)$ и $T_{\text{bg}0}^{(k)}(\vec{r}^p)$. В других двух режимах создаются, соответственно, два типа дополнительной внешней

анизотропной подсветки для каждой пары приемников (i, k) и фиксированного элемента разрешения с центром \vec{r}^p [1–3]. Подсветка типа I приходит через данный элемент разрешения и дополнительно подсвечивает только приемник i ; при этом приемник k дополнительно не подсвечен. Подсветка типа II имеет противоположную асимметрию: дополнительно подсвечен только приемник k , но не i . Тогда для фоновых температур при каждом типе подсветки для каждого приемника справедливо:

$$\begin{aligned} T_{\text{bg}}^{I(i)}(\vec{r}^p) &= T_{\text{bg}0}^{(i)}(\vec{r}^p) + \delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p), & T_{\text{bg}}^{I(k)}(\vec{r}^p) &= T_{\text{bg}0}^{(k)}(\vec{r}^p); \\ T_{\text{bg}}^{II(i)}(\vec{r}^p) &= T_{\text{bg}0}^{(i)}(\vec{r}^p), & T_{\text{bg}}^{II(k)}(\vec{r}^p) &= T_{\text{bg}0}^{(k)}(\vec{r}^p) + \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p); \end{aligned} \quad (2)$$

здесь $\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p)$ и $\delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)$ – чисто анизотропные добавки к температуре исходного фонового излучения за счет дополнительной подсветки типа I и II. Подстановка соотношений (2) в (1) с последующим формированием суммарных и разностных комбинаций действительных и мнимых частей функций когерентности дает:

$$\begin{aligned} &\text{Re}\{\Gamma_{ik}^I(\tau_{ik;p}) + \Gamma_{ik}^{II}(\tau_{ik;p})\} = \\ &= A(b(\vec{r}^p)) \left[2T(\vec{r}^p) - \{T_{\text{bg}0}^{(i)}(\vec{r}^p) + T_{\text{bg}0}^{(k)}(\vec{r}^p)\} - \frac{\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p) + \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)}{2} \right]; \quad (3) \\ &\text{Im}\{\Gamma_{ik}^I(\tau_{ik;p}) + \Gamma_{ik}^{II}(\tau_{ik;p})\} = C(v(\vec{r}^p)) \left[2\{T_{\text{bg}0}^{(i)}(\vec{r}^p) - T_{\text{bg}0}^{(k)}(\vec{r}^p)\} + \{\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p) - \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)\} \right]; \\ &\text{Re}\{\Gamma_{ik}^I(\tau_{ik;p}) - \Gamma_{ik}^{II}(\tau_{ik;p})\} = -A(b(\vec{r}^p)) \frac{\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p) - \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)}{2}; \\ &\text{Im}\{\Gamma_{ik}^I(\tau_{ik;p}) - \Gamma_{ik}^{II}(\tau_{ik;p})\} = 2C(v(\vec{r}^p)) \frac{\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p) + \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)}{2}. \end{aligned}$$

Выражения (1) и (3) можно упростить, если обеспечить *изотропность* исходного фонового излучения, т.е. $T_{\text{bg}0}^{(i)}(\vec{r}^p) = T_{\text{bg}0}^{(k)}(\vec{r}^p) \equiv T_{\text{bg}0}(\vec{r}^p)$, а также одинаковую анизотропную добавку к фоновой температуре $\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p) = \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p) \equiv \delta T_{\text{bg_an}}(\vec{r}^p)$, что довольно просто сделать для одиночной неоднородности с малыми волновыми размерами. Тогда соответствующие три эксперимента (один проводится в условиях чисто изотропного фонового излучения с известной температурой $T_{\text{bg}0}(\vec{r}^p)$ и дает элементы матрицы $\Gamma_{ik}(\tau) \equiv \Gamma_{ik}^{\text{isotr}}(\tau)$; два других проводятся при одинаковой анизотропной добавке типа I и типа II) позволяют записать систему из трех уравнений:

$$\begin{cases} \text{Re} \Gamma_{ik}^{\text{isotr}}(\tau_{ik;p}) = A(b(\vec{r}^p)) [T(\vec{r}^p) - T_{\text{bg}0}(\vec{r}^p)]; \\ \text{Re}\{\Gamma_{ik}^I(\tau_{ik;p}) + \Gamma_{ik}^{II}(\tau_{ik;p})\} - 2\text{Re}\Gamma_{ik}^{\text{isotr}}(\tau_{ik;p}) = -A(b(\vec{r}^p)) \delta T_{\text{bg_an}}(\vec{r}^p); \\ \text{Im}\{\Gamma_{ik}^I(\tau_{ik;p}) - \Gamma_{ik}^{II}(\tau_{ik;p})\} = 2C(v(\vec{r}^p)) \delta T_{\text{bg_an}}(\vec{r}^p). \end{cases} \quad (4)$$

Из системы находятся три неизвестных $b(\vec{r}^p)$, $v(\vec{r}^p)$ и $T(\vec{r}^p)$ при известных (для неоднородности с малыми волновыми размерами) значениях $T_{\text{bg}0}(\vec{r}^p)$ и $\delta T_{\text{bg_an}}(\vec{r}^p)$.

Для объекта с *произвольными размерами* процедура отдельного восстановления искомых характеристик усложняется [1]. Первая причина усложнения заключается в том, что заданной временной задержке $\tau_{ik;p}$ может соответствовать целый набор

элементов разрешения, которые будут давать вклад в матрицу когерентности $\Gamma_{ik}(\tau_{ik;p})$. Для уменьшения количества таких элементов целесообразно применять фокусировку полей [1, 3]. Вторая причина заключается в необходимости оценки теперь неизвестных вспомогательных величин – фоновой температуры и анизотропной добавки к ней. Эти величины, в общем случае, зависят как от рассматриваемой точки внутри объекта, так и от направления, с которого излучение попадает на приемник, согласно (1) – (3). Таким образом, количество неизвестных увеличивается при прежних трех наборах данных, и, следовательно, при прежнем количестве вытекающих из них уравнений. Чтобы преодолеть эту проблему и при этом правильно модифицировать соотношения (4), необходимо учесть эффект уменьшения амплитуды сигнала при его распространении внутри поглощающего объекта. Для этого вводятся энергетический $\kappa_{\text{en}}(\vec{r}^p, S)$ и амплитудный $\kappa(\vec{r}^p, i)$ коэффициенты проникновения излучения в виде интегралов от коэффициента поглощения вдоль оси лучевой трубки $S \rightarrow \vec{r}^p$, идущей от подсвечивающего излучателя S до фиксированной точки \vec{r}^p , и вдоль оси $\vec{r}^p \rightarrow \vec{R}_i$ от точки \vec{r}^p до центра текущего i -го приемника с радиус-вектором \vec{R}_i , соответственно. Обработка отдельно действительной и отдельно мнимой частей выборочной матрицы когерентности $W_{ik}(\tau)$ дает, по аналогии с (1):

$$\frac{\text{Re}W_{ik}(\tau_{ik;p})}{\kappa(\vec{r}^p, i)\kappa(\vec{r}^p, k)} = A(b(\vec{r}^p)) [T(\vec{r}^p) - T_{\text{bg}}^{(ik)}(\vec{r}^p)]; \quad \frac{\text{Im}W_{ik}(\tau_{ik;p})}{\kappa(\vec{r}^p, i)\kappa(\vec{r}^p, k)} = C(v(\vec{r}^p)) \delta T_{\text{bg_an}}^{(ik)}(\vec{r}^p), \quad (5)$$

где $T_{\text{bg}}^{(ik)}(\vec{r}^p) \equiv \{T_{\text{bg}}^{(i)}(\vec{r}^p) + T_{\text{bg}}^{(k)}(\vec{r}^p)\}/2$ и $\delta T_{\text{bg_an}}^{(ik)}(\vec{r}^p) \equiv T_{\text{bg}}^{(i)}(\vec{r}^p) - T_{\text{bg}}^{(k)}(\vec{r}^p)$.

Как и в случае объекта с малым волновым размером, требуется обеспечить три набора данных. В условиях изотропного фонового акустического излучения с температурой, близкой к средней температуре исследуемого объекта $\approx 37^\circ\text{C} = 310\text{K}$ (в медицинских приложениях), температура итогового фонового поля $T_{\text{bg}0} \equiv T_{\text{bg}(310)} = 310\text{K}$ будет практически однородной и изотропной для всех элементов разрешения. При этом формируется первый набор данных $W_{ik}(\tau) \equiv W_{ik}^{(310)}(\tau)$; результатом его обработки, в соответствии с (5) является изображение $\Theta_{\text{Re}}^0(\vec{r}^p)$:

$$\Theta_{\text{Re}}^0(\vec{r}^p) \equiv \frac{\text{Re}W_{ik}^{(310)}(\tau_{ik;p})}{\kappa(\vec{r}^p, i)\kappa(\vec{r}^p, k)} = A(b(\vec{r}^p)) [T(\vec{r}^p) - T_{\text{bg}(310)}]; \quad \frac{\text{Im}W_{ik}^{(310)}(\tau_{ik;p})}{\kappa(\vec{r}^p, i)\kappa(\vec{r}^p, k)} = 0. \quad (6)$$

Второй и третий наборы данных в виде выборочных матриц когерентности $W_{ik}^I(\tau)$ и $W_{ik}^{II}(\tau)$ формируются, соответственно, добавлением к исходному однородному и изотропному фоновому излучению дополнительной чисто анизотропной подсветки типа I или типа II, которая создает изначально вне объекта заданную анизотропную добавку δT_0 (одинаковую для обоих наборов данных) к температуре $T_{\text{bg}(310)}$, а в элементе разрешения с центром в точке \vec{r}^p создает анизотропную добавку $\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p)$ или $\delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)$ к той же температуре $T_{\text{bg}(310)}$. Тогда фоновая температура в рассматриваемом элементе разрешения, с точки зрения i -го и k -го приемников, по аналогии с (2), такова: $T_{\text{bg}}^{I(i)}(\vec{r}^p) = T_{\text{bg}(310)} + \delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p)$, $T_{\text{bg}}^{I(k)}(\vec{r}^p) = T_{\text{bg}(310)}$; $T_{\text{bg}}^{II(i)}(\vec{r}^p) = T_{\text{bg}(310)}$, $T_{\text{bg}}^{II(k)}(\vec{r}^p) = T_{\text{bg}(310)} + \delta T_{\text{bg_an}}^{II(k)}(\vec{r}^p)$. Обработка матриц $W_{ik}^I(\tau) - W_{ik}^{(310)}(\tau)$

и $W_{ik}^{\text{II}}(\tau) - W_{ik}^{(310)}(\tau)$ исключает влияние как собственной температуры объекта $T(\vec{r})$, так и температуры исходного изотропного фонового излучения $T_{\text{bg}(310)}$; тем самым, остается вклад только от дополнительной анизотропной подсветки. Кроме того, используя энергетические коэффициенты проникновения, можно оценить анизотропные добавки к температуре фонового излучения в точке \vec{r}^p : $\delta T_{\text{bg_an}}^{I(i)}(\vec{r}^p) = \kappa_{\text{en}}^I(\vec{r}^p, S^I) \delta T_0$; $\delta T_{\text{bg_an}}^{\text{II}(k)}(\vec{r}^p) = \kappa_{\text{en}}^{\text{II}}(\vec{r}^p, S^{\text{II}}) \delta T_0$. Таким образом, из (5) с учетом (6) получаются четыре изображения:

$$\Theta_{\text{Re}}^I(\vec{r}^p) \equiv \frac{\text{Re}\{W_{ik}^I(\tau_{ik;p}) - W_{ik}^{(310)}(\tau_{ik;p})\}}{\kappa_{\text{en}}^I(\vec{r}^p) \kappa(\vec{r}^p, i) \kappa(\vec{r}^p, k)} = -0.5 A(b(\vec{r}^p)) \delta T_0; \quad (7)$$

$$\Theta_{\text{Im}}^I(\vec{r}^p) \equiv \frac{\text{Im}\{W_{ik}^I(\tau_{ik;p}) - W_{ik}^{(310)}(\tau_{ik;p})\}}{\kappa_{\text{en}}^I(\vec{r}^p) \kappa(\vec{r}^p, i) \kappa(\vec{r}^p, k)} = C(v(\vec{r}^p)) \delta T_0;$$

$$\Theta_{\text{Re}}^{\text{II}}(\vec{r}^p) \equiv \frac{\text{Re}\{W_{ik}^{\text{II}}(\tau_{ik;p}) - W_{ik}^{(310)}(\tau_{ik;p})\}}{\kappa_{\text{en}}^{\text{II}}(\vec{r}^p) \kappa(\vec{r}^p, i) \kappa(\vec{r}^p, k)} = -0.5 A(b(\vec{r}^p)) \delta T_0; \quad (8)$$

$$\Theta_{\text{Im}}^{\text{II}}(\vec{r}^p) \equiv \frac{\text{Im}\{W_{ik}^{\text{II}}(\tau_{ik;p}) - W_{ik}^{(310)}(\tau_{ik;p})\}}{\kappa_{\text{en}}^{\text{II}}(\vec{r}^p) \kappa(\vec{r}^p, i) \kappa(\vec{r}^p, k)} = -C(v(\vec{r}^p)) \delta T_0.$$

Из (7) и (8) следует, что для отдельного восстановления искоемых характеристик среды достаточно построить изображение $\Theta_{\text{Re}}^0(\vec{r}^p)$ и построить изображения $\Theta_{\text{Re}}(\vec{r}^p)$ и $\Theta_{\text{Im}}(\vec{r}^p)$ только для одного типа дополнительной анизотропной подсветки. Однако при этом необходима очень высокая точность фазирования выборочных матриц, что требует априорного знания пространственных распределений скорости звука и коэффициента поглощения. На практике же приходится фазировать на основе лишь предварительно оцененных значений этих распределений. Поэтому для обеспечения приемлемого качества получаемых изображений нужны корреляционные данные от обоих типов дополнительной анизотропной подсветки. Это позволяет, наподобие (4), использовать суммарные и разностные комбинации выборочных матриц когерентности двух типов, что усиливает полезный эффект и повышает точность восстановления.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-29-02097 офи_м.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Буров, О.Д. Румянцева «Обратные волновые задачи акустической томографии. Ч. I: Обратные задачи излучения в акустике». М.: ЛЕНАНД, 2017.
2. В.А. Буров, П.И. Дариалашвили, С.Н. Евтухов, О.Д. Румянцева // Акуст. журн. 2004. Т. 50. № 3. С. 298.
3. В.А. Буров, К.В. Дмитриев, С.В. Логинов, О.Д. Румянцева // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. 2015. Т. 79. № 10. С. 1413.

Влияние температуры отжига на ФМР-характеристики никель-цинковых ферритов

С.А. Вызулин¹, В.Ю. Бузько², Д.А. Каликинцева¹, С.Н. Иванин², А.И. Горячко²,
Е.Л. Мирошниченко¹

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

²Кубанский государственный университет

delson17@yandex.ru

Свойства никель-цинковых ферритов во многом определяются их микроструктурой. Характеристики микроструктуры, такие как размер и форма частиц, зависят от способа синтеза и температуры отжига. При увеличении температуры отжига увеличивается средний размер наночастиц, что может влиять на ФМР-характеристики феррита. Согласно исследованиям [1, 2], резонансное поле уменьшается с увеличением температуры отжига никель-цинкового феррита, что указывает на сдвиг резонанса в более низкие частоты. Для ферритов, синтезированных разными способами, повышение температуры отжига может приводить как к увеличению, так и к уменьшению ширины линии поглощения.

Образцы ферритов с формулой $Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe_2O_4$ синтезированы золь-гель нитрат-цитратным и пирохимическим нитрат-мочевинным способами. В качестве исходных материалов использованы нитраты металлов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) и $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), а также лимонная кислота (нитрат-цитратный синтез) и мочевины (нитрат-мочевинный синтез).

В процессе нитрат-цитратного синтеза исходные материалы растворялись в дистиллированной воде и постепенно подогревались до выпаривания воды и образования геля. При температуре около 350 °С гель постепенно выгорал с образованием наноразмерного порошка феррита.

При нитрат-мочевинном синтезе исходные материалы перемешивались без воды и постепенно подогревались. При достижении температуры 300-350 °С происходило самовозгорание реакционной смеси и разложение нитратных солей с образованием *in situ* наноразмерных оксидов и далее – наноразмерного порошка феррита.

Образцы ферритов, синтезированные двумя способами, отжигались при различных температурах. Процесс отжига происходил в трубчатой печи. Подогревание до необходимой температуры занимало 30 мин, затем происходил отжиг в течение часа при температурах 400-900 °С с шагом 100 °С.

Образцы исследованы методом ферромагнитного резонанса (ФМР) на ЭПР-спектрометре «JEOL JES FA-300» в X-диапазоне на частоте 9,15 ГГц. Зависимость величины поглощения от напряженности поля намагничивания определялась по формуле:

$$N(H) = \int_0^H I(H) dH, \quad (1)$$

I – первая производная сигнала ФМР, регистрируемая в процессе записи спектра ФМР, H – величина поля намагничивания. Величина радиопоглощения определялась как интегральная интенсивность, т. е. площадь, ограниченная линией резонансного поглощения. Удельное радиопоглощение рассчитывалось по формуле:

$$A = \frac{\int_0^\infty N(H) dH}{m}, \quad (2)$$

m – масса образца. Удельное радиопоглощение пропорционально концентрации неспаренных спинов в образце.

На графиках (рис. 1) представлены зависимости резонансного поля H_r (Э), ширины линии поглощения ΔH (Э) и удельного радиопоглощения A (произвольные единицы) от температуры отжига $T_{отж}$ ($^{\circ}\text{C}$). Исходные образцы получены при температуре 350°C , исходя из условий синтеза, поэтому на шкале абсцисс им присвоено соответствующее значение.

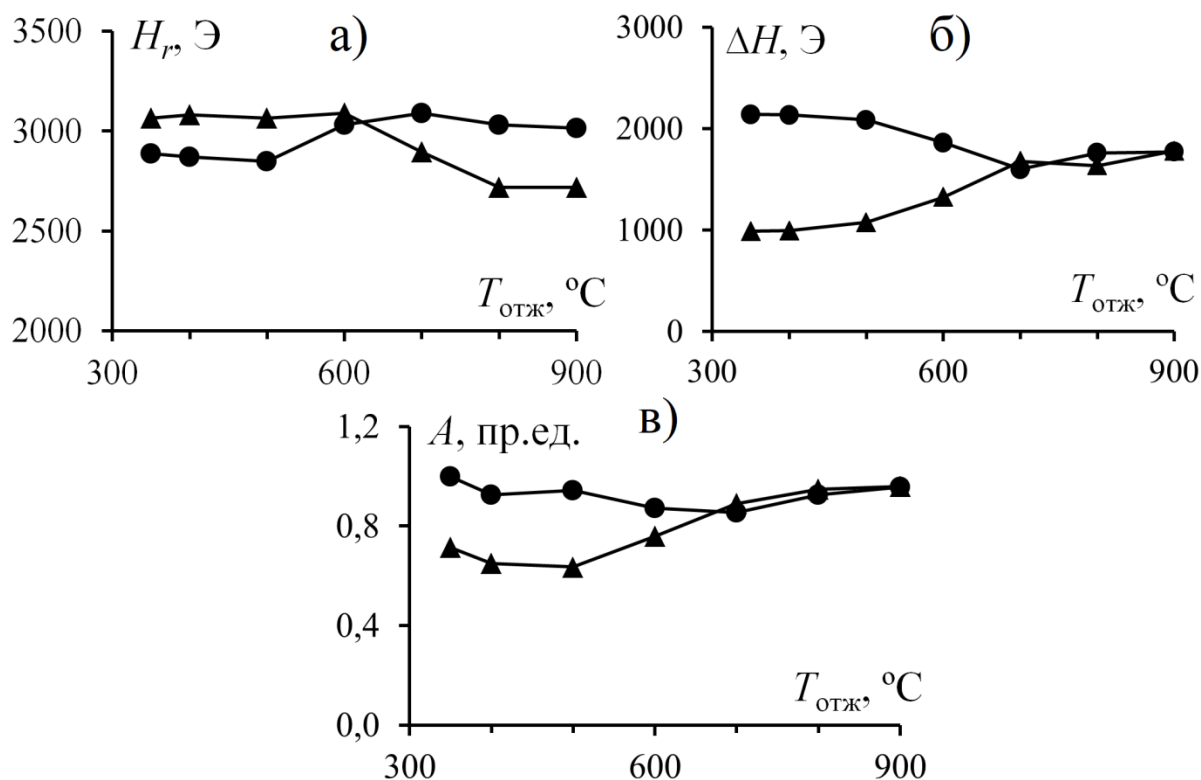


Рис. 1. ФМР-характеристики образцов феррита $\text{Ni}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных нитрат-цитратным (▲) и нитрат-мочевинным (●) способами

Из графиков видно, что зависимости ФМР-характеристик от температуры отжига различаются для разных способов синтеза. С увеличением температуры отжига при нитрат-цитратном синтезе резонансное поле снижается. Изменения резонансного поля превышают величину погрешности. Ширина линии поглощения увеличивается с увеличением температуры отжига нитрат-цитратного феррита на 80 %, что влияет на изменения удельного радиопоглощения. Удельное радиопоглощение с увеличением температуры отжига увеличивается на 35 %.

Для нитрат-мочевинного феррита повышение температуры отжига способствует увеличению резонансного поля. Ширина линии поглощения при увеличении температуры отжига нитрат-мочевинного феррита снижается на 17-25 %, удельное радиопоглощение снижается на 4-13 %.

Исследования микроструктуры образцов, полученных нитрат-цитратным и нитрат-мочевинным синтезами и отжигом при $T=500^{\circ}\text{C}$, проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «JEOL JSM 7500F».

Микрофотографии, полученные методом СЭМ, представлены на рис. 2. Средний диаметр наночастиц феррита, синтезированного нитрат-цитратным способом, составляет 15-20 нм, для нитрат-мочевинного синтеза – 30-35 нм. Возможным объяснением различия в размере наночастиц в зависимости от способа синтеза может

быть тот факт, что при нитрат-мочевинном синтезе ферриты образуются в результате возгорания. Температура реакционной смеси при этом достигает 800 °С [3]. При нитрат-цитратном синтезе подобного повышения температуры не происходит. Указанные различия в синтезе определяют различия микроструктуры.

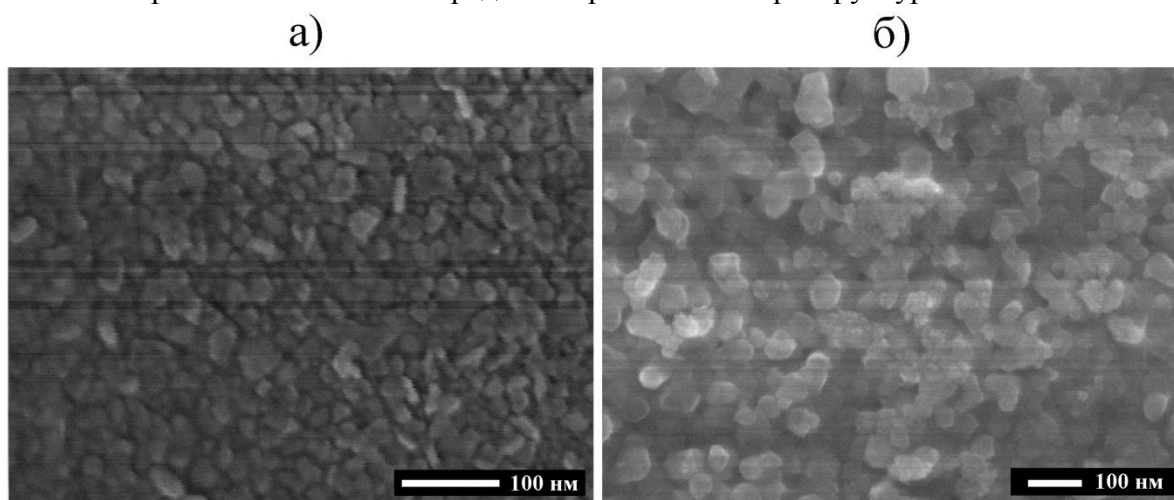


Рис. 2. Микрофотографии образцов феррита $\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных нитрат-цитратным (а) и нитрат-мочевинным (б) способами после отжига при $T = 500$ °С (размер метки маркера 100 нм)

На основе исследования методами ФМР и СЭМ, можно заключить, что никель-цинковый феррит, состоящий из наночастиц 30-35 нм, обладает более высокими радиопоглощающими свойствами, чем феррит аналогичного состава, состоящий из наночастиц размером 15-20 нм. Рост наночастиц при отжиге у нитрат-мочевинного феррита ухудшает радиопоглощающие свойства. Для нитрат-цитратного феррита удельное радиопоглощение растет с ростом размера наночастиц при отжиге и практически достигает уровня удельного радиопоглощения нитрат-мочевинного феррита при температуре отжига 800-900 °С.

В зависимости от способа синтеза отжиг по-разному влияет на радиопоглощающие свойства. В случае нитрат-цитратного синтеза, при котором образуется феррит со средним размером наночастиц 15-20 нм, радиопоглощающие свойства улучшаются с увеличением температуры отжига и, соответственно, размера наночастиц. При нитрат-мочевинном синтезе размер наночастиц феррита составляет 30-35 нм, и дальнейший рост размера наночастиц при отжиге способствует небольшому ухудшению радиопоглощающих свойств. Таким образом, способ синтеза и температура отжига оказывают значительное влияние на ФМР-характеристики и радиопоглощающие свойства никель-цинкового феррита.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Parvatheeswara Rao et al. // IEEE Trans. on Magnet. 2006. Vol. 42. No. 10. P. 2858.
2. P.L. Leng et al. // Adv. in Nanopart. 2013. No 2. P. 378.
3. M.R. Phadatare et al. // J. of Al. and Comp. 2013. No 546. P. 314.

Применение индуктивно-связанных катушек для ЯМР и МРТ исследований

М.В. Гуляев, О.С. Павлова, Д.В. Волков, Н.В. Анисимов, Ю.А. Пирогов
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
mihon-epsilon@yandex.ru

Метод магнитно-резонансной томографии (МРТ) активно применяется в доклинических исследованиях, которые на первых этапах обычно проводятся на малых лабораторных животных (мышь, крысы). Подобные исследования требуют получения МРТ-изображений с высоким пространственным разрешением (<100 мкм). Однако, с увеличением пространственного разрешения ухудшаются значения сигнал/шум (signal-to-noise ratio, сокр. *SNR*) и контраст/шум (contrast-to-noise ratio, сокр. *CNR*), в результате чего МРТ-изображение может стать практически нечитабельным.

Чтобы решить данную проблему необходимо увеличить сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР), поступаемый из области интереса. Для этого, например, можно использовать беспроводные имплантируемые в организм радиочастотные (РЧ) катушки. Применение таких катушек является перспективным, прежде всего ввиду отсутствия у них РЧ кабеля, что делает МРТ исследование безопасным для пациента.

В рамках разработки таких катушек был проведен целый ряд исследований, которые показали заметное увеличение значений *SNR* и *CNR* в области интереса по сравнению с использованием обычных поверхностных РЧ катушек [1]. Также было показано, что беспроводные имплантные катушки могут иметь различные формы и размеры, которые главным образом зависят только от области исследования [2].

Принцип работы беспроводных РЧ катушек основан на явлении взаимной индуктивной связи [3]. Для понимания данного явления рассмотрим поведение двух электрических контуров, находящихся вблизи друг друга: первичный контур L_1C_1 , получающий энергию от передатчика (настроечный контур), и вторичный контур L_2C_2 (беспроводная катушка) – рис. 1А.

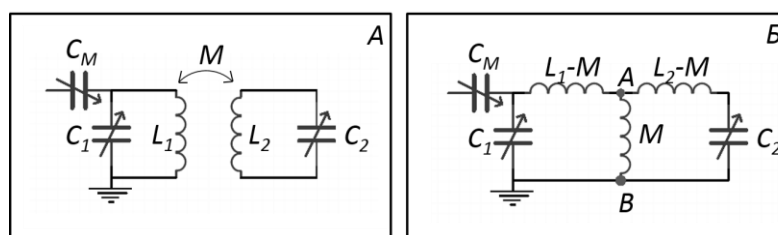


Рис. 1. А: Электронная физическая схема индуктивно-связанных катушек. Б: Эквивалентная схема двух индуктивно-связанных электрических контуров.

При расположении данных контуров на некотором расстоянии друг от друга они становятся индуктивно-связанными. Ток первичного контура I_1 , проходя через катушку L_1 , создает вокруг нее магнитное поле, силовые линии которого пересекают витки катушки L_2 и возбуждают в ней ЭДС индукции, которая в свою очередь создает во вторичном контуре ток I_2 . В этом случае в системе контуров образуется взаимная индуктивность M – отношение полного магнитного потока Φ_2 , пронизывающего вторичный контур, к силе тока в первичном контуре I_1 .

Для анализа характера взаимодействия двух индуктивно-связанных контуров заменим электронную физическую схему (рис. 1А) на эквивалентную схему (рис. 1Б). Пусть настроечный контур согласован на импеданс Z_0 (обычно на питание от сети: 50 Ом). В этом случае в зависимости от значения импеданса $Re(Z)$ на участке АВ можно

выделить следующие возможные типы связи индуктивно-связанных контуров в случае, когда беспроводная катушка имеет резонансную частоту ω_s (рис. 2).

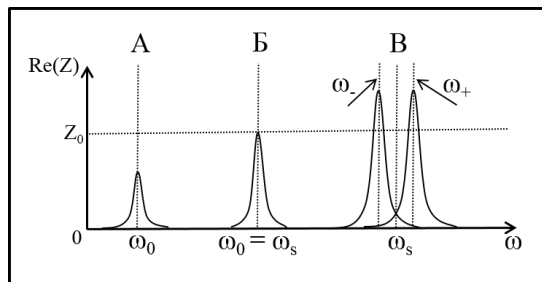


Рис. 2. Резонансные кривые индуктивно-связанных контуров в зависимости от силы индуктивной связи. А: Слабая связь. Б: Критическая связь. В: Сильная связь.

1. Слабая связь ($Re(Z) < Z_0$): кривая резонанса имеет форму одиночного пика, как в случае одиночного колебательного контура (рис. 2А).
2. Критическая связь ($Re(Z) = Z_0$): кривая резонанса напоминает частотную характеристику одиночного колебательного контура, но имеет более гладкий характер в полосе пропускания, а за пределами полосы спад резонанса происходит более резко, чем при слабой связи (рис. 2Б).
3. Сильная связь ($Re(Z) > Z_0$): кривая резонанса имеет три экстремума, из которых 2 максимума на частотах, близких к собственным (ω_-, ω_+), и 1 минимум (ω_s) – рис. 2В.

Применительно к ЯМР и МРТ исследованиям стоит отметить, что в зависимости от размеров катушек и от их взаимного расположения в системе индуктивно-связанных катушек может наблюдаться различная сила индуктивной связи, причем она может изменяться в пределах одного эксперимента, что затрудняет его проведение. Данная проблема особенно актуальна для МРТ исследований, где в качестве настроечного контура (проводной приемо-передающей РЧ катушки) используется *loop*-катушка, а размеры индуктивно-связанных катушек соизмеримы [4].

Однако, если в качестве проводной катушки используется объемный резонатор (*birdcage*), то ее индуктивная связь с беспроводной катушкой при фиксированных размерах катушек не будет радикально изменяться – она будет слабой, если размеры катушек (их диаметры) имеют разный порядок величин, или критической/сильной, если размеры катушек (их диаметры) сопоставимы. Наличие только одной возможной силы индуктивной связи существенно упрощает работу с такой системой. Поэтому данная конфигурация РЧ катушек заслуживает особого внимания.

В данной работе мы рассмотрели наличие сильной индуктивной связи между двумя РЧ катушками: проводной объемной $^1H/^{19}F$ приемо-передающей катушкой (*birdcage*) с внутренним диаметром 7.2 см и беспроводной $^1H/^{19}F$ катушкой с внутренним диаметром 2 см, которая до модификации представляла собой проводную 1H поверхностную приемо-передающую катушку. Переключение с частоты 1H ядер на частоту ядер ^{19}F осуществили путем добавления в электронную схему беспроводной катушки дополнительной емкости 3.9 пФ. Для создания нужной резонансной частоты конденсатор либо подключался к резонансному контуру (для работы на частоте ядер ^{19}F), либо отключался от него (для работы на частоте ядер 1H).

Основная задача, которая решалась в работе, состояла в точном согласовании системы индуктивно-связанных катушек на 50 Ом при настройке частоты передатчика на одну из образующихся при этом мод (ω_-, ω_+). Также в работе проводились *in vitro* МРТ исследования по сопоставлению результатов, полученных для системы индуктивно-связанных катушек, с применением только проводных РЧ катушек: объемной $^1H/^{19}F$ приемо-передающей катушки, поверхностной 1H приемо-передающей

катушки и 1H катушек, работающих в режиме активной развязки. Система индуктивно-связанных катушек была также протестирована в *in vivo* МРТ исследованиях на лабораторных мышах (половозрелых самках *BALB/c* весом 30-40 г) по визуализации головного мозга и снабжающих его сосудов.

Для *in vitro* МРТ исследований использовали фантомы – небольшие емкости цилиндрической формы с внешним диаметром 2.5 см и высотой 1 см и пробирки из оргстекла, имеющие форму параллелепипеда, с внутренними размерами 2.4 x 3.4 x 7 см. Каждый фантом был заполнен дистиллированной водой, либо перфтордекалином. Первый тип фантомов применяли для создания максимально возможной однородности переменного РЧ поля, создаваемого системой индуктивно-связанных катушек. Второй тип фантомов использовали для оценки значений *SNR* на 1H МРТ-изображениях, либо на ^{19}F МРТ-изображениях в зависимости от глубины проникновения сигнала.

МРТ исследования проводили на МР томографе *Bruker BioSpec 70/30 USR* (7.05 Тл), оснащенном программным обеспечением *Paravision 5.0*. В качестве импульсной последовательности (ИП) применяли ИП *FLASH*. Основные параметры сканирования: *TR/TE*=150/6.0 мс, разрешение: 385 x 385 мкм, толщина среза: 1 мм. МРТ-изображения сосудов получали с разрешением: 130 x 130 x 130 мкм, *TR/TE*=12.8/4.1 мс, *FA*=25°.

Амплитудно-частотную характеристику (АЧХ) системы индуктивно-связанных катушек снимали с помощью осциллографа *Tektronix DPO 4054*. Для этого катушку *birdcage* использовали для подачи РЧ импульсов, а наведенную амплитуду сигнала в системе снимали с беспроводной катушки, подключив к ней через малую емкость (10 пФ) кабель, соединенный с осциллографом. На АЧХ наблюдаются два максимума и один минимум, что свидетельствует о сильной индуктивной связи в системе – рис. 3А.

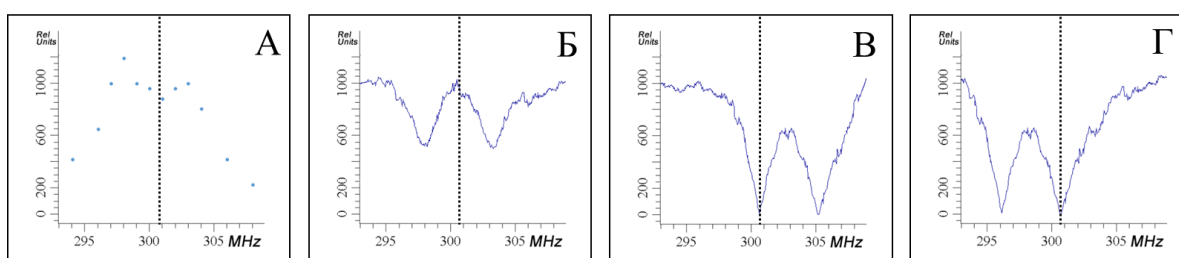


Рис. 3. А: АЧХ системы индуктивно-связанных катушек, имеющих одинаковую собственную частоту ядер 1H . Б: Плохое согласование на 50 Ом – собственные частоты катушек соответствуют резонансной частоте ядер 1H . В: Точное согласование на 50 Ом – частота передатчика настроена на левую моду (случай сонаправленных токов в контурах). Г: Точное согласование на 50 Ом – частота передатчика настроена на правую моду (случай противоположно направленных токов в контурах).

Согласование катушек на 50 Ом проводили с помощью фирменной процедуры *wobble*, встроенной в программу *Paravision 5.0*. Данная процедура состоит в измерении разности сопротивления контура при фиксированной частоте передатчика с эталонным сопротивлением 50 Ом.

На первом этапе согласования сначала обе катушки по отдельности настраивали на резонансную частоту ядер $^1H/^{19}F$, затем беспроводную катушку помещали внутрь катушки *birdcage*. В этом случае в окне процедуры *wobble* наблюдали две моды, однако точного согласования на 50 Ом не было – рис. 3Б. Одна мода (левая) соответствует случаю сонаправленности токов в контурах, а другая (правая) – наоборот, когда токи движутся в противофазе [5]. Точного согласования системы катушек на 50 Ом для обоих случаев достигали с помощью подстроек *matching* и *tuning* у катушки *birdcage* и переменной индуктивности у беспроводной катушки.

Как показали *in vitro* МРТ исследования, при наличии сильной индуктивной связи правильный профиль распределения поля B_1 вблизи расположения беспроводной

катушки наблюдается только при точном согласовании системы индуктивно-связанных катушек на 50 Ом и при настройке частоты передатчика на левую моду – случай сонаправленных токов, когда магнитные поля в контурах складываются. Для этого, обе катушки (по отдельности) должны быть настроены на частоту выше резонансной частоты исследуемых ядер. В нашем случае собственная частота катушек должна быть на ≈ 3 МГц выше резонансной частоты ядер 1H или ^{19}F .

Другие важные результаты *in vitro* МРТ исследований: применение системы индуктивно-связанных катушек при наличии сильной индуктивной связи (для случая сонаправленных токов) позволяет получать качественные $^1H/^{19}F$ МРТ-изображения со значениями *SNR* (непосредственно в области расположения катушек) в $\approx 6-7$ раз выше по сравнению с использованием только объемной $^1H/^{19}F$ приемо-передающей катушки и в ≈ 3 раза выше по сравнению с использованием только 1H приемо-передающей катушки. В то же время, при использовании активной развязки между 1H катушками МРТ-изображения получаются более информативными по сравнению с применением системы индуктивно-связанных катушек, однако отличие в значениях *SNR* (непосредственно в области расположения катушек) составляет не более 20%.

На рис. 4 представлены *in vivo* МРТ-изображения сосудов и T_1 -взвешенные изображения головного мозга одной из мышей, полученные с использованием системы индуктивно-связанных катушек (для случая сонаправленных токов в контурах) в различных проекциях. На рисунке хорошо виден сам мозг и отчетливо прослеживаются основные артерии, снабжающие его.

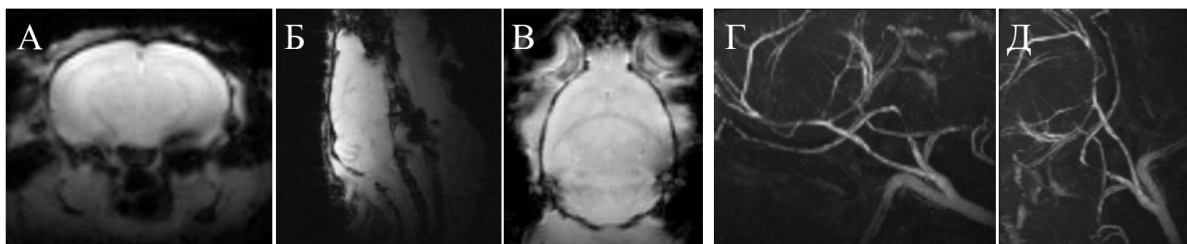


Рис. 4. МРТ-изображения (T_1 -взвешенные изображения) головного мозга мыши в аксиальной (А), сагиттальной (Б) и коронарной проекции (В) и МРТ-изображения сосудов головного мозга мыши в различных плоскостях (Г,Д), полученные с использованием системы индуктивно-связанных катушек в случае настройки частоты передатчика на левую моду (случай сонаправленных токов в контурах).

Таким образом, результаты проведенной работы позволяют сделать вывод о реальной возможности использования системы индуктивно-связанных катушек в МРТ исследованиях и могут быть полезными при разработке беспроводных имплантных катушек, причем не только для работы на частоте ядер 1H .

Работа выполнена в ЦКП и УНУ «Биоспектротомография» за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10448).

ЛИТЕРАТУРА

1. S.B. Bulumulla et al. // Magn Reson Imaging. 2015. V. 33. No 3. PP. 351-357.
2. J-C. Ginefri et al. // J Magn Reson. 2012. V. 224. PP. 61-70.
3. Ch.K. Alexander, M.N.O. Sadiku «Fundamentals of electric circuits», Fifth edition. McGraw-Hill, 2013, Chapter 13.
4. W. Froncisz et al. // J Magn. Reson. 1986. V. 66. No 1. PP. 135–143.
5. N.A. Volland et al. // Magn Reson Med. 2010. V. 63. No 4. PP. 998-1006.

Кинетика фотолюминесценции квантовых точек селенида кадмия, внедренных в жидкокристаллическую полимерную матрицу

А.В. Елопов¹, В.Б. Зайцев¹, Д.М. Жигунов¹, Г.А. Шандрюк², А.С. Меркалов²,
Л.А. Головань¹

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет

²Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН

saelopov@yandex.ru

Жидкокристаллические полимерные (ЖКП) нанокомпозиты, содержащие квантовые точки (КТ), являются перспективным объектом исследования, поскольку позволяют создать слоистую матричную структуру с высокой концентрацией КТ, что является одним из наиболее простых способов снизить негативное влияние Оже-рекомбинации и добиться усиления излучения в такой среде [1]. Помимо этого, ЖКП позволяет модифицировать зонную структуру КТ, менять упорядоченность КТ и свойства матриц посредством приложения электрического поля или изменения температуры. Данные особенности делают подобные наноструктуры привлекательными для создания устройств оптической генерации [2]. Однако влияние ЖКП на излучение КТ требует детального изучения.

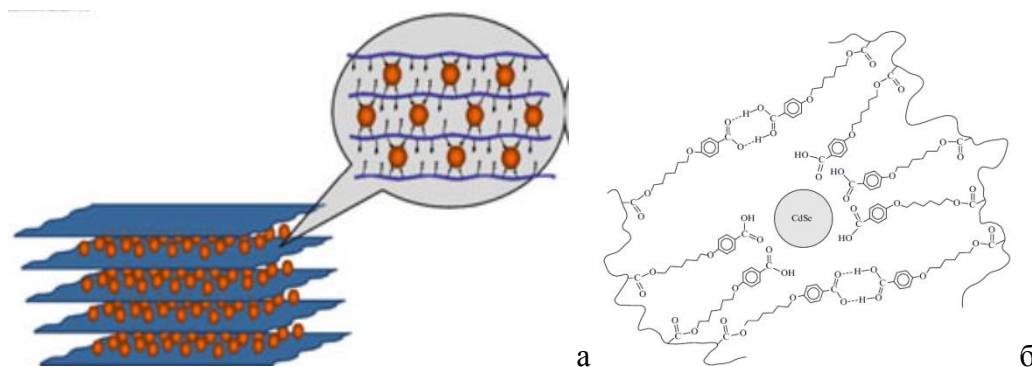


Рис.1 а) Модель смектического ЖКП нанокомпозита с внедренными КТ CdSe. б) Расположение КТ в полимерах типа БК-нПА. [2]

В ходе работы были изучены золь CdSe, смектические нанокомпозиты на основе 4-(ω -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты с алифатической цепочкой с $n=6$ (БК-6ПА) с разными массовыми долями КТ CdSe: 5, 10, 15 и 30%, а также нанокомпозит на основе близкого по структуре аморфного полимера на основе 3-(ω -акрилоилоксигексилокси)бензойной кислоты ПМБК-6А. Исследования фотолюминесцентного спектра проводились при возбуждении образцов излучением лазера Ekspla 2143A, длина волны 532 нм, частота следования импульсов 10 Гц, длительность импульсов 25 пс, плотность энергии импульса на образце не превышала 5 мДж/см². Регистрация спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилась спектрометром Princeton Instrument Acton 2500i с ПЗС-матрицей с усилителем, обеспечивающим регистрацию спектров ФЛ с временным разрешением. Спектры возбуждения ФЛ снимались с помощью спектрометра Perkin Elmer LS 55

Спектр ФЛ нанокомпозитов, содержащих КТ, состоит из двух широких полос. Первая из них с максимумом на длине волны 582 нм может быть связана с экситонной рекомбинацией в КТ. Полоса же ФЛ в области 650-850 нм, по-видимому, является следствием наличия электронных состояний на поверхности КТ и возникновением связей между КТ и полимерной структурой [3]. Косвенным подтверждением

последнего является резкое увеличение интенсивности длинноволновой полосы в ЖКП нанокompозите по сравнению с золеи КТ. В ЖКП образцах относительная интенсивность ФЛ этой полосы возрастает с уменьшением доли КТ. Обе полосы ФЛ возникают при возбуждении с длинами волн в диапазоне 300-550 нм.

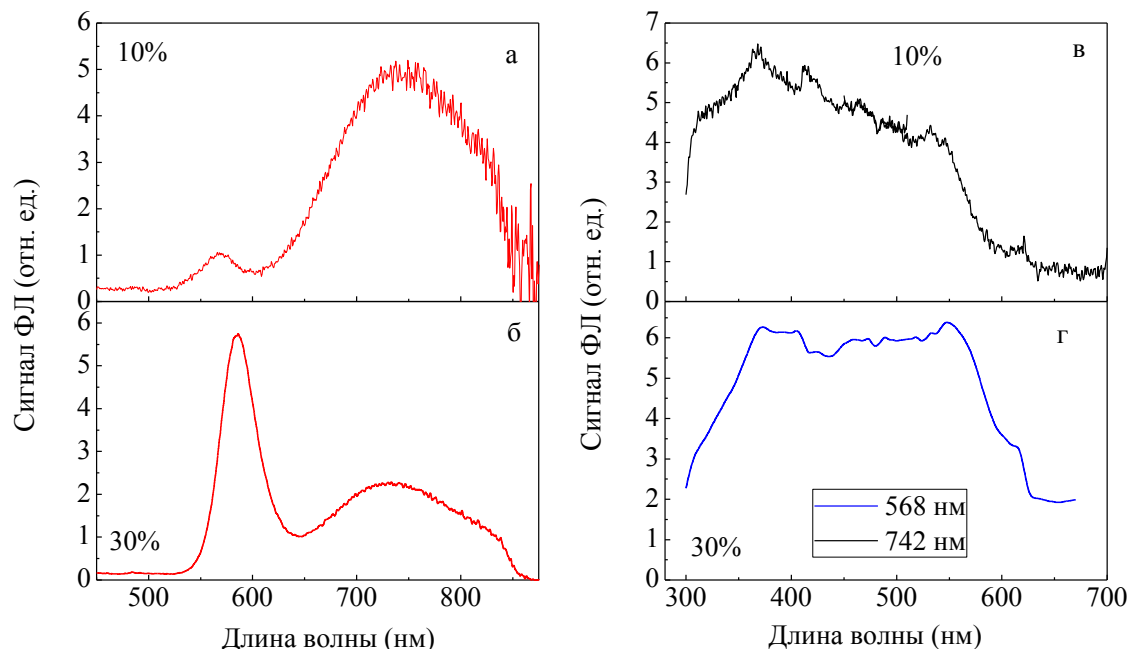


Рис. 2. Спектры ФЛ нанокompозитов КТ в ЖКП матрице БК-6ПА с массовым содержанием КТ 10% (а) и 30% (б) при возбуждении излучением с длиной волны 372 нм. Спектры возбуждения ФЛ, измеренной на длине волны 742 нм в образце с массовой долей КТ 10% (в) и на длине волны 586 нм в образце с массовой долей КТ 30% (г).

Зависимость интенсивность ФЛ от энергии возбуждающих импульсов оказалась линейной во всех образцах во всем диапазоне измеренных энергий, как для экситонного пика, так и для дефектной полосы.

С целью более полного изучения люминесцентных свойств были исследованы кинетики ФЛ спектров всех образцов. Для обеих полос зависимость сигнала ФЛ от времени хорошо аппроксимируется суммой двух спадающих экспонент с временами жизни 40-60 нс и 150-350 нс для экситонного пика, 90-160 нс и 430-610 нс для длинноволновой полосы. В ЖКП нанокompозитах прослеживается уменьшение времен жизни ФЛ при увеличении концентрации КТ, что, возможно, указывает на относительный рост эффективности излучательной рекомбинации

Сравнение кинетики ФЛ для нанокompозитов КТ в ЖКП и аморфном полимере показывает, что при одинаковой массовой доле КТ сигнал ФЛ в последнем в 6 раз слабее, чем в ЖКП. Времена жизни ФЛ в нанокompозите на основе ЖКП при этом оказываются в 1.5 раза больше для экситонной и в 2 раза больше для длинноволновой полосы. Данные эффекты указывают на снижение эффективности безизлучательной рекомбинации в нанокompозите на основе ЖКП.

Таким образом, показано, что использование ЖКП матрицы позволяет увеличить квантовый выход ФЛ по сравнению с аморфным полимером. Увеличение концентрации КТ приводит к росту доли экситонной рекомбинации ФЛ.

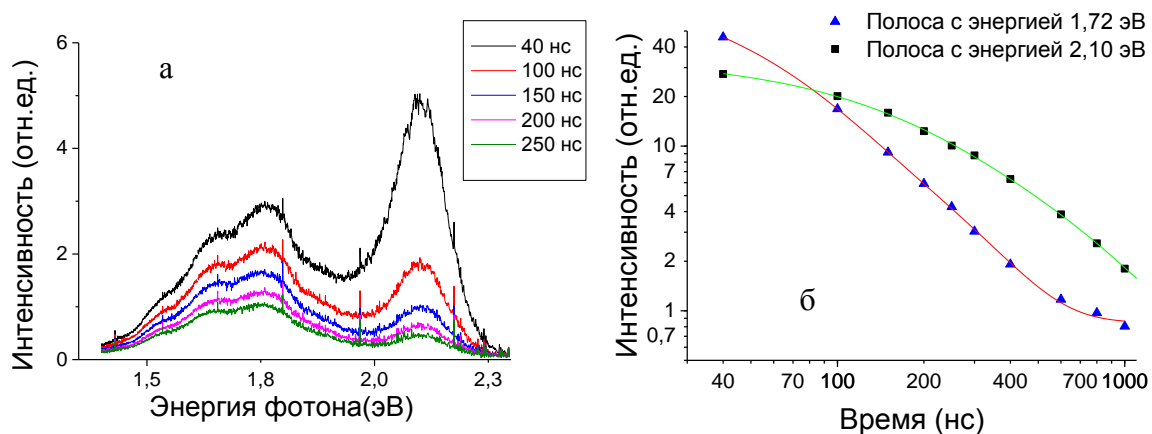


Рис 3. а) Спектры ФЛ нанокompозита на основе ЖКП, содержащего 30% масс. КТ на различных временах после действия лазерного импульса. б) Зависимости сигналов экситонной и длинноволновой полос ФЛ от времени.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00548/

ЛИТЕРАТУРА

1. V.I. Klimov // Los Alamos Science, 2003, V. 28, P. 214-220.
2. В.А. Герасин и др. // Успехи химии, 2013, V.82(4), P.303-332
3. L. Hu et al. // Physical Chemistry, 2012, V.116(20), P. 11283–11291
4. G. Tselikov et al. // Chemphyschem, 2015, V. 16(5), P.1071-1078.

Широкополосные диэлектрические спектры кристаллов триглицинсульфата с примесями

А.П. Еремеев^{1,2}, А.В. Козарь¹, Г.И. Овчинникова¹, Н.В. Белугина², Е.С. Иванова²,
А.Л. Толстихина.

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

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

Для многих практических применений в радиоэлектронике используются сегнетоэлектрики с искусственно введенными примесями, химическая природа которых в значительной мере определяет важнейшие электрофизические свойства таких кристаллов. Поскольку свойства сегнетоэлектриков являются структурно-чувствительными, то введение тех или иных дефектов. Это проверенный практикой путь оптимизации их характеристик. В последние годы большое внимание уделяется сегнетоэлектрическим кристаллам с профильным распределением примесей, которое приводит к расширению диапазона существования сегнетофазы и стабилизации спонтанной поляризации. В [1] показано, что в кристаллах триглицинсульфата (TGS) с закономерно неоднородным распределением примеси хрома, формирующейся в процессе роста, выявляется доменная структура с повышенной плотностью доменных границ и повышенной проводимостью по сравнению с обычными примесными кристаллами. Это представляет особый интерес в связи с проблемой создания «оптимальных» доменных границ с заданными параметрами. Не меньший интерес представляет выяснение роли профильного введения примесей в молекулярной динамике кристалла TGS, особенно, в окрестности фазового перехода.

Сегнетоэлектрик триглицинсульфат, как органическое соединение, обладает физическими свойствами, которые сильно коррелируют с ориентационной свободой молекул и молекулярных групп в элементарной ячейке. В таких соединениях тепловые флуктуации возбуждают многочисленные молекулярные движения и реориентации, разрешенные структурой. Взаимодействие с ближайшим окружением приводит к тому, что молекулы или молекулярные группы могут совершать как почти свободные вращения, так и либрационные движения с большой амплитудой или малоугловые осцилляции вокруг положения равновесия [2]. В сегнетоэлектриках с фазовым переходом второго рода, к которым относится TGS, изменение молекулярных ориентаций может коррелировать еще и с изменением симметрии кристалла, что приводит дополнительно к сильным модификациям определенных физических свойств. Молекулярная динамика данного органического соединения, даже без введения примесей, является столь сложной, что до сих пор не удается ответить на вопрос, какой из динамических процессов является иницирующим фазовый переход в кристаллах TGS. Не увенчались пока успехом и попытки связать макроскопические диэлектрические свойства TGS с молекулярной динамикой фазового перехода. Поэтому в данной работе для получения информации о связи макроскопических свойств TGS с молекулярной динамикой фазового перехода используется метод диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот, который применяется для сравнительного исследования чистых образцов TGS и образцов с различными примесями, введенными в кристалл обычным однородным способом и с закономерно неоднородным распределением примеси. Исследуются чистые кристаллы, кристаллы с однородным введением примеси внедрения (TGS+Cu), примеси замещения L-alanine (LaDTGS), а также кристаллы с периодической полосчатой примесной структурой на основе чистого TGS и TGS+Cr (TGS-TGS+Cr). Дисперсия диэлектрической

проницаемости на низких (от 10^1 до 10^6 Гц) и высоких (10^{10} Гц) частотах дает информацию о характере движения как целых структурных единиц, так и отдельных зарядов системы, ответственных за диэлектрический отклик и, особенно, дисперсию в разных частотных диапазонах. Важной задачей работы является поиск возможностей связать подвижную активность элементов структуры чистых и примесных образцов со структурными изменениями, выявляемыми другими методами исследования в окрестности фазового перехода [2,3]. В работе методом диэлектрической спектроскопии изучалась температурная динамика диэлектрических спектров чистых образцов сегнетоэлектрика триглицинсульфата и образцов с примесями в режимах нагрева и охлаждения. Диэлектрические спектры анализировались по температурно-частотным зависимостям ϵ' и ϵ'' в температурном интервале от 23 до 60 °С.

Номинально чистые кристаллы TGS ($\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)₂($\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$)SO₄²⁻ были выращены в Институте кристаллографии методом изотермического испарения при температуре, меньшей температуры фазового перехода (T_c). Кристаллы с профильным распределением примеси ионов хрома (TGS – TGS+ Cr) были выращены в Институте технической акустики НАН Беларуси скоростным методом при постоянной температуре роста 31,4 °С (температура Кюри TGS – 49,15 °С) с пересыщением чистого раствора 0,1 °С и раствора с примесью – 0,5 °С. Слоистые кристаллы TGS – TGS+Cr получали путем периодического доращивания затравки в растворах разного состава – из номинально чистого и содержащего легирующую примесь ионов хрома (Cr³⁺). Концентрация ионов хрома в растворе 5 – 6 вес.%. Время роста затравки в чистом растворе – 1,5 часа, в примесном растворе – 4 часа за один цикл. Перед проведением экспериментов по диэлектрическим измерениям кристаллы отжигали при $T=110$ °С 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°С – 60°С 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. Высокочастотные диэлектрические спектры измерялись волноводным методом в режиме короткого замыкания.

На рис. 1 представлены частотные зависимости $\epsilon'(\omega)$ во всем диапазоне исследованных частот, измеренные на чистых образцах и образцах с профильным распределением примеси ионов хрома (TGS – TGS+ Cr) в диапазоне 10^1 - 10^6 Гц, и чистых и с однородной примесью Cu на 40 ГГц. Можно видеть присутствие двух дисперсий, одна из которых имеет резонансный характер на частоте 3×10^5 Гц, вторая – диэлектрический отклик проводящей системы ($\epsilon' \leq 0$) на частоте 40 ГГц. На рис.2 а,б,в представлены измеренные на частоте 10^3 Гц температурные зависимости ϵ' для чистого кристалла и для образцов с разными примесями, измеренные при нагреве и охлаждении. Такой режим измерений был выбран для того, чтобы проследить за диэлектрическим откликом в процессе разрушения упорядоченной структуры и в процессе ее возникновения. Эти измерения проводились по следующей схеме: сначала кристалл нагревался от комнатной температуры до температуры 60 °С, при которой он выдерживался в течение получаса, а затем охлаждался до температуры 23 °С. В

высокочастотном диапазоне на частоте 40 ГГц измерения проводились только в режиме охлаждения (рис. 2г).

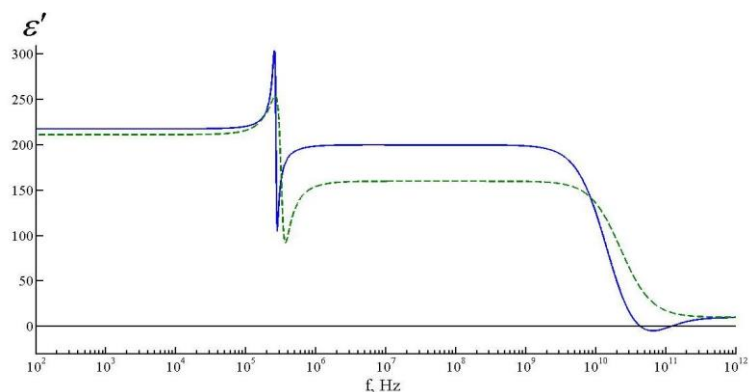


Рис.1. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости чистого TGS (сплошная линия) и кристалла с примесью хрома TGS —TGS+Cr (пунктирная линия) при температуре 46 °С.

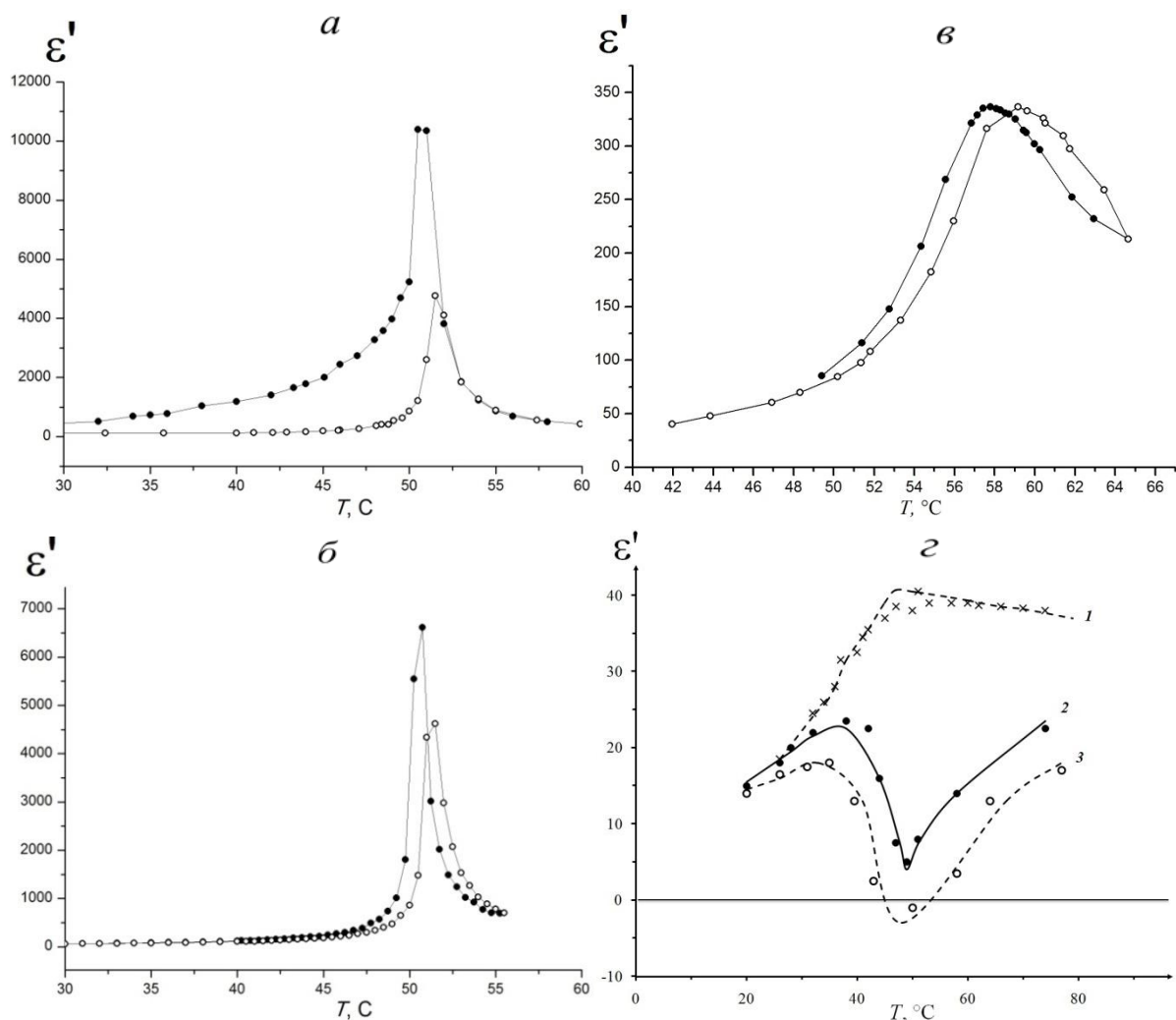


Рис.2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости чистого TGS (а), TGS + Cr (б), LaDTGS (в) на частоте 1кГц в режимах нагрева (○○○○) и охлаждения (●●●●), и (г) на частоте 40 ГГц для чистого TGS (2,3) и TGS + Cu (1).

Из рис.1 видно, что наличие примесей в виде периодической полосчатой структуры не приводит к сильному изменению диэлектрического спектра в низкочастотной области: значения ϵ' уменьшаются всего лишь на несколько процентов, осцилляторный отклик смещается на несколько процентов в область высоких частот. Зато в высокочастотном диэлектрическом отклике наблюдаются существенные изменения, а именно, отклик проводящей системы с отрицательным значением ϵ' переходит в отклик дебаевского типа. Больше информации дают спектры, представляющие температурные зависимости диэлектрической проницаемости на кристаллах с разными примесями и разной степени дефектности. Температурные зависимости на частоте 1 кГц (рис.2 а, б, в), измеренные в двух режимах проведения эксперимента при нагреве и при охлаждении, показывают, что основные различия в спектрах имеют место в окрестности фазового перехода как в пара-, так и в сегнетофазе. Так, максимальных значений ϵ' достигает при температуре 51,5 °С в режиме нагрева и 51 °С в режиме охлаждения в чистых кристаллах, т.е. $\Delta T=0,5$ °С и, соответственно, при 51,5 °С и 50,7 °С в кристаллах TGS—TGS+CR, $\Delta T=0,8$ °С. Внесение примесей внедрения уменьшает абсолютные значения ϵ' в максимуме примерно на 10% в режиме нагрева и на 40% в режиме охлаждения. Примеси замещения (LaDTGS) приводят к уменьшению абсолютного значения ϵ' в максимуме почти в 30 раз и смещают температуру максимума ϵ' по сравнению с чистым кристаллом на 7,5 °С при нагреве и на 6 °С при охлаждении, увеличивая температурный гистерезис до 1,5 °С. Высокочастотные диэлектрические спектры (рис.2г) кристаллов с примесями внедрения показывают особенности, которые могут быть поняты только в предположении присутствия в них отклика проводящей системы, которая разрушается присутствием дефектов в кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Белугина и др. // Кристаллография, 2015, Т.60, С. 609-615.
2. V. Tripadus et. al. // Chemical Physics, 2006, V.322, С.323-330.
3. А.М. Маляревич, М.Р. Последович // Журнал прикладной спектроскопии, 1996, Т.63, № 6, С. 1009-1016.

Динамика атомной системы в неклассических полях

К.В. Запьянцев, О.В. Тихонова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия
kirzap123@yandex.ru

Рассматривая динамику атомных систем в лазерном излучении, возникает вопрос о том, насколько лазерный свет классический, и что есть «неклассический свет». Если амплитуда излучения определяется дисперсией собственных флуктуаций, а не средним значением, тогда можно говорить о том, что перед нами неклассическое поле. При малой интенсивности лазерного излучения получается когерентное состояние света, известное всем, как суперпозиция фоковских состояний. При параметрическом рассеянии на нелинейных кристаллах получают еще одно важное в данной работе состояние света – сжатое [1].

В связи с развитием современных оптических технологий, процесс получения неклассических полей становится все менее трудоёмкой задачей. Однако особенности взаимодействия таких полей с атомами и молекулами по сравнению со случаем классического поля пока еще малоизучены. Данная область исследований приобретает все большую актуальность, особенно с учетом большого числа возможных практических приложений. Во многих случаях используется численное моделирование таких процессов, однако оно не помогает выявить физические механизмы возникающих эффектов, а также предсказать эволюцию системы при изменении входных параметров.

При рассмотрении полевой степени свободы [2], в случае взаимодействия с атомной системой, возникают так называемые «одетые состояния». Это некоторая связанная система «атом + поле». Активно о подобных системах заговорили после статьи 1977 года [3]. В классическом случае наблюдаются известный эффект осцилляций Раби [4]. Оказывается, что при облучении двухуровневой атомной системы неклассическим состоянием света появляется совершенно иная зависимость для населенности, однако существуют режимы, когда можно получить классический синус.

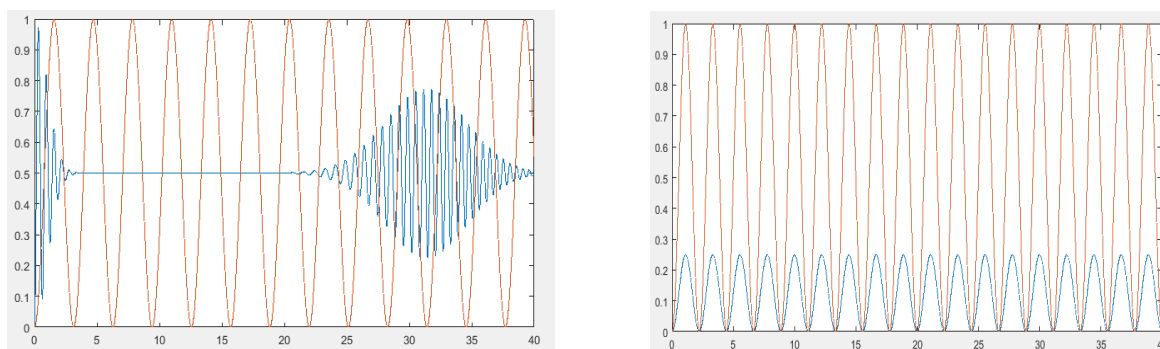


Рис. 1. Осцилляции населенности двухуровневой системы при облучении когерентным светом с $\bar{n} = 10$ (слева) и сжатым светом с $\bar{n} = 0.0005$ (справа)

Однако в нашей работе было интересно рассмотреть изменение фотонной статистики неклассических состояний от времени. Для определения значимых моментов времени не хватает зависимостей для населенности уровней. В таком случае стоит вспомнить особенности «одетых состояний». Для сильно связанных систем можно рассматривать параметр запутанности, характеризующийся коэффициентом Шмидта

$$\mathcal{K} = \frac{1}{\mathcal{P}} = \frac{1}{Sp(\rho_{red}^2)}$$

После исследования поведения запутанности системы были получены моменты времени, когда функция фотонного распределения практически не меняется относительно первоначальных состояний, например, максимум запутанности для когерентных состояний. Однако, в некоторых случаях фотонная статистика менялась кардинально. Был исследован способ получения негауссовых состояний (с отрицательной функцией Вигнера). (рис. 2.)

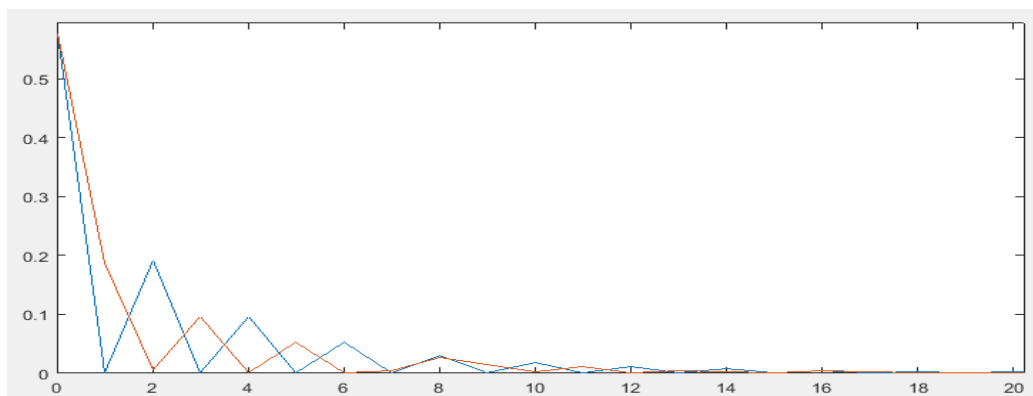


Рис. 2. Фотонная статистика для сжатого состояния света при $\bar{n} = 2$ для начального (синий) момента времени, а также для момента максимума запутанности (красный)

При рассмотрении динамики двух видов четырехуровневых систем были получены режимы управления модами излучения, а также населенностью атомных уровней. В [5] изучается, так называемое, «темное состояние» в классическом поле. Было получено, что для определенных состояний неклассического излучения можно наблюдать аналогичный эффект.

ЛИТЕРАТУРА:

1. A.I. Lvovsky, arXiv:1401:4118v2 [quant-ph] (2016)
2. H-I. Yoo, J.J. Sanchez-Mondragont and J.H. Eberly // J. Phys. A: Math. Gen. 14 (1981) 1383-1397
3. C. Cohen-Tannoudji, S. Reynaud // J. Phys. B 10: 345. (1977).
4. T.H. Gentile, B.J. Hughey, D. Kleppner // Phys. Rev. A, 1989, v.40, №9, pp.5103-5115.
5. M.O. Scully, M.Z. Zubairy “Quantum Optics”, Cambridge University Press (1997)

Разделение составляющих акустического рассеивателя в полихроматическом режиме томографирования

Д.И. Зотов, О.Д. Румянцева, А.С. Шуруп

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, кафедра
акустики

burov@phys.msu.ru

Конечной задачей акустического томографирования является восстановление пространственных распределений различных характеристик исследуемого объекта (т.е. акустического рассеивателя) – скорости звука $c(\vec{r})$, невозмущенного значения плотности среды $\rho(\vec{r})$, амплитудного коэффициента поглощения $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$, а также вектора скорости течений $\vec{v}(\vec{r})$ – внутри области томографирования с конечными размерами. В медицинских приложениях в качестве $\vec{v}(\vec{r})$ выступает скорость кровотока. Фоновая среда (т.е. среда в отсутствие объекта) полагается непоглощающей, однородной, изотропной, неподвижной и характеризуется постоянными значениями скорости звука c_0 и плотности ρ_0 .

В общем случае, в присутствии рассеивателя комплексная спектральная амплитуда $p(\vec{r}; \omega_j)$ для поля акустического давления на частоте ω_j (нижний индекс j обозначает конкретную частоту) подчиняется уравнению

$$\nabla^2 p(\vec{r}; \omega_j) + \frac{\omega_j^2}{c_0^2} p(\vec{r}; \omega_j) = v(\vec{r}, \omega_j) p(\vec{r}; \omega_j) + \frac{\nabla \rho(\vec{r}) \nabla p(\vec{r}; \omega_j)}{\rho(\vec{r})} - 2i \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \nabla p(\vec{r}; \omega_j), \quad (9)$$

где

$$v(\vec{r}, \omega_j) = \omega_j^2 \left(\frac{1}{c_0^2} - \frac{1}{c^2(\vec{r})} \right) - 2i \omega_j \frac{\alpha(\vec{r}, \omega_j)}{c(\vec{r})}, \quad \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) = \frac{\omega_j}{c^2(\vec{r})} \vec{v}(\vec{r}). \quad (10)$$

Частотная зависимость коэффициента поглощения предполагается степенной:

$$\alpha(\vec{r}, \omega_j) = \left(\frac{|\omega_j|}{\omega_0} \right)^{\zeta(\vec{r})} \alpha(\vec{r}, \omega_0); \quad (11)$$

$\zeta(\vec{r})$ – показатель степени; $\omega_0 > 0$ – средняя частота в рабочем частотном диапазоне.

При решении обратной задачи искомые характеристики $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$, $\vec{v}(\vec{r})$ и, возможно, $\zeta(\vec{r})$ сначала восстанавливаются лишь в определенных комбинациях. Для отдельного восстановления перечисленных характеристик рассеивателя необходимо иметь экспериментальные данные рассеяния на нескольких частотах. Ниже обсуждается минимальное количество частот, необходимое для отдельного восстановления этих характеристик в случае *полного* набора данных рассеяния. Под полным набором понимается объем данных (например, рассеянных объектом полей), который получается при последовательном зондировании объекта со всевозможных (для пространства заданной размерности) направлений и съеме экспериментальной информации также со всевозможных направлений при каждом фиксированном зондирующем поле. Кроме того, в общем случае, нужно иметь значения искомых характеристик на границе области томографирования, если они не совпадают с фоновыми значениями [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

При априорной информации об *отсутствии течений* ($\vec{v} \equiv 0$) ситуация следующая. Когда рассеиватель формируется за счет функций $c(\vec{r})$ и $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ при постоянном значении плотности в области томографирования ($\rho \equiv \text{const}$) и $\vec{v} \equiv 0$, для восстановления $c(\vec{r})$ и $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ нужна минимум *одна частота, если $\zeta(\vec{r})$ отдельно восстанавливать не требуется*. А именно, сначала восстанавливается функция $v(\vec{r}, \omega_j) = \omega_j^2 \left(\frac{1}{c_0^2} - \frac{1}{c^2(\vec{r})} \right) - 2i\omega_j \frac{\alpha(\vec{r}, \omega_j)}{c(\vec{r})}$, после чего $c(\vec{r})$ выделяется из $\text{Re } v(\vec{r}, \omega_j)$, и $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ выделяется из $\text{Im } v(\vec{r}, \omega_j)$. Для дополнительного определения $\zeta(\vec{r})$ на основе соотношения (11) нужны минимум *две частоты*:

$$\zeta(\vec{r}) = \lg \left(\frac{\alpha(\vec{r}, \omega_1)}{\alpha(\vec{r}, \omega_2)} \right) / \lg \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} \right) \quad (\omega_1, \omega_2 > 0). \quad (12)$$

Когда рассеиватель формируется за счет функций $c(\vec{r})$ и $\rho(\vec{r})$ при $\alpha \equiv 0$ и $\vec{v} \equiv 0$, нужны минимум *две частоты* [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.** (§ 8.1)]. Сначала на каждой из частот ω_j восстанавливается функция $v_{c\rho}(\vec{r}, \omega_j) = \omega_j^2 \left(\frac{1}{c_0^2} - \frac{1}{c^2(\vec{r})} \right) + \sqrt{\frac{\rho(\vec{r})}{\rho_0}} \nabla^2 \left(\sqrt{\frac{\rho_0}{\rho(\vec{r})}} \right)$, после чего выделяются $c(\vec{r})$ и $\rho(\vec{r})$ за счет различной частотной зависимости коэффициентов при соответствующих слагаемых в функции $v_{c\rho}(\vec{r}, \omega_j)$.

Когда рассеиватель формируется за счет функций $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ при $\vec{v} \equiv 0$, нужны минимум *две частоты* [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**], вне зависимости от того, требуется ли отдельно восстанавливать $\zeta(\vec{r})$. На каждой из частот ω_j ($j = 1, 2$) восстанавливается функция

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

Тогда $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ выделяется из $\text{Im } v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$ при каждом фиксированном ω_j ; $c(\vec{r})$ и $\rho(\vec{r})$ выделяются (при использовании двух частот) за счет различной частотной зависимости соответствующих слагаемых в $\text{Re } v_{c\rho\alpha}(\vec{r}, \omega_j)$. Дополнительно можно определить показатель степени, согласно (12).

Для пояснения ситуации *в присутствии течений* с неизвестным вектором скорости $\vec{v}(\vec{r})$ сначала целесообразно рассмотреть случай *постоянной плотности* $\rho \equiv \text{const}$. Тогда уравнение (9) принимает вид

$$\nabla^2 p(\vec{r}; \omega_j) + \frac{\omega_j^2}{c_0^2} p(\vec{r}; \omega_j) = v(\vec{r}, \omega_j) p(\vec{r}; \omega_j) - 2i\vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \nabla p(\vec{r}; \omega_j),$$

где функции $v(\vec{r}, \omega_j)$ и $\vec{A}(\vec{r}, \omega_j)$ определены в (10). В работах [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**] предложен функциональный алгоритм Новикова–Агальцова, предназначенный для восстановления скалярной $v(\vec{r}, \omega_j)$ и векторной $\vec{A}(\vec{r}, \omega_j)$ составляющих рассеивателя, и в [**Ошибка!**

Источник ссылки не найден.] теоретические результаты подтверждены численным моделированием. При этом полное векторное поле $\vec{A}(\vec{r}, \omega_j)$ может быть представлено в виде суммы его соленоидальной составляющей $\vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j)$ и безвихревой (потенциальной) составляющей $\vec{A}^{\text{rot}}(\vec{r}, \omega_j) \equiv -\nabla\Phi(\vec{r}, \omega_j)$:

$$\vec{A}(\vec{r}, \omega_j) = \vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) + \vec{A}^{\text{rot}}(\vec{r}, \omega_j), \text{ где } \text{div } \vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0, \quad \text{rot } \vec{A}^{\text{rot}}(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0,$$

причем $\nabla^2 \Phi(\vec{r}, \omega_j) = -\text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j)$, $\Phi(\vec{r}, \omega_j) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} 0$.

Если на этапе решения обратной задачи используются данные рассеяния только на единственной частоте, то вместо истинных функций $\vec{A}(\vec{r}, \omega_j)$ и $v(\vec{r}, \omega_j)$ возможно восстановление лишь соленоидальной составляющей этого поля $\vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j)$ и некоторой функции $v^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j)$ [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]**]:

$$\begin{aligned} \vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) &= \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) + \nabla\Phi(\vec{r}, \omega_j), \\ v^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) &= v(\vec{r}, \omega_j) - i \nabla^2 \Phi(\vec{r}, \omega_j) + \left(\nabla\Phi(\vec{r}, \omega_j) \right)^2 + 2\vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \nabla\Phi(\vec{r}, \omega_j) \equiv \\ &\equiv v(\vec{r}, \omega_j) + i \text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) - \vec{A}^2(\vec{r}, \omega_j) + \left(\vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) \right)^2. \end{aligned}$$

Ситуация упрощается в отсутствие безвихревой составляющей векторного поля, т.е. когда $\vec{A}^{\text{rot}}(\vec{r}, \omega_j) \equiv -\nabla\Phi(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0$, и, как следствие, $\text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) = \text{div } \vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0$:

$$\vec{A}^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) = \vec{A}(\vec{r}, \omega_j), \quad v^{\text{div}}(\vec{r}, \omega_j) = v(\vec{r}, \omega_j) \quad \text{при } \text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) = 0.$$

Когда рассеиватель формируется только за счет функций $c(\vec{r})$ и $\vec{v}(\vec{r})$ при $\rho \equiv \text{const}$ и $\alpha \equiv 0$ (и, в частности, когда рассеиватель формируется только за счет функции $\vec{v}(\vec{r})$ при $c \equiv \text{const}$, $\rho \equiv \text{const}$ и $\alpha \equiv 0$), нужна *одна частота* [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]**, даже если $\text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \neq 0$. Когда рассеиватель формируется за счет функций $c(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ и $\vec{v}(\vec{r})$ при $\rho \equiv \text{const}$, нужна *одна частота*, если $\text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0$, и при этом $\zeta(\vec{r})$ отдельно восстанавливать не требуется [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]**; для дополнительного определения $\zeta(\vec{r})$ нужны *две частоты* [**Ошибка! Источник ссылки не найден.]**. Если же $\text{div } \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \neq 0$, и показатель степени в частотной зависимости коэффициента поглощения $\zeta(\vec{r}) \neq 0$ известен, то нужны *две частоты* [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]**; для дополнительного определения $\zeta(\vec{r}) \neq 0$ нужны минимум *три частоты* [**Ошибка! Источник ссылки не найден.]**.

В присутствии пространственных неоднородностей плотности среды $\rho(\vec{r})$ ситуация следующая. Когда рассеиватель формируется за счет функций $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ и $\vec{v}(\vec{r})$ при $\alpha \equiv 0$, нужны минимум *две частоты* [**Ошибка! Источник ссылки не**

найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.] вне зависимости от того, $\operatorname{div} \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0$ или $\operatorname{div} \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \neq 0$. Наконец, в самой общей ситуации рассеиватель формируется за счет функций $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ и $\vec{v}(\vec{r})$. Если при этом коэффициент поглощения является частотно-независимым, т.е. $\zeta(\vec{r}) \equiv 0$, $\alpha(\vec{r}, \omega_j) \equiv \alpha(\vec{r})$, то обратная задача раздельного восстановления всех четырех функций $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r})$ и $\vec{v}(\vec{r})$ не имеет единственного решения [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Если же коэффициент поглощения $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$ является частотно-зависимым (показатель степени частотной зависимости $\zeta(\vec{r}) \neq 0$), то разделение возможно. Так, вне зависимости от того, $\operatorname{div} \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \equiv 0$ или $\operatorname{div} \vec{A}(\vec{r}, \omega_j) \neq 0$, нужно иметь *две частоты*, если показатель степени $\zeta(\vec{r})$ известен, и нужны *три частоты*, если дополнительно восстанавливается $\zeta(\vec{r})$ [**Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. В [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**] описывается алгоритм разделения характеристик рассеивателя $c(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$, $\alpha(\vec{r}, \omega_j)$, $\vec{v}(\vec{r})$ и $\zeta(\vec{r})$ на основе функций, полученных алгоритмом Новикова–Агальцова [**Ошибка! Источник ссылки не найден.–Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.**] из данных рассеяния на *трех* частотах. Из этого алгоритма видно, что третья частота необходима только для определения $\zeta(\vec{r})$.

Таким образом, различные составляющие акустического рассеивателя могут быть разделены, с теоретической точки зрения, за счет полных данных рассеяния при соответствующем минимальном количестве частот. Однако использование лишь минимального количества частот не всегда гарантирует приемлемую помехоустойчивость решения обратной задачи. Более того, для различных составляющих рассеивателя помехоустойчивость может сильно отличаться. Например, при восстановлении вектора скорости течений $\vec{v}(\vec{r})$ соленоидальная составляющая этого вектора обладает существенно более высокой помехоустойчивостью, чем безвихревая составляющая [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

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

ЛИТЕРАТУРА

1. A.D. Agaltsov // Eurasian Journal of Mathematical and Computer Applications. 2016. V. 4. No 1. P. 4.
2. A.J. Devaney // J. Acoust. Soc. Amer. 1985. V. 78. No 1. P. 120.
3. А.А. Горюнов, А.В. Сасковец “Обратные задачи рассеяния в акустике”. М.: Изд-во МГУ, 1989.
4. О.Д. Румянцева, В.А. Буров, А.Л. Конюшкин, Н.А. Шарапов // Акуст. журн. 2009. Т. 55. № 4–5. С. 606.
5. R.G. Novikov // Journal of Functional Analysis. 1992. V. 103. No 2. P. 409.
6. A.D. Agaltsov, R.G. Novikov // J. Math. Phys. 2014. V. 55. No 10. P. 103502.
7. А.С. Шуруп, О.Д. Румянцева // Акуст. журн. 2017. Т. 63. № 6. С. 700.
8. A.D. Agaltsov // Bulletin des Sciences Mathématiques. 2015. V. 139. No 8. P. 937.
9. Д.И. Зотов, А.С. Шуруп, О.Д. Румянцева // Известия Российской Академии Наук. Серия Физическая. 2017. Т. 81. № 1. С. 111.
10. A.D. Agaltsov, R.G. Novikov // Journal of Inverse and Ill-Posed Problems. 2016. V. 24. No 3. P. 333.

Бесконтактное обнаружение неоднородностей фоточувствительности гетероструктур типа НТТ на основе α -Si:H / c-Si

О.Г. Кошелев¹, Н.Г. Васильев¹, М.А. Региневич², И.В. Шнайдштейн¹.

¹Физический факультет Московского государственного университета.

²Общество Ограниченной Ответственности "ИТР" г. Зеленоград.

scon282@phys.msu.ru

В настоящее время наиболее распространёнными являются солнечные элементы (СЭ) из пластин монокристаллического кремния (базовая область), на поверхностях которых создаются сильно легированные слои p и n типа. Эти слои состоят из монокристаллического кремния (c-Si) или аморфного кремния с водородом (α -Si:H). В 1-ом случае фотоэдс возникает на стандартном p - n переходе, во втором – на гетеропереходе (напряжения около 0.5 и 0.7 В соответственно). КПД таких СЭ определяются в первую очередь величиной эффективного времени жизни (τ_{eff}) неравновесных носителей заряда (ННЗ) в базовой области. Значения τ_{eff} зависят от величины времени жизни в объеме базовой области и скорости поверхностной рекомбинации на её тыльной стороне. Чтобы в гетеропереходах аморфные слои не снижали значения τ_{eff} , между ними и базовой областью создаются тонкие (толщиной несколько нанометров) нелегированные слои аморфного кремния (Heterojunction with Intrinsic Thin Layer, сокращённо - НТТ).

Для получения максимального КПД фоточувствительность и, соответственно, значения τ_{eff} должны быть максимальными по всей площади СЭ, т.е. контраст τ_{eff} должен быть минимальным. Наличие даже небольших участков, не соответствующих этому требованию, приводит к заметному снижению КПД. Знание контраста τ_{eff} по площади пластины кремния позволяет предсказывать эффективность СЭ [1,2]. Таким образом, измерение контраста τ_{eff} имеет важное практическое значение.

Для определения τ_{eff} исходных пластин кремния широко используют методы, основанные на СВЧ зондировании релаксации собственной фотопроводимости, которая возникает после импульсного освещения с энергией квантов больше ширины запрещенной зоны кремния [3,4]. Измеряют параметры модуляции СВЧ волны, которая отражается от исследуемой пластины или проходит через неё. Для контроля контраста τ_{eff} СВЧ зондирование проводят при сканировании поверхности пластины лучом света.

Однако возникновение областей с низкой фоточувствительностью возможно не только при выращивании слитков кремния, но и в процессе нанесения на пластины сильно легированных слоев n^+ и p^+ типа, т.е. до нанесения омических контактов и просветляющих покрытий. В частности, при изготовлении СЭ типа НТТ из-за неизбежных флуктуаций толщин нелегированных аморфных слоев могут появиться участки, у которых на тыльной стороне базы скорость поверхностной рекомбинации существенно выше, а значения τ_{eff} , соответственно, значительно ниже. Применение СВЧ методов для контроля значений τ_{eff} в этом случае не эффективно, так как сильно легированные слои приводят к резкому уменьшению глубины модуляции СВЧ волны.

Бесконтактный метод контроля фотоэлектрических параметров заготовок СЭ без контактов был предложен Синтоном [5]. Метод основан на освещении таких заготовок светодиодами с медленно меняющейся интенсивностью и измерении возникающей фотопроводимости на частоте 10 МГц. Однако этот метод, как и СВЧ методы, не эффективен для измерения контраста τ_{eff} . Это связано с шунтированием освещаемого участка остальной частью пластины. А именно, релаксация ННЗ в освещаемом участке происходит не только из-за их рекомбинации, но и вследствие их экстракции и

последующей рекомбинации в неосвещенных участках благодаря токам по сильно легированным слоям p^+ и n^+ типа [6]. По этой причине ошибки в определении контраста τ_{eff} могут достигать сотен % [7].

Практически последующий контроль качества СЭ производят только после окончательного их изготовления [8]. Контроль фоточувствительности на этом этапе представляет интерес для своевременной отбраковки структур с недостаточными значениями τ_{eff} и, тем самым, для снижения стоимости процесса изготовления СЭ.

В настоящей работе для определения контраста τ_{eff} в СЭ типа НИТ использовался бесконтактный метод, предложенный в [9,10]. Метод основан на освещении заготовки СЭ одновременно двумя различно поглощаемыми источниками света с длинами волн λ_1 и λ_2 . Один из них создает ННЗ в объеме базовой области, а другой – только в тонком её слое вблизи освещаемой поверхности. Интенсивности этих источников модулируются синусоидально так, чтобы суммарная переменная фотоэдс обращалась в 0, при этом неосвещаемые участки СЭ не оказывают шунтирующего действия по переменной составляющей. Наличие компенсации определяется по равенству 0 переменного напряжения на обкладках конденсатора, между обкладками которого помещается исследуемая структура. При этом измеряются отношения амплитуд модуляций интенсивностей P_1/P_2 этих источников. Значения τ_{eff} для освещаемых участков вычисляются по отношениям квантовых эффективностей $Q_2(\lambda_2)/Q_1(\lambda_1)$. Эти отношения определяются из уравнения

$$Q_2/Q_1 = \lambda_1 P_1 / \lambda_2 P_2$$

В настоящей работе исследования проводились на СЭ типа НИТ площадью $156 \times 156 \text{ мм}^2$ толщиной 200 мкм. Его тыльная сторона была покрыта непрозрачным слоем. В качестве источников света использовались полупроводниковые лазеры с длинами волн $\lambda_1=1064 \text{ нм}$ и $\lambda_2=808 \text{ нм}$, коэффициенты поглощения которых в кремнии составляли 10 см^{-1} и 790 см^{-1} соответственно. Их интенсивности модулировались с частотой 170 Гц. Освещение СЭ проводилось с помощью световодов через щель площадью $10 \times 2 \text{ мм}^2$. Суммарная интенсивность освещения составляла $50 \div 100 \text{ мВт/см}^2$. Изменения фоточувствительности по площади СЭ контролировались по разбросу отношений квантовых эффективностей Q_2/Q_1 . Согласно измерениям, этот разброс не превышал 10 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.A. Wezep et al. // 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. Munich, 2016. P.1423.
2. W.K. Metzger // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. V. 92. P. 1123.
3. J. Schmidt, et al. // Journal of Applied Physics. 1997, V. 81, No 9, P. 6186.
4. E. Gaubas et al. // Review of Scientific Instruments. 1996. V. 67. No 6, P. 2339.
5. R.A. Sinton, et al. // 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2000. UK. P.116.
6. О.Г. Кошелев, Г.Г. Унтила. // 2015. XII Всероссийская конференция по физике полупроводников. <http://semicond-2015.lebedev.ru/>
7. О.Г. Кошелев // Известия РАН. Серия Физическая. 2017. Т. 81. № 1. С. 41.
8. <http://solar-front.livejournal.com/11644.html>
9. О.Г. Кошелев и др. // Патент 2019890 РФ. МКИ 5Н01 L21/66 (БИ 17, 1994).
10. O.G. Koshelev, V.A. Morozova. // Solid-State Electronics. 1996. V. 9. P. 1379.

Люминесцентная спектромикроскопия нанокомпозитов с квантовыми точками CdSe в мезоскопическом масштабе

К.А. Магарян¹, А.И. Аржанов^{1,2}, К.Р. Каримуллин^{1,2}, И.А. Васильева¹

¹Московский педагогический государственный университет

²Институт спектроскопии Российской академии наук

ka.magaryan@phys.mpgu.edu

Интенсивное развитие квантовой электроники связано с ростом требований к используемым материалам. В последние годы полупроводниковые квантовые точки, благодаря своим уникальным оптическим свойствам, таким как: высокий квантовый выход, фотостабильность, широкая полоса поглощения и узкая перестраиваемая полоса люминесценции, являются объектом активных фундаментальных и прикладных исследований. Этот интерес обусловлен резко выраженным отличием их оптических свойств от свойств объемного материала, в частности проявлением в их спектрах поглощения и люминесценции квантово-размерных эффектов. Композитные наноструктуры на основе селенида кадмия широко изучены как потенциальные среды для оптических и оптоэлектронных приборов, солнечных батарей, флуоресцентных меток в биофизических процессах [1]. Также расширение базы новых перспективных материалов является стимулирующим фактором для развития таких прикладных направлений как фотовольтаика и биосенсорика, в частности необходимо для разработки солнечных батарей с высоким КПД, нетоксичных биологических меток и т.п. Для описываемых выше прикладных направлений необходима разработка и исследование новых полупроводниковых нанокристаллов.

Темплатный метод синтеза наночастиц хорошо известен и давно используется для приготовления высокомолекулярных соединений [2]. Благодаря использованию различных темплатов–матриц в качестве сред для синтеза, можно создавать уникальные структурно-организованные материалы, например, синтезировать композит, содержащий наночастицы определенной формы и размера. В качестве таких сред могут выступать пористые материалы с упорядоченным расположением пор с их определенной геометрией и размерами.

В настоящей работе методом темплатного синтеза получены нанокомпозиты с квантовыми точками CdSe [3, 4]. Термотропная фаза жидкокристаллического октаноата кадмия была использована в качестве матрицы для образования внутри квантовых точек при высокой (220°C) температуре. Полученный поликристаллический порошок с нанокристаллами далее был диспергирован в толуоле для образования окрашенной в оранжевый цвет суспензии, оптическая плотность которой равна $D = 0,3$ (оценка произведена по зарегистрированному спектру поглощения (рис. 1, черная сплошная)). Концентрация не влияет на положение пиков, а влияет только на оптическую плотность. Данная толуольная суспензия с наночастицами выдерживалась в ультразвуковой ванне в течение трёх часов для разрушения микроскопических кристаллитов, образовавшихся в результате синтеза. Данные микрокристаллиты представляют собой застеклованные фрагменты жидкокристаллической матрицы, содержащие квантовые точки внутри своей структуры. В результате ультразвуковых кавитаций данные микрокристаллиты разрушаются на мелкие частицы. Видимые глазом фрагменты полностью разрушаются, а раствор приобретает оранжевый оттенок. В последствие суспензия изучалась на оптическом микроскопе (рис. 1, правый верхний угол) Nikon. Спектры люминесценции при комнатной температуре были измерены с использованием конфокального люминесцентного микроскопа и призмленного

спектрометра при возбуждении непрерывным твердотельным лазером с длиной волны 405 нм по методике спектроскопии одиночных молекул [5].

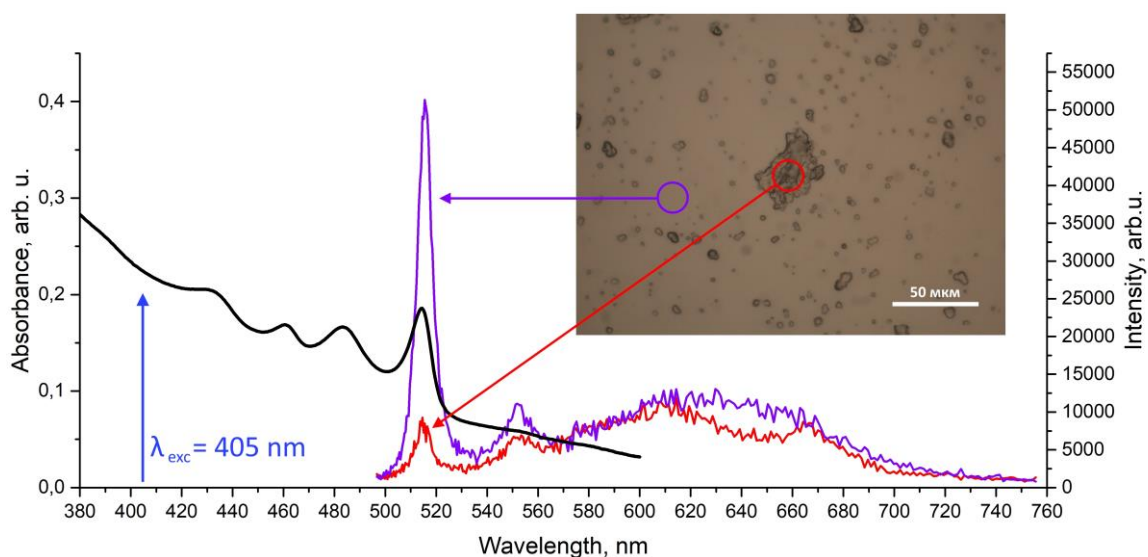


Рис. 1. Спектр поглощения толуольной суспензии нанокompозита с КТ CdSe размером 2.3 нм (черная кривая). Спектры люминесценции этого же образца в зависимости от содержащихся агломератов (красная и фиолетовая кривые). В правом верхнем углу микрофотографии в белом свете.

Как видно из микрофотографии, даже после длительного выдерживания суспензии в ультразвуковой ванне, в ней остаются довольно крупные образования, размер которых находится в диапазоне от 1 до 10 мкм. Встречаются также и более крупные агломераты. Аналогичная картина наблюдается также для застеклованного композита [6], в котором также при помощи конфокального микроскопа было проведено исследование зависимости спектров излучения от неоднородностей структуры. Было показано, что наряду с узкой полосой в коротковолновой области спектра, соответствующей основному межзонному переходу для квантовых точек заявленного размера, в спектре люминесценции присутствует широкая бесструктурная область. В частности было обнаружено, что излучательная способность из областей, содержащих дефекты, сильно падает, а в спектре люминесценции существенно возрастает вклад от рекомбинационной (дефектной) люминесценции, расположенной в длинноволновой области (575–750 нм). Похожие особенности были зарегистрированы в ходе спектрального томографирования данного стеклованного образца с более высоким пространственным разрешением [7]. Было показано, каким образом наличие кластеров из частиц, а также дефекты структуры формируют спектральные свойства всего композита на мезоскопическом уровне.

Исследуя толуольный раствор в настоящей работе, показано, что при регистрации спектра люминесценции из агломератов интенсивность экситонного пика резко снижается, соответственно, относительный вклад спектральных полос в длинноволновой области в излучательные свойства нанокompозита возрастает. Из областей, в которых визуально отсутствуют ансамбли частиц, удается зарегистрировать спектр люминесценции с ярко выраженной экситонной полосой. Аналогичный результат был получен для композита в виде стекла [6]. По аналогии с результатом из работы [7] можно сделать вывод о коллективном вкладе всех, содержащихся в суспензии образований в спектральные свойства объемного композитного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-02-01121-а). К.А.М., К.Р.К. и А.И.А. благодарят за поддержку грант Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (проект МК-342.2017.2). Также авторы благодарят д.ф.-м.н. Г.В. Климушеву из Института физики НАН, Киев, Украина за предоставленные для исследований образцы; д.ф.-м.н., проф. РАН А.В. Наумова (ИСАН, МПГУ) за рекомендации при выполнении настоящей работы и обсуждение результатов и к.ф.-м.н. С.А. Бедина (МПГУ) и к.ф.-м.н. И.Ю. Еремчева (ИСАН) за помощь в осуществлении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Robel // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 7. P. 2385-93.
2. О.В. Михайлов // СОЖ. 1999. Т. 10
3. V. Rudenko et al. // Appl. Nanosci. 2018.
4. G. Klimusheva, T. Mirnaya, Y. Garbovskiy // Liq. Cryst. Rev. 2015. V. 3 (1). P. 28.
5. А.В. Наумов // УФН. 2013. Т. 183. С. 633.
6. К.А. Магарян и др. // Изв. РАН Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 12. С. 1629.
7. К.А. Magaryan et al. // J. Lumin. 2016. V. 169 P. 799.

Исследование внутренних неоднородностей показателя преломления оптического диэлектрического резонатора с модами шепчущей галереи методом оптической томографии

К.Н. Миньков^{1,2}, В.Л. Минаев¹, Г.Г. Левин¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт оптико - физических измерений, Москва

²Московский институт электроники и математики НИУ «Высшая школа экономики», Москва
kminkov@vniiofi.ru

Развитие технологий производства приводит к появлению новых методов изготовления оптических изделий. Например, внедрение аддитивных технологий (АТ) в оптическое производство позволяет изготавливать уникальные по форме изделия [1]. Данные методы внедряются в современное производство и для их реализации выпускаются соответствующие 3D принтеры [2]. Однако, как и в случае с изделиями из пластмасс и металлических порошков требуется контроль внутренней структуры. Как известно, для этой цели используются методы рентгеновской томографии, которые не подходят для прозрачных изделий. В данной работе, как альтернатива, предлагается использовать методы оптической томографии для контроля внутренней структуры прозрачных изделий, которые могут быть получены методами аддитивных технологий.

Одними из таких изделий является резонаторы с модами шепчущей галереи (далее по тексту — РШГ), которые нашли широкое применение в современной науке и технике. Широким распространением РШГ обязаны своими уникальными характеристикам, а именно: гигантской добротности, высокой концентрации поля в малом объеме, возможностью работать с широким диапазоном длин волн, а также малыми габаритными размерами [3]. Добротность резонатора определяется, как отношение полной энергии в резонаторе, к энергии, теряемой за один период колебаний.

Значительную долю потерь составляют потери внутри материала микрорезонатора, среди них присутствуют потери на внутренних неоднородностях показателей преломления. Теоретически данный вопрос хорошо изучен [4], однако в литературе нет экспериментальных данных о том, как внутренние неоднородности влияют на добротность РШГ.

Для решения этой задачи был использован метод оптической фазовой томографии [5] реализованный с помощью микроскопа по схеме Линника с расшифровкой интерферограмм методом фазовых шагов. Оптическая схема микроскопа представлена на рисунке 1.

Исследуемый резонатор был изготовлен из одномодового оптоволокна с разностью показателя преломления жилы и оболочки $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$, что позволяло использовать классические методы томографии без учета рефракции.

Процесс измерений показателя преломления состоял из нескольких этапов. На первом этапе резонатор, зажимался в гониометре, заливался иммерсионной жидкостью и накрывался покровным стеклом.

На следующем этапе производилась получение фазовых двумерных проекций под различными углами, путем записи и расшифровки интерферограмм с помощью метода фазовых шагов [6]. Всего было записано 19 проекций через 10 град в диапазоне от 0 до 180 град.

Далее происходила предобработка полученных проекций, позволившая компенсировать продольный сдвиг резонатора относительно оси вращения и выделить на всех двумерных проекциях одномерные проекции в экваториальной области. По

полученным одномерным проекциям была реконструирована двумерная томограмма распределения показателя преломления с помощью алгоритма ART [5].

Использование метода оптической томографии позволило определить внутреннюю структуру РШГ, а также определить влияние внутренних неоднородностей показателя преломления на добротность РШГ.

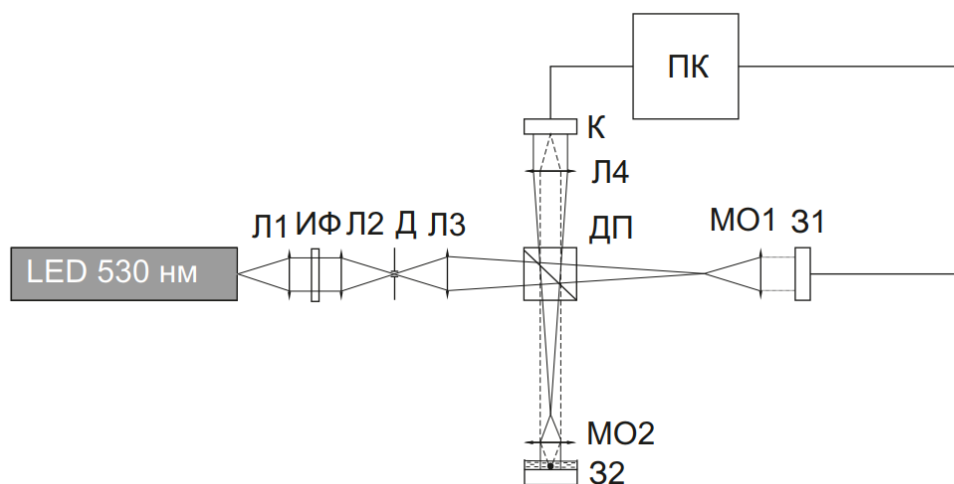


Рисунок 1 — Оптическая схема микроскопа: Л1, Л2, Л3, Л4 — линза; ИФ — интерференционный светофильтр; Д — диафрагма; ДП — делитель пучка; К — камера; МО1, МО2 — микрообъективы; З1, З2 — зеркала; ПК — персональный компьютер.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения соглашения №14.625.21.0041 от 26.09.2017г. (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI62517X0041).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Luo et al // Proceeding of SPIE 9738. Laser 3D Manufacturing III. 2016.
2. J. Klein et al // 3D printing and additive manufacturing. 2015. Vol. 2. № 3. P. 92 – 105.
3. М.Л. Городецкий “Оптические микрорезонаторы с гигантской добротностью”. М.: Физматлит, 2011.
4. M.R. Foreman, J.D. Swaim, F. Vollmer // Advances in Optics and Photonics, Vol. 7, No. 2, 2015. pp. 168-240.
5. Г.Г. Левин, Г.Н. Вишняков “Оптическая томография”. - М.: Радио и связь, 1989.-224 с.
6. Г.Н. Вишняков, Г.Г. Левин, В.Л. Минаев // Автометрия. – 2017. – Том 53. – №5, С.131 – 138.

Электродинамика одноатомных спиртов по данным широкополосной диэлектрической спектроскопии

А.О. Моисеев, А.Ф. Королев

Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
wonderwally@yandex.ru

В качестве объекта исследования выбраны одноатомные спирты: метанол, этанол и пропанол. Спирты - органические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных насыщенным атомом углерода. Форма и особенности широкополосных спектров воды и спиртов во многом совпадают. Спирты можно рассматривать как производные воды Н-О-Н в которых один из атомов водорода замещен на органическую функциональную группу R-О-Н.

В докладе представлен анализ широкополосных спектров воды и одноатомных спиртов на различных частотных участках и при различных температурах, обсуждаются модели, описывающие механизмы проводимости в спиртах и в воде.

Спектр диэлектрической проницаемости воды и одноатомных спиртов описывается простой моделью Дебая или её модификацией - моделью Коул-Коула. На частотах до 100 ГГц модель Дебая представляется наиболее адекватной. Резонансные явления, соответствующие внутримолекулярным движениям, определяют поведение частот в инфракрасной области (выше 1ТГц). В этой области частот для разложения принято использовать спектральные функции с Лоренцевой или Гауссовой формой. В области частот от 0,1 ТГц до 1 ТГц, спектр может интерпретироваться как вторая дебаевская релаксация.

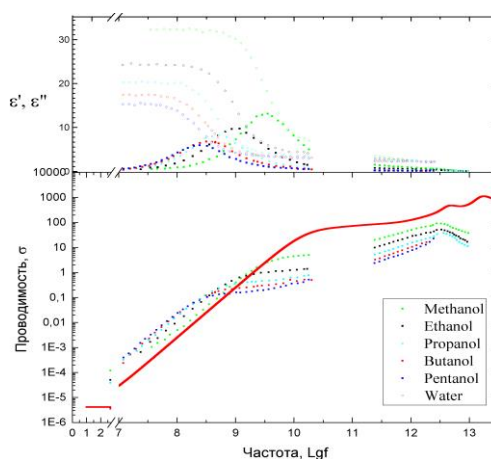


Рис. 1 Зависимости проводимости от частоты для различных спиртов и воды.

По экспериментальным данным построены широкополосные спектры метанола, этанола и пропанола. Спектры действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости представлены также в терминах динамической проводимости. В результате обработки спектров получены параметры дебаевской релаксации. Для различных температур представлены результаты декомпозиции спектров метанола, этанола и пропанола. Для каждого из параметров аппроксимации показана экспоненциальная зависимость от температуры, определены соответствующие коэффициенты. Для сопоставления на графике проводимости добавлен спектр воды.

Отмечен общий, универсальный характер динамического отклика спиртов, проявляющийся в форме кривой с двумя характерными плато, соответствующими низкочастотной и высокочастотной проводимости.

В работе [1] в диапазоне частот от 10 МГц- 10ГГц из результатов эксперимента получен спектр этанола, для аппроксимации результатов которого была использована модель Дебая. Определены характерные времена релаксации и значения диэлектрической проницаемости. Результаты авторов использовались для качественной проверки значений параметров спектра, полученных в данной работе.

В работе [2] представлены спектры одноатомных спиртов, обсуждаются возможные модели, приводятся экспериментальные данные и результаты декомпозиционного анализа спектров диэлектрической проницаемости, аналогичные представленным.

В работе [3] автор определяет параметры второй дебаевской релаксации для чистой воды, чтобы интерполировать экспериментальные результаты в диапазоне температур 0-30 °С. При 20°С частота второй релаксации соответствует 120 ГГц, при 15°С - 97 ГГц, при 10°С - 56 ГГц. При температурах больших 20°С вклад второй релаксации на частотах 0-70ГГц мал, однако, при температурах меньше 10°С, эффекты, связанные со второй релаксацией, будут заметны на частотах выше 20 ГГц. В нашей работе также исследована зависимость параметров второй дебаевской релаксации для спиртов.

В диапазоне частот 0.2-3.5 ТГц и в диапазоне температур 270-362К в [4] представлена декомпозиция спектра на две дебаевские релаксации и два осциллирующих процесса. В настоящей работе аналогичные разложения проделаны для одноатомных спиртов и для смесей метанола с водой и этанола с водой.

В докладе рассмотрен более широкий диапазон частот, интервал температур. Исходные кривые спектров диэлектрической проницаемости являются результатом усредненного сглаживания по экспериментальным точкам различных авторов. Впервые построены спектры динамической проводимости спиртов. Отмечены сходства энергии активации для низкочастотной и высокочастотной проводимости

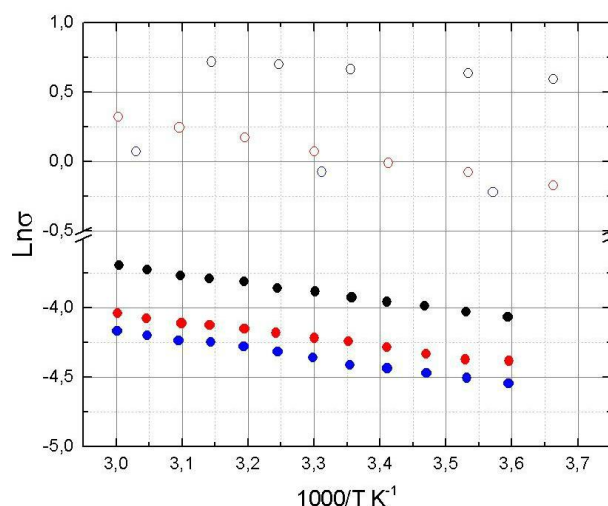


Рис. 2 Зависимости высокочастотной и низкочастотной проводимостей от температуры.

Для серии одноатомных спиртов метанол, этанол, пропанол, бутанол и пентанол в [2] проведены измерения в области частот 0,2- 2,5 ТГц в интервалах температур от 253

до 353 К. Авторами используется представление спектра в виде трех релаксаций Дебая, они ссылаются на работу [3], в которой также показано, что спектр метанола в диапазоне частот 0,2 ГГц-5 ТГц может быть представлен максимально точно в виде трех релаксаций Дебая и двух затухающих гармонических осцилляторов. В статье не предложено новых моделей описывающей данное разложение, для описания релаксации Дебая используется механизм вращательной диффузии. Экспериментальные данные, полученные в работе [2], использовались для составления широкополосных спектров проводимости, представленных в настоящей работе.

Получены зависимости параметров спектров проводимости, действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости для водных растворов метанола, этанола и пропанола от концентрации. Результаты анализа спектров позволяют получить эмпирические формулы, для построения спектров растворов спиртов произвольной концентрации.

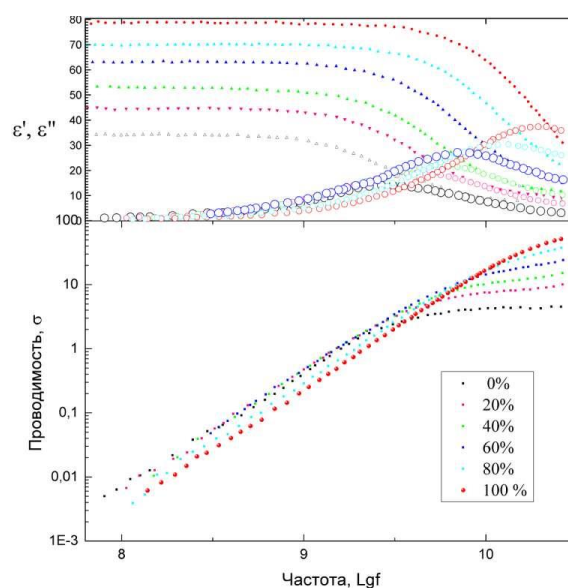


Рис. 3 Спектры диэлектрической проницаемости и проводимости для растворов метанола в воде.

В работе [5] представлен спектр этанола, а также смеси этанола с водой, сделана попытка представить спектр смеси как линейную комбинацию спектров чистого метанола и воды.

В диапазоне 100ГГц - 4ТГц в работе [6] измерены спектры метанола, этанола, и смеси метанол/этанол с водой, 1-пропанола и 2-пропанола, авторы утверждают, что спектры являются результатом вращательного движения диполя в э/м поле, показано, что с увеличением размера молекулы, процесс переориентации происходит медленней, соответственно время релаксации возрастает.

Спектр чистого метанола очень хорошо описывается одной формулой Дебая, в то время как для растворов метанола с водой такой подход не применим. В литературе спектр растворов часто аппроксимируется с помощью релаксации Коула-Дэвидсона. Также, для аппроксимации спектров смеси спиртов водой используют представление в виде двух функций Дебая. В данной работе соответствующие разложения были получены для смеси метанола с водой и этанола с водой различных концентраций.

Так же обработаны спектры изомеров пропанол-1 и пропанол-2, показано, что имея одну и ту же молярную массу, молекула демонстрирует различный

диэлектрический отклик. Из графиков видно, что положение ОН группы существенно влияет на время релаксации молекулы.

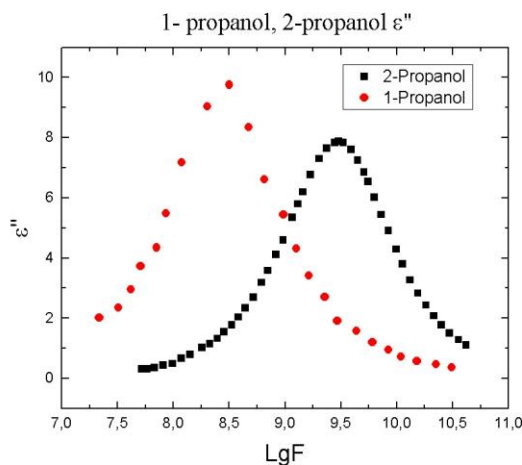


Рис. 4 Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости для изомеров пропанола.

Выводы:

1. Проведен анализ материала, представленного в литературе, на основании которого построены спектры диэлектрической проницаемости и проводимости одноатомных спиртов (метанол, этанол, пропанол).
2. Проанализированы широкополосные диэлектрические спектра этанола, метанола, пропанола и их растворов в воде. Изучен переход от низких значений $\sigma(\omega)$ на частотах ниже 10^7 Гц (область dc-проводимости), до очень высоких значений $\sigma(\omega)$ на высоких частотах, порядка 10^{10} Гц (область дебаевской релаксации). Было показано, что дисперсия $\sigma(\omega)$ напоминает дисперсию для сильных электролитов.
3. По результатам дисперсионного анализа широкополосных спектров одноатомных спиртов (метанол, этанол, пропанол), составлены таблицы с результатами аппроксимации спектров, необходимые для проверки моделей диэлектрического отклика.
4. Построены зависимости проводимости от температуры, отмечены сходства энергии активации для низкочастотной и высокочастотной проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.W. Khirade et al. // J. Chem. Eng. Data 1999, 44, 879-881.
2. Y. Yomogida, Y. Sato // Journal of Molecular Liquids, 154, (2010), 31–35.
3. W.J. Ellison // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 36, No. 1, 2007, 1-18.
4. R.Li, C. D'Agostino // J. Phys. Chem. B 2014, 118, 10156–10166.
5. K. Egashira, N. Nishi // J. Phys. Chem. B 1998, 102, 4054.
6. A. Wakisaka et al. // J. Mol. Liq. 2011, 160, 103–108.

Магнитно-резонансная визуализация пост-инфарктной регенерации сердца стволовыми клетками

А.В. Наумова¹, В.С. Кервин¹, Й-В. Лиу², Б. Чен¹, Ш. Янг¹, Х. Тсучида¹, Р.С. Тайс¹,
Ч.Е. Мурри¹

¹Университет Вашингтона, г. Сиэтл, США.

²National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.

nav@uw.edu

Ранее было показано, что пересадка кардиомиоцитов, дифференцированных из эмбриональных стволовых клеток человека (hESC-СМ) в миокард приматов приводит к ремускуляризации и реваскуляризации зоны инфаркта [1]. Однако в предыдущих исследованиях радиофизические методы неинвазивной визуализации для оценки сократительной функции сердца приматов при пересадке кардиомиоцитов человека не применялись. Целью данной работы являлось применение методов магнитно-резонансной томографии для исследования сократительной функции сердца и регенерации миокарда приматов после трансплантации hESC-СМ. Работа является мультидисциплинарным исследованием, объединяющим передовые технологии биофизики, биоинженерии, медико-биологической визуализации и физиологии.

Методы исследования. Эксперименты были проведены на 9-ти приматах *Macaca nemestrina*. Инфаркт миокарда моделировали путем 3-х часовой окклюзии левой нисходящей коронарной артерии балонным катетером с последующей реперфузией. Через две недели после инфаркта 750 миллионов клеток hESC-СМ напрямую вводилось в район инфаркта. Неинвазивное исследование структуры и функции сердца проводилось с помощью магнитно-резонансной томографии (МРТ) на сканере Achieva Philips напряженностью магнитного поля 3 Тесла через 2 недели после инфаркта (за день до пересадки клеток), а также через 1 и 3 месяца после трансплантации. Для мелких животных (5-7 кг) использовалась коленная катушка, для более крупных (8-11 кг) - комбинация радиочастотных катушек Flex-M и Flex-L. Схема МРТ исследования приведена на рисунке 1.

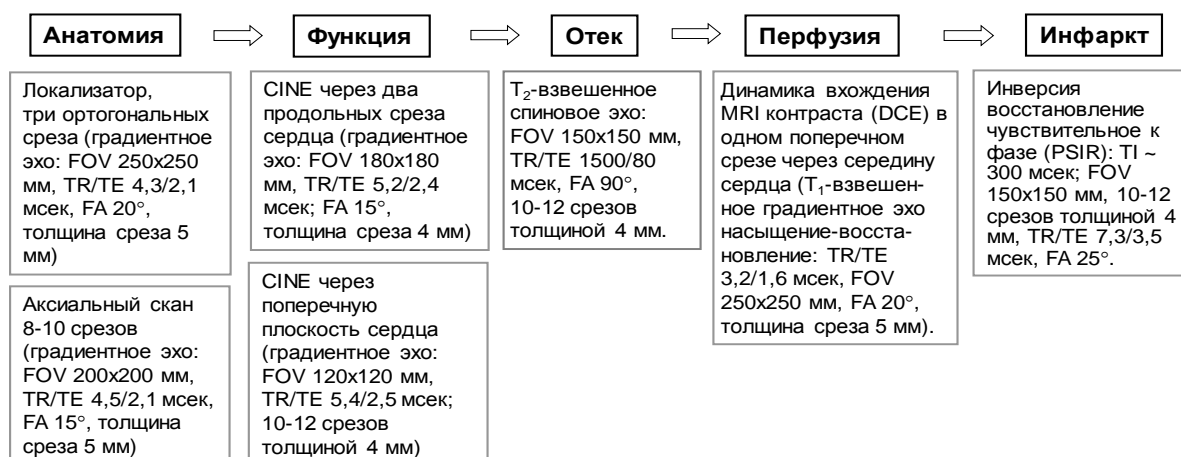


Рис. 1. Схема импульсных последовательностей МРТ для исследования сердца приматов после инфаркта миокарда и пересадки кардиомиоцитов человека.

МРТ протокол включал в себя следующие импульсные последовательности: 1) Многофазовая последовательность CINE градиентное эхо для оценки геометрии и сократительной функции левого желудочка (LV) сердца. 2) T₂-взвешенная

последовательность спиновое эхо для визуализации отека. 3) Для количественной оценки перфузии миокарда использовалась последовательность динамического усиления контраста (DCE) непосредственно во время внутривенного введения контрастного вещества ProHance (0,2 мМоль/кг, Bracco Diagnostics Inc., Princeton, NJ). 4) Для визуализации инфаркта применялась последовательность инверсия-восстановление, чувствительная к фазе (PSIR) [2].

Получение МРТ изображений сердца лабораторных животных осложняется малым размером сердца, высокой частотой сердечных сокращений и дыхания. В МРТ исследованиях сердца животных применяют ретроспективную или проспективную синхронизацию с ЭКГ, короткое время повторения (TR) и время эхо (TE). Для увеличения отношения сигнал/шум и снижения артефактов изображений применяют несколько усреднений сигнала, при этом время сканирования возрастает.

Для реконструкции и анализа МРТ изображений были использованы как стандартные методы программного обеспечения компании Philips (Philips Intellispace Portal) и программного обеспечения ImageJ (NIH, Bethesda, MD, USA), так и специально разработанные аналитические методы, реализованные в программном обеспечении Matlab (The Mathworks, Natick, MA, USA). Перфузионный анализ производился с использованием дискретной кинетической модели, разработанной в [3]. При этом производилась автоматическая экстракция функции артериального вклада, коэффициентов трансфера (K^{trans}) и удержания контрастного вещества в тканях.

Статистическую обработку результатов проводили с учетом средней арифметической величины и стандартного отклонения. Для оценки достоверности различий использовали критерий Стьюдента, а также однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA). Различия между группами признавались статистически существенными при достижении уровня значимости $p < 0,05$. Для анализа результатов использовались программы SPSS 12.0 (SPSS Inc, Chicago, IL, USA) и Office Excel (Microsoft Inc, Redmond, WA, USA).

Результаты МРТ исследования сердца приматов показали, что через 2 недели после моделирования инфаркта миокарда (до пересадки клеток) контрольная и опытная группы животных характеризовались сниженной сократимостью сердца: фракция выброса левого желудочка (LVEF) в контрольной группе составляла $37,9 \pm 2,3\%$ и $39,3 \pm 2,2\%$ в опытной группе. Через 4 недели LVEF в группе hESC-CM значительно увеличилась по сравнению с контролем: $50,0 \pm 2,4\%$ и $40,5 \pm 2,2\%$, $p = 0,01$. Таким образом, прирост LVEF после введения кардиомиоцитов составил $11,0 \pm 0,3\%$, в то время как в контрольной группе только $2,5 \pm 0,8\%$ ($p = 0,001$; рисунок 2с). Кроме того, наблюдалось значительное увеличение региональной сократимости левого желудочка в зоне инфаркта после трансплантации hESC-CM по сравнению с контролем, где полностью отсутствовало движение стенки миокарда в зоне инфаркта (рисунок 2d). Для оценки устойчивости восстановления сократительной функции сердца после трансплантации кардиомиоцитов человека три макаки находились под наблюдением в течение 3-х месяцев. У контрольного животного сократимость сердца продолжала снижаться, тогда как сократимость левого желудочка у обеих макак с пересаженными кардиомиоцитами восстанавливалась до нормальных значений LVEF 60-65% к 3-м месяцам наблюдения (рисунок 2е).

Для визуализации зоны инфаркта применялся метод отсроченного контрастирования препаратами гадолиния. Поскольку зона фиброза обладает высокой проницаемостью клеточных мембран, контрастное вещество остается в межклеточном пространстве дольше, чем в здоровых тканях. Препараты гадолиния укорачивают время продольной релаксации T_1 , поэтому ткани, накапливающие контрастный препарат, быстрее восстанавливают намагниченность после радиочастотного импульса инверсии.

При подборе оптимального времени инверсии (TI) сигнал от здорового миокарда снижается до фоновых значений (гипоинтенсивный сигнал), на этом фоне очаги накопления гадолиния в миокарде становятся хорошо заметными (гиперинтенсивный сигнал в зоне инфаркта). В некоторых случаях трансплантированные кардиомиоциты человека формировали крупный трансплант (графт), который можно было идентифицировать как темные зоны живой ткани на фоне светлой зоны фиброза на МРТ изображениях (рисунок 3). Размер и расположение зоны инфаркта коррелировало с зоной отека, визуализируемой с помощью T₂-взвешенной последовательности. Иммуногистологическое окрашивание срезов с помощью антител к человеческому cTnI подтверждало наличие крупного графта в области инфаркта, отмеченного на PSIR.

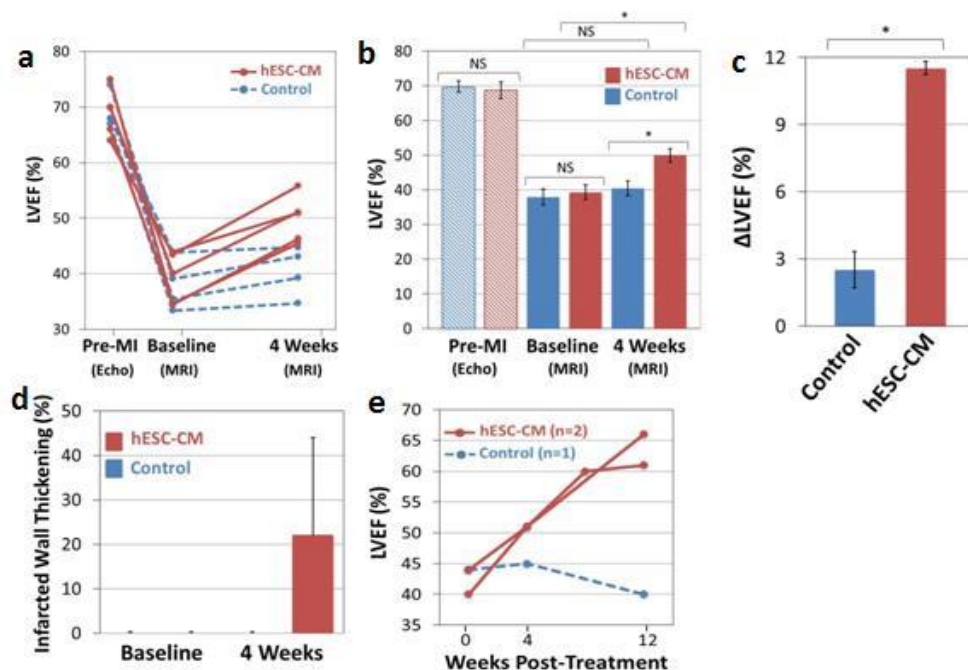


Рис.2. Неинвазивное МРТ исследование сократительной функции сердца приматов после пересадки кардиомиоцитов человека (hESC-CM). (а) Фракция выброса левого желудочка. (LVEF) сердца исследованных животных. (б) Средние значения LVEF до пересадки клеток (baseline) и через месяц после пересадки hESC-CM. (с) Изменение фракции выброса более выражено в группе hESC-CM по сравнению с контролем ($p < 0,05$). (д) Региональная сократимость стенки левого желудочка в зоне инфаркта ($p = 0,055$). (е) Дальнейшее улучшение сократительной функции миокарда от одного до 3-х месяцев после пересадки hESC-CM.

Было также отмечено улучшение перфузии миокарда в зоне графта при использовании последовательности DCE, что характеризовалось увеличением K^{trans} , а также снижением удержания контрастного вещества в тканях. Улучшение перфузии ишемизированного миокарда после пересадки кардиомиоцитов коррелирует с улучшением сократительной функции сердца леченных клетками животных и может быть связана с неоваскуляризацией графта [1] и увеличением массы живого миокарда.

Заключение. В данной работе неинвазивные количественные методы экспериментальной биофизики были применены для исследования сердца лабораторных животных. Впервые показана возможность визуализации человеческого транспланта в сердце приматов после инфаркта миокарда. При помощи методов магнитно-резонансной томографии показано улучшение сократительной функции и перфузии сердца. Восстановление сократимости сердца было более выражено при пересадке клеток в миокард приматов по сравнению с предыдущими исследованиями

на грызунах [4, 5], что можно объяснить близким физиологическим сходством между миокардом приматов и человека. Радиофизические методики (МРТ) обеспечили получение выдающихся биомедицинских результатов и публикацию в передовом биомедицинском журнале Nature Biotechnology [6]. Результаты этого исследования являются ключевыми для применения кардиомиоцитов, полученных из эмбриональных стволовых клеток человека в последующих клинических испытаниях.

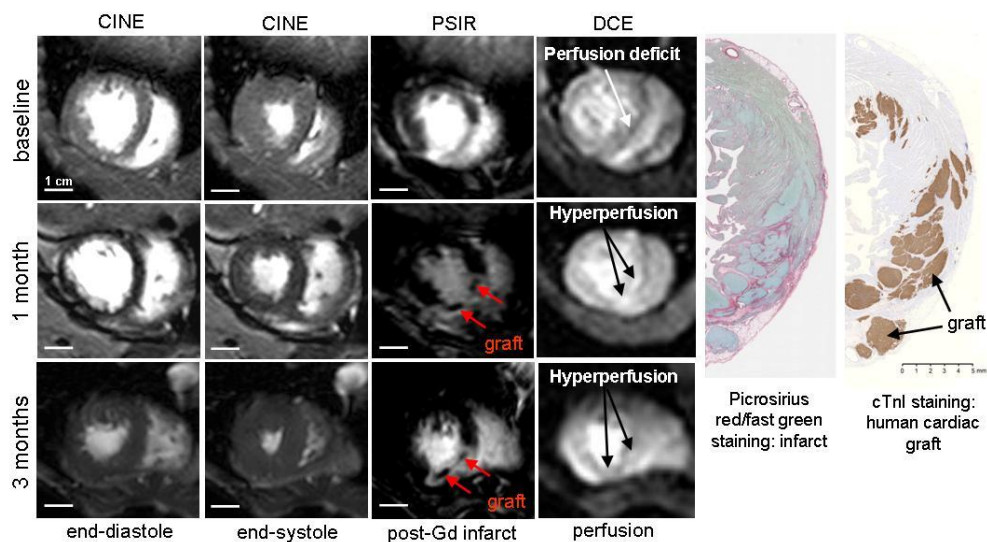


Рис. 3. МРТ визуализация сократимости сердца приматов (CINE), зоны инфаркта (PSIR) и перфузии миокарда (DCE) через 1 и 3 месяца после трансплантации hESC-CM. Импульсная последовательность CINE показывает сократимость сердца в фазах систолы и диастолы. На изображениях PSIR инфаркт виден как гомогенная осветленная зона левого желудочка. Через 1 и 3 месяца после пересадки клеток две зоны нового миокарда видны в районе инфаркта (красные стрелки). Метод динамического усиления контраста (DCE) позволяет оценить перфузию. Белая стрелка указывает на зону перфузионного дефицита, черные стрелки – на светлые зоны гипер-перфузии. Гистологическое окрашивание picrosirius red показывает фиброз красным. Гистологическое окрашивание с антителом к cTnI выделяет человеческий трансплант (графт) коричневым цветом.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.J. Chong et al. // Nature. 2014. V. 510. No. 7504. P. 273-277.
2. P. Kellman et al. // Magn. Reson. Med. 2002. V. 47. No. 2. P. 372-383.
3. W.S. Kerwin et al. // Int. J. Cardiovasc. Imaging. 2013. V. 29. No. 4. P. 819-826.
4. M.A. Laflamme et al. // Nature Biotechnol. 2007. No. 25. P. 1015-1024.
5. Y. Shiba et al. // Nature. 2012. No. 489. P. 322-325.
6. Y-W. Liu et al. // Nature Biotech. 2018. In press.

Новые способы усиления сигналов при МРТ визуализации

Ю.А. Пирогов

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Физический факультет
yupi937@gmail.com

Магнитно-резонансная томография является исключительно эффективным средством изучения внутренней структуры радиопрозрачных тел, к каковым относятся и живые объекты. Метод исключительно информативен, особенно при диагностике мягких тканей живых организмов. В этом он серьезно отличается от многих других способов визуализации. Рентгеновская (так называемая компьютерная) томография плохо воспроизводит структуру мягких тканей и к тому же чревата весьма высокой дозой нагрузкой. В отличие от рентгеновских способов, МРТ визуализация не оказывает никакого повреждающего воздействия на живые ткани и может многократно проводиться при необходимости получения информации о состоянии органов человека или животных. Кроме того, посредством МРТ в комбинации с ЯМР спектроскопией можно определять молекулярную структуру выделенного градиентными полями малого объема (воксела) сканируемого объекта. Такой метод, называемый локальной ЯМР спектроскопией, позволяет осуществлять неинвазивное, т.е. без хирургического вмешательства, измерение молекулярных характеристик ткани в пределах выделенного воксела и судить о ее нормальном или патологическом состоянии. Таким образом, локальная ЯМР спектроскопия представляет собой неинвазивный аналог медицинской биопсии, позволяющий в динамике отслеживать проявления патологии, определять степень ее развития, находить метастазированные образования и т.п. И хотя обычно медицинские томографы сориентированы на определение тканей, содержащих ядра атомов водорода, т.е. протоны, существуют многие задачи обнаружения тканей и введенных в организм фармпрепаратов, в которых протоны отсутствуют. Поэтому проблема настройки МРТ сканеров на отличные от протонов тяжелые ядра становится не менее важной, чем протонная настройка на традиционное медицинское обследование. Одной из таких задач является обнаружение фторсодержащих лекарственных препаратов, например, Перфторана – эффективнейшего кровезаменителя, в формулу которого входят только атомы фтора и углерода. Он был придуман уже давно, более 40 лет назад, допущен для клинических применений и успешно использовался во многих критических ситуациях, в том числе, в условиях кровопотерь на поле боя. Однако до последнего времени в отсутствие МРТ сканеров, настроенных на ларморову частоту фтора, было неясно, как транспортируется по кровеносным сосудам этот препарат после инъекции, в каких органах задерживается, каким образом и сколь быстро выводится из организма. Все это удалось обнаружить с помощью томографов, настроенных на частоту фтора-19. Оказалось, например, что в течение первого дня присутствия в организме (эксперимент проводился на малых животных) Перфторан локализуется в почках, а на вторые сутки поступает в печень и селезенку, надолго задерживаясь в теле животного и только через неделю выводится естественным путем, в основном, через органы дыхания. Существуют и другие аналогичные задачи, связанные с обнаружением в организме молекул, содержащих ядра дейтерия, углерода, хлора, натрия, бора, фосфора и других биомедицински значимых элементов. Для проведения многопрофильных мультядерных экспериментов на такие ядра были настроены имеющиеся в МГУ томографы с магнитным полем 0.5 Тл (медицинский прибор) и 7 Тл (для исследования малых животных). Результаты таких мультядерных исследований в деталях обсуждаются в

настоящем докладе. В режиме *in vivo* были получены весьма интересные данные о жизнедеятельности организмов с регистрацией внутренней структуры живых тканей и их локальных ЯМР спектров.

Однако уровень ЯМР сигналов, формирующих спектральный отклик и МРТ изображения, 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. Особенно малы сигналы, получаемые от тяжелых ядер. 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 замагниченных ядер, крайне невелика. Но с помощью специальных гиперполяризационных приемов поляризация, а вместе с ней и ЯМР сигнал может быть увеличена на 5-6 порядков, приводя к кардинальному улучшению сигнальных характеристик – уменьшению времени анализа, увеличению пространственного разрешения и контраста получаемых изображений в режиме имиджинга. Впервые эта методика была разработана в Ноттингемском университете в МРТ Центре имени сэра Питера Мэнсфилда, где в этом году прошли стажировку двое студентов-магистрантов физического факультета. Гиперполяризационная методика 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 освоена 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 глубинных занимает 10-20 часов, тогда как обратная диффузия размативания от наружных слоев к глубинным протекает намного быстрее - около получаса, которого, однако, вполне достаточно для медицинских процедур.

Ясно, что 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 приемо-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.

Еще одна злободневная задача была поставлена перед локальной ЯМР спектроскопией и МРТ визуализацией на ядрах натрия-23, который определяет метаболические процессы солевого обмена в организме и при его нарушении инициирует такие патологии, как диабет, гипертонические проявления, почечную недостаточность, задержки в восстановлении травматических повреждений и др. Освоение методов ^{23}Na МРТ также открывает богатые возможности неинвазивной диагностики указанных патологических проявлений.

Дополнительное усиление ЯМР сигналов при МРТ сканировании удастся обеспечить также электродинамическими приемами – использованием пассивных индуктивно связанных с РЧ излучателями малогабаритных (сосредоточенного типа) или метаматериальных (распределенной конструкции) катушек, размещаемых над областью интереса или даже имплантированных в тело пациента возле патологического образования. Такой подход позволяет довольно просто получить усиление ЯМР отклика на порядок и более, существенно улучшая качество МРТ изображений.

Приведенные в докладе результаты были получены на оборудовании ЦКП и УНУ «Биоспектротомография» и поддержаны грантом РФФИ №17-02-00465 А.

Измерение коэффициентов пропускания и отражения нанометровых пленок меди и платины 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

При взаимодействии электромагнитного излучения с металлическими пленками нанометровой толщины возникает размерный эффект, проявляющийся в аномально большом поглощении падающего излучения. Коэффициенты отражения, прохождения и поглощения волн для алюминиевых нанометровых пленок, синтезированных на кварцевой подложке, исследовались в СВЧ диапазоне (на частоте 37.5 ГГц) в работе [1] и в ТГц диапазоне (на частотах 0,1 ГГц – 1 ГГц) в работе [2]. При этом было замечено, что при малых толщинах пленки теоретические и экспериментальные зависимости могут иметь значительные расхождения, что можно было объяснить несоответствием проводимости материалов пленки табличным значениям. Для понимания этих особенностей представляет интерес проанализировать оптические коэффициенты нанометровых пленок в СВЧ диапазоне на разных частотах.

В данной работе исследуются оптические коэффициенты различных пленок (меди, платины) с толщинами от 0.5 нм до 30 нм, напыленных на кварцевые стекла толщиной 2 мм на частотах в диапазоне 9 - 11 ГГц. Толщина пленок Cu, полученных на подложках из кварца и Si, составляла 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 7.5, 10, 20 и 30 нм. Толщина пленок Pt составляла 1.0, 3.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10, 15, 20, 25 нм. Предварительные результаты по исследованию оптических коэффициентов с аналогичными пленками на частоте 10 ГГц были представлены в работе [3].

Для измерения оптических коэффициентов за основу взят метод, примененный в работе [1]. В отличие от предыдущих исследований, вместо панорамного измерителя P2-67, работающего на частоте 37.5 ГГц, в настоящей работе для измерения параметров пленок используется двухпортовый векторный анализатор электрических цепей R&S®ZVA 24, работающий в диапазоне 8 - 12 ГГц.

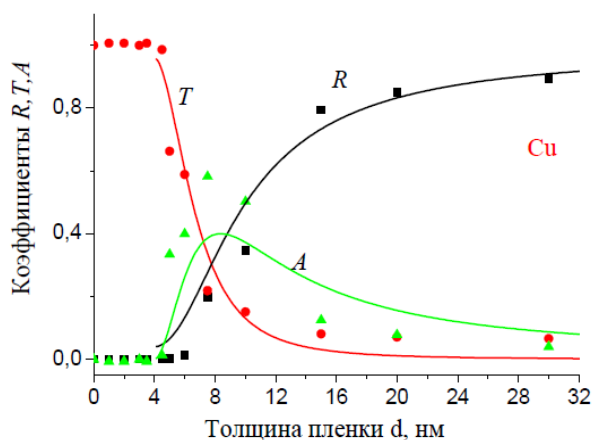


Рис.1 Зависимости оптических коэффициентов пленок меди от её толщины.

На рис.1 показаны теоретические (сплошные линии) и экспериментальные зависимости (символы) оптических коэффициентов T, R и A (на частоте 10 ГГц),

полученные для пленок меди на кварцевой подложке. Как видно из графика, плёнка почти прозрачна для излучения на частоте 10GHz до толщины 4 нм. Дело в том, что пленки меди с толщиной до 4 нм очень быстро окисляются на воздухе, в результате чего формируется стойкий слой окисла со сложной структурой. В частности, пленка меди толщиной 3 нм в результате хранения на воздухе оказывается практически полностью (на 98.5%) окислена. Однако начиная с толщины 4 нм, пленки проявляют металлические свойства, а их структура становится достаточно однородной. С учетом этих особенностей (не учитывая окисленные пленки), можно построить теоретические зависимости и сравнить их с экспериментом (рис.1). Теоретические кривые были рассчитаны по формулам работы [1] для проводимости меди $\sigma_0^* = 0.8 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Отметим, что для объемного образца меди значение проводимости $\sigma_0 = 5.9 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$.

Результаты измерений оптических коэффициентов пленок платины показаны на рис.2.

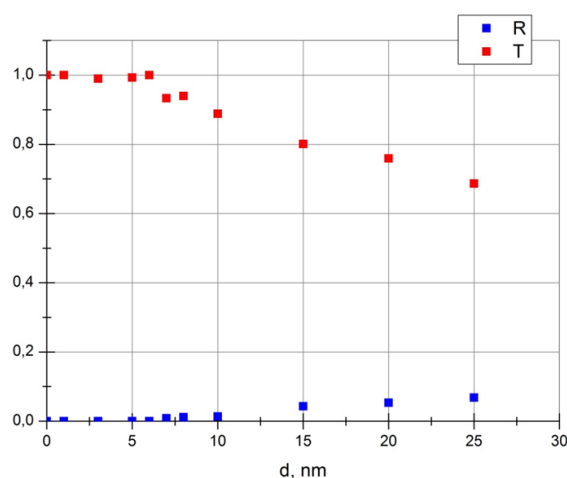


Рис.2. Зависимость коэффициента отражения и прохождения платиновой пленки в зависимости от толщины.

Измерения проводились по той же методике, что и для пленок меди. Из рисунка 2 видно, что для пленок платины с толщиной до 25 нм оптические коэффициенты изменяются незначительно. Коэффициент прохождения для толщины 25 нм составляет порядка 0.7, а коэффициент отражения очень мал, и только для толщин, превышающих 15 нм, начинает расти (при толщине 25 нм - $R = 0.09$).

Это можно объяснить следующим образом. При наблюдении пленки платины толщиной 20 нм под электронным микроскопом на срезе отчетливо видна неоднородная структура (рыхлость). Рыхлость дает существенное снижение проводимости пленки, что приводит к низким значениям отражения СВЧ излучения пленками с толщинами до 25 нм.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Г. Андреев, В.А. Вдовин, П.С. Воронов // Письма в ЖТФ. 2003. Т.29. №.22. С. 68-74.
2. В.Г. Андреев и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып.4. С. 52-60.
3. I. Khorin et al. // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2016. Vol. 10224. P. 1022407-1-1022407-7.

Автоматическое выделение структур во временных рядах ионосферного ПЭС на примере Движущегося Конвективного Вихря

В.Е. Пронин, В.И. Захаров, А.Ф. Хамидулин

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра физики атмосферы

Tolgamrab@yandex.ru

Мы исследовали проявление Движущегося Конвективного Вихря (Travelling Convection Vortex, TCV) в ионосфере Земли, в виде флуктуаций Полного Электронного Содержания (ПЭС). Данные ПЭС были получены при обработке двухчастотных фазовых измерений GPS станций IGS и UNAVCO. Для первоначальной локализации события TCV использовались данные наземных магнетометров различных сетей: CANMOS, Themis, Greenland Coastal Array.

Движущийся Конвективный Вихрь – это явление дневной ионосферы, относящееся к области высоких широт. Предполагается, что этот вихрь имеет двойную структуру, с характерным пространственным масштабом порядка сотен километров. Он распространяется в западном направлении со скоростями в приблизительном диапазоне от 2 до 20 км/с [1].

Использование широкой сети GPS-приемников позволяет наблюдать возникновение и динамику развития возмущения, а также оценить физические параметры: амплитуду и скорость распространения явления в ионосфере. При этом, для обработки данных GPS была разработана специальная методика выделения конкретных образцов возмущения во временных рядах ПЭС, ассоциированных с изучаемым явлением.

Существует большое число статей, описывающих наблюдение TCV по его проявлениям в виде возмущений магнитного поля Земли [1, 2] и некоторое количество публикаций, изучающих модели поведения TCV в ионосфере [3, 4]; однако никто пока еще не занимался непосредственным сопоставлением наземных магнитометрических и ионосферных данных с целью выделения характерных ионосферных возмущений ПЭС, сопровождающих TCV.

Наша методика, реализуемая соответствующим программным обеспечением, позволяет выделять определенные паттерны возмущений во временных рядах ПЭС и, таким образом, картировать мелкомасштабную структуру явления. Такой подход обеспечивает экспериментальную базу для моделирования явления. Кроме того, в перспективе, параметризация искомого образца возмущения, полученная при адаптации модели на большой выборке данных, может сама по себе являться ценной физической информацией об объекте исследования.

Алгоритм выделения структур во временных рядах ориентирован в первую очередь на поиск импульсных сигналов определенной длительности, ассоциированных с явлением TCV [5]. Для фильтрации сбоев использовался пороговый критерий в 3 TECu/min [6].

Нами было рассмотрено несколько событий TCV, на которых была произведена предварительная настройка методики. После этого было повторно рассмотрено событие 2011-01-15, которое уже анализировалось в ручном режиме .

Для интервала времени 10:30 – 11:30 UT, когда происходило событие – была построена карта ионосферных возмущений с учетом их времени возникновения, длительности и амплитуды. Для выбранных наиболее сильных сигналов – были построены временные изолинии, показывающие характер распространения возмущения в ионосфере, в среднем. Для более детального анализа во времени – применялась

пространственная кластеризация сигналов, с последующим усреднением времени для каждого кластера.

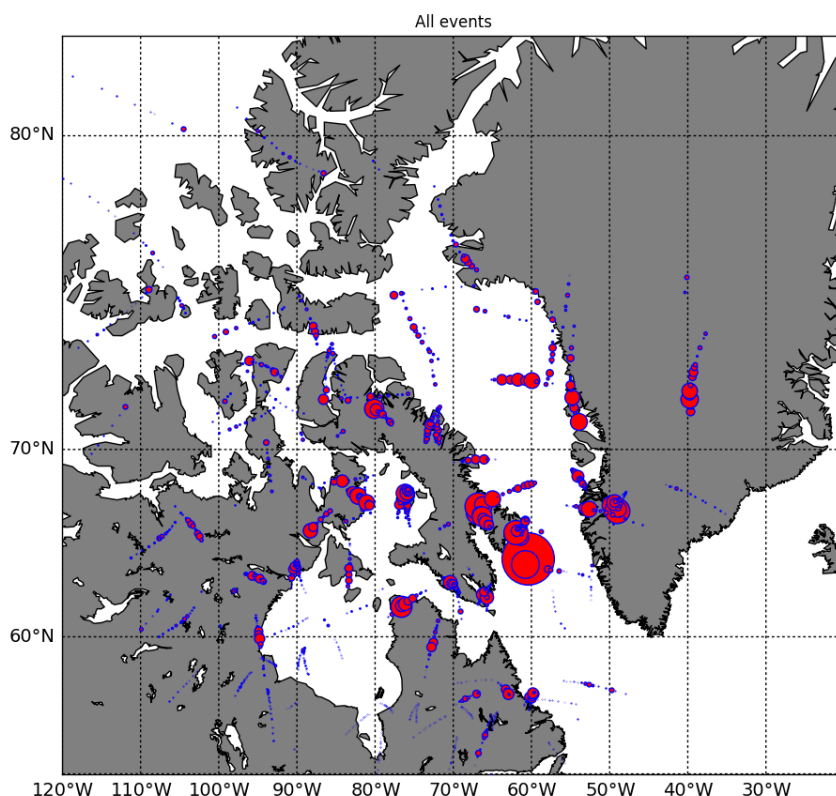


Рис. 1. Карта автоматически выделенных возмущений в течение часа, 2011-01-15, 10:30 – 11:30 UT, когда наблюдалось событие TCV. Размер маркера пропорционален амплитуде возмущения.

Полученная таким образом структура ионосферных возмущений демонстрирует более сложную картину, чем дает соответствующий анализ магнитного возмущения, проведенный для стационарных точек магнитных обсерваторий. Однако, в ряде случаев наблюдается согласованность между результатами рассмотрения этих двух источников.

В частности, для упомянутого случая 2011-01-15, автоматическое рассмотрение также показывает скорости распространения около порядка нескольких км/с в юго-западном направлении. Также, временные изолинии для часового периода времени, в течение которого наблюдалось событие, показывают, что в среднем, возмущение также распространялось в этом направлении.

Исследование проводилось при поддержке гранта РФФИ №18-35-00649.

ЛИТЕРАТУРА

1. Friis - E. Christensen et al. // Geophysical research letters 15.3 (1988): 253-256.
2. Yahnin, A., and T. Moretto. *Annales Geophysicae*. Vol. 14. No. 10. Springer-Verlag, 1997.
3. M. Tavares, M.A. M. Santiago // *Brazilian journal of physics* 29.3 (1999): 524-528.
4. L. Zhu, et al. // *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 102.A4 (1997): 7449-7459.
5. V.E. Pronin, V.A. Pilipenko, V.I. Zakharov, D.L. Murr // *Proceedings The 38th PIERS in St Petersburg, Russia, 22 - 25 May*, с. 275-281 (In press)
6. В.И. Захаров, Ю.В. Ясюкевич, В.Е. Пронин // *Ученые записки физического факультета МГУ, № 1, 2017.*

Анализ спектральных зависимостей оптического пропускания и фотопроводимости в кристалле $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ методом λ -модуляции

Е.С. Сим, Т.А. Журин, М.Г. Кистенева, С.М. Шандаров

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР), г. Томск
lenoliya@rambler.ru

Фоторефрактивные кристаллы со структурой силленита $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) используются в качестве реверсивной среды в динамической голографии [1 – 3]. Их фоторефрактивные и фотоэлектрические свойства определяются собственными структурными дефектными центрами, уровни которых расположены в запрещенной зоне и обуславливают в спектре поглощения наличие широкой полосы, так называемое «плечо поглощения», в видимом диапазоне спектра [4, 5]. Известно [6], что применение методов модуляционной (дифференциальной) спектроскопии, основанных на анализе временного спектра отклика среды на малые периодически меняющиеся возмущения входного сигнала, например, длины волны (λ -модуляция), позволяют выявлять тонкую структуру полос, обусловленных электронными переходами в широкозонных материалах. В работе [7] методом λ -модуляционной спектроскопии исследовались кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированные Fe, с целью определения положения примесных уровней и вычисления энергетических параметров Fe^{3+} в диапазоне 1,5 – 3,2 эВ.

В настоящей работе представлены результаты моделирования временных зависимостей коэффициента пропускания и фотопроводимости в кристалле германата висмута ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, BGO) при модуляции возбуждающего излучения по длине волны. Для моделирования использовалась аппроксимация экспериментальной зависимости показателя поглощения в кристалле BGO с толщиной 1,8 мм по приведенным в работе [8] соотношениям, учитывающим вклады в него как процессов фотовозбуждения электронов в зону проводимости с трех глубоких донорных центров $k_{dd}(\lambda)$, характеризующихся нормальным законом распределения их концентраций по энергии ионизации со средними значениями 1,08; 2,01 и 2,76 эВ [9], так и четырех внутрицентровых переходов в дефектных центрах $k_{ic}(\lambda)$ с максимумами при энергиях кванта, равных 1,50; 1,65; 1,77 и 1,92 эВ [9].

Длина волны возбуждающего светового излучения принималась зависящей от времени по гармоническому закону:

$$\lambda = \lambda_0 + \Delta\lambda \cos\left(\frac{2\pi}{T}t\right), \quad (1)$$

с периодом T и глубиной модуляции $\Delta\lambda$ вблизи центральной длины волны λ_0 .

Для расчета временной зависимости коэффициента пропускания кристалла исходный спектр показателя поглощения численно аппроксимировался суммой вкладов $k(\lambda) = k_{dd}(\lambda) + k_{ic}(\lambda)$, указанных выше. В этом случае временная зависимость коэффициента пропускания кристалла $T_\lambda(t)$ может быть получена в виде [10]

$$T_\lambda(t) = \frac{[1 - R(t)]^2 \exp[-k(t)d]}{1 - R^2(t) \exp[-2k(t)d]}, \quad (2)$$

где d – толщина кристалла, $R(t)$ – коэффициент отражения от граней кристалла и $k(t)$ – его показатель поглощения.

При моделировании временная зависимость $T_\lambda(t)$ была представлена в виде суммы Фурье-компонент с периодами T/n и амплитудами $A_n(\lambda_0)$, определяемыми номером гармоники n для каждого значения средней длины волны λ_0 (см. формулу 1).

На рис. 1 представлены спектральные кривые 1 – 4 Гауссовых компонент с максимумами при энергиях кванта, равных 1,92; 1,77; 1,65 и 1,50 эВ (или 646, 701, 754 и 826 нм, соответственно), аддитивно описывающих вклад внутрицентровых переходов в суммарный показатель поглощения $k_{ic}(\lambda)$ для рассматриваемых дефектных центров [8, 9]. Кривая 5 на данном рисунке, полученная при численном моделировании $T_\lambda(t)$ по описанной выше методике для $\Delta\lambda = 10$ нм, характеризует зависимость постоянной составляющей коэффициента пропускания $A_0(\lambda_0)$ образца BGO с толщиной $d = 1,8$ мм, что соответствует его спектру пропускания в отсутствие λ -модуляции (при $\Delta\lambda = 0$). Она является гладкой и не позволяет идентифицировать гауссовы составляющие 1 – 4. Однако на кривых 6 и 7, отражающих спектральные зависимости амплитуд $A_1(\lambda_0)$ и $A_2(\lambda_0)$ первой и второй гармоник в спектре модуляции выходного сигнала при входном сигнале единичной мощности, наблюдаются ясно выраженные экстремумы.

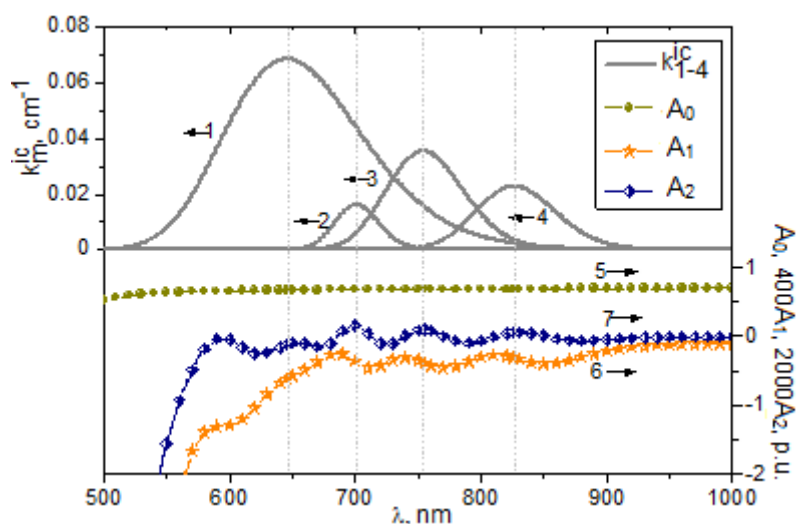


Рис. 1. Спектральные зависимости для Гауссовых компонент, дающих аддитивный вклад в показатель поглощения $k_m^{ic}(\lambda)$ (1-4) и для амплитуд временных гармоник оптического пропускания образца BGO $A_0(\lambda_0)$ (5), $A_1(\lambda_0)$ (6) и $A_2(\lambda_0)$ (7) при λ -модуляции с глубиной $\Delta\lambda = 10$ нм.

Таким образом, постоянная составляющая $A_0(\lambda_0)$, монотонно возрастающая во всей спектральной области и численно равная спектральной зависимости коэффициента пропускания, не позволяет выделить вклад внутрицентровых переходов, описанных в [8, 9]. В то же время, при анализе кривой 7 для амплитуды $A_2(\lambda_0)$ второй временной гармоники в спектре коэффициента пропускания в диапазоне 500 – 1000 нм обнаруживается 5 пиков с максимумами на длинах волн 594, 653, 699, 754 и 829 нм. 4 из них оказываются близкими по спектральному положению максимумов, соответствующих внутрицентровым переходам. Появление дополнительного пика в спектральной зависимости амплитуды второй гармоники $A_2(\lambda_0)$ может быть связано с тем, что при численном моделировании принимались во внимание не только внутрицентровые переходы, но и учитывался вклад в оптическое поглощение, связанный с фотовозбуждением электронов в зону проводимости с глубоких донорных центров $k_{ad}(\lambda)$. Таким образом, экспериментальная реализация рассмотренной методики λ -модуляции оптического пропускания может быть использована для подтверждения

выводов работ [8, 9, 11, 12] о наличии вклада в поглощение в кристаллах класса силленитов, связанного с внутрицентровыми переходами, для спектрального диапазона 640 – 900 нм, где вклад в поглощение фотовозбуждения глубоких донорных центрах $k_{dd}(\lambda)$ относительно невелик.

Проведенное численное моделирование показало, что метод λ -модуляции оптического пропускания не позволяет идентифицировать в кристалле BGO положение уровней для глубоких доноров. Однако процессы возбуждения электронов с глубоких доноров обеспечивают не только вклад в поглощение света, но и должны приводить к заметной фотопроводимости. Фотопроводимость кристалла σ на длине волны λ с учетом известных соотношений [13] может быть получена в виде:

$$\sigma(\lambda) = \frac{e\mu I}{hc\gamma_r N_A} \lambda k_{dd}(\lambda), \quad (3)$$

где e и μ – элементарный электрический заряд и подвижность электрона, I – интенсивность света, γ_r – коэффициент рекомбинации и N_A – концентрация компенсирующих акцепторов. При модуляции входного излучения по длине волны по закону, определяемому соотношением (1), временная зависимость $\sigma(t)$ также будет представлять сумму гармонических составляющих с периодами T/n и амплитудами $\sigma_n(\lambda_0)$, определяемыми номером гармоники n .

На рис. 2 представлены результаты численного моделирования поведения амплитуд гармонических составляющих $\sigma_n(\lambda_0)$ для центров с нормальным распределением спектральной плотности вклада в поглощение $B_m(\lambda)$ по энергиям ионизации E_i с максимумами при $E_{im} = 2,76, 2,01$ и $1,08$ эВ, существенно различающимися по величине [8, 9].

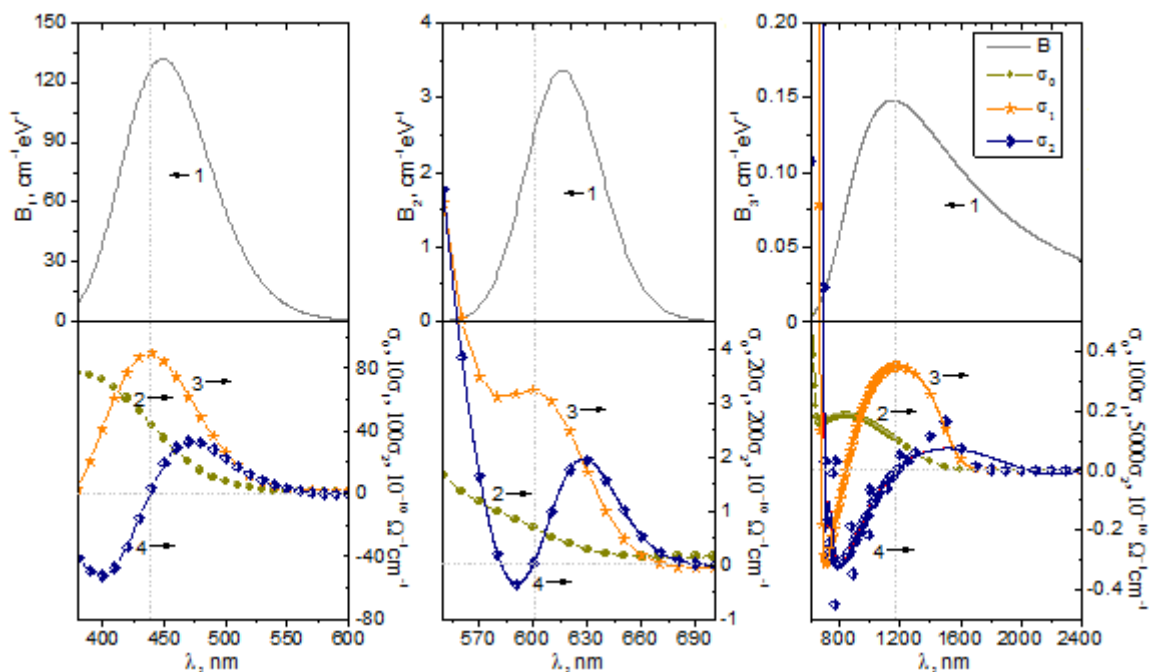


Рис. 2. Спектральные зависимости параметра $B_m(\lambda)$ (1) и амплитуд гармонических составляющих $\sigma_0(\lambda_0)$ (2), $\sigma_1(\lambda_0)$ (3) и $\sigma_2(\lambda_0)$ (4) для временной зависимости фотопроводимости в кристалле BGO при λ -модуляции с глубиной $\Delta\lambda = 10$ нм.

Для каждого из этих донорных центров на рис. 2 в верхнем ряду кривые 1 описывают зависимости $B_m(\lambda)$ ($\lambda_m = 449, 616$ и 1149 нм для $m = 1, 2$ и 3 , соответственно),

которые использовались при моделировании. В нижнем ряду точками показаны зависимости 2, 3 и 4 для амплитуд гармонических составляющих $\sigma_n(\lambda_0)$ с номерами $n = 1, 2$ и 3 , соответственно, при глубине модуляции $\Delta\lambda = 10$ нм.

Как следует из результатов моделирования, представленных на рис. 2, во всей исследуемой спектральной области постоянная составляющая фотопроводимости $\sigma_0(\lambda_0)$ монотонно убывает с энергией кванта. В то же время, на длинах волн 438, 599 и 1185 нм (или при энергиях кванта 2,83, 2,07 и 1,05 эВ, соответственно), $\sigma_1(\lambda_0)$ имеет экстремумы, а $\sigma_2(\lambda_0)$ проходит через нулевое значение. Однако спектральное положение этих экстремумов для $\sigma_1(\lambda_0)$ и нулей для $\sigma_2(\lambda_0)$ сдвинуто относительно значений λ_m в коротковолновую область.

Таким образом, экспериментальная реализация метода λ -модуляции оптического пропускания может быть использована для выявления в кристаллах силленитов внутрицентровых переходов (возможных центров люминесценции) и оценки их спектрального положения. При идентификации положений уровней глубоких доноров из исследований фотопроводимости этим методом следует учитывать соответствующие сдвиги экстремумов и нулей, для первой и второй гармоник в её временной зависимости, в коротковолновую область относительно максимумов спектральной плотности вклада глубоких донорных центров в оптическое поглощение.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках базовой части Госзадания на 2017-2019 годы (№ 3.8898.2017/8.9) и РФФИ (Проект № 16-29-14046-офи_м).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Solymar et al. "The Physics and Applications of Photorefractive Materials" Oxford: Clarendon Press, 1996.
2. М.П. Петров и др. "Фоторефрактивные кристаллы в когерентной оптике" СПб.: Наука, 1992.
3. V. Marinova "Photorefractive effect: principles, materials, and near-infrared holography, in: Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering" John Wiley & Sons, Inc., 2016.
4. В.К. Малиновский и др. "Фотоиндуцированные явления в силленитах" Новосибирск: Наука. 1990.
5. Ю.Ф. Каргин и др. "Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства" М.: ИОНХ РАН, 2004.
6. А.Н. Георгобиани // Соросовский образовательный журнал. 2001. №6. С.75.
7. P. Petkova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2010. V.15. P.012070
8. М.Г. Кистенева и др. // Квантовая электроника. 2015. Т.45 (7). С.685.
9. Е.С. Худякова и др. // VI Международная конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов. 2017. С.332.
10. Ю.И. Уханов "Оптические свойства полупроводников" М.: Наука, 1977.
11. M. Kisteneva et al. // J. Hologr. Speckle. 2009. V.5. P.280.
12. S.M. Shandarov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V.169. P.012005.
13. С.М. Рывкин "Фотоэлектрические явления в полупроводниках" М.: Физматгиз, 1963.

Особенности взаимодействия ЭМИ ГГц диапазона с релиз-активными фармацевтическими субстанциями

Г.О. Степанов, А.Н. Колядин, А.А. Харчешский, Н.Н. Родионова, С.А. Тарасов,
А.О. Петрова

Департамент научных исследований и разработок Материа Медика Холдинг, Москва, Россия
StepanovGO@materiamedica.ru

Спектрометрические методы являются одними из самых применяемых в любой научно-исследовательской работе. Выбор метода, работающего в требуемом диапазоне частот, осуществляется уже после постановки научной задачи и/или формулировки ряда гипотез, которые требуют экспериментального подтверждения.

Одной из таких задач является расширение круга физико-химических методов оценки препаратов, обладающих свойством релиз-активности или релиз-активных препаратов. Свойство релиз-активности было впервые описано в 1999 году (хотя данный термин появился много позже). Было показано, что релиз-активная форма антител к мозгоспецифическому белку S100 отменяет подавляющее действие соответствующих антител на электрофизиологические процессы в нервной ткани [1]. Уже по прошествии более чем 10 лет интенсивных международных исследований, релиз-активность была охарактеризована как специфичная к исходному веществу модифицирующая активность, возникающая на протяжении выполнения процедуры последовательных разведений данного вещества. Релиз-активные препараты вызывают конформационные изменения в исходном веществе, что в итоге сопровождается изменением базовых для того или иного вещества физико-химических и биологических свойств. Модифицирующее действие специфично и направлено только на исходное вещество или же структурно близкие ему молекулы. Например, технологически обработанные разведения антител влияют как на молекулы антител, так и на антигены, к которым вырабатываются данные антитела [2].

В данной работе, для оценки релиз-активных препаратов был применён метод спектрометрии в гигагерцовом диапазоне частот, который контролировался рядом иммунологических и физико-химических методов исследования (иммуоферментный анализ, спектрофотометрия и другие). В качестве спектрометра, был применен ВЧ анализатор цепей Keysight E5071C соединенный с кюветой с испытуемым раствором посредством двух погруженных внутрь нее электродов из нержавеющей стали марки AISI 304. Производилась оценка параметра S11 в интервале частот от 0,3 ГГц до 6,5 ГГц. Первой задачей исследования было выявление наиболее информативного диапазона частот для измерения различных релиз-активных препаратов. Данная задача была выполнена при сравнении областей наибольших различий на основании графика нагрузок первой главной компоненты. В ходе исследования измерялись: фаза, а также действительная и мнимая части сигнала, которые могут быть пересчитаны в компоненты комплексной диэлектрической проницаемости. Наибольшие различия по фактору «Образец» наблюдались в области полосы 2,5 - 3 ГГц (Рис.1).

Второй задачей исследования было проведение сравнений полученных спектров в гигагерцовой области для разных образцов, которые проводились с использованием смешанной линейной модели по показателю «амплитуда полосы» в области 2,5-3 ГГц.

Все образцы для оператора спектрометра были «ослеплены». Исследование проводилось на протяжении 12 экспериментальных дней, по одному повтору записи каждого образца в день. Для дополнительной объективизации получаемых результатов, некоторые образцы были приготовлены в нескольких независимых повторах.

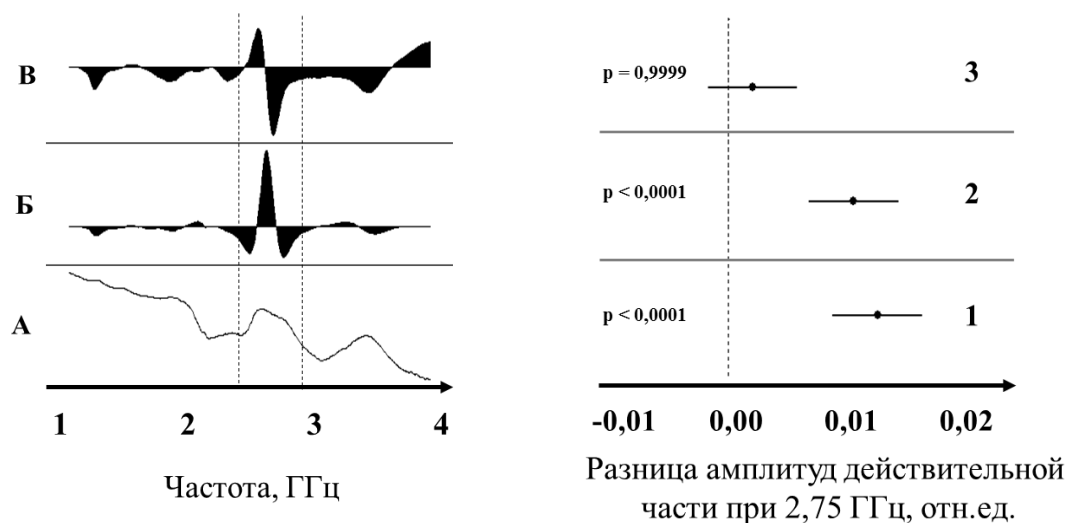


Рис.1 (слева) Сравнение областей наибольших различий на основании графика нагрузок первой (Б) и второй (В) главных компонент, показанных над примером спектра изменения действительной части сигнала полученный при измерении релиз-активных антител к интерферону гамма (А).

(справа) Результат сравнения релиз-активного препарата антител к ИФNg, как с растворителем (1), так и с технологическим контролем (2), а также сравнение растворителя и технологического контроля друг с другом (3). Парные сравнения проводились с применением критерия Тьюки.

Из-за большого числа наблюдений, различия считались статистически значимыми при уровне значимости $p < 0.001$. В результате проведенного сравнения, при заданном уровне значимости, релиз-активные образцы значимо отличались, как друг от друга, так и от контролей (Рис.1). И одновременно, не отличались одноименные образцы, приготовленные в нескольких независимых повторах.

Полученные результаты соответствуют выводам контрольного (специфического метода) иммуоферментного анализа, показавшего относительное изменение стационарной константы ассоциации в системе интерферона гамма с антителами к интерферону гамма, исключительно в присутствии релиз-активных форм антител к интерферону гамма, которые и выступают в качестве образца при исследовании с помощью спектрометрии в гигагерцовой области. Аналогичный эффект не наблюдается при добавлении технологического контроля или растворителя.

Среди дополнительных неспецифических методов контроля показано выраженное влияние, релиз-активного препарата на широко применяющуюся систему восстановления радикаловДФПГ или АБТС, которая детектируется при помощи спектрофотометрии [3].

Таким образом метод спектрометрии в гигагерцовом диапазоне уже сегодня можно признать пригодным для идентификации релиз-активных препаратов. В настоящее время ведется работа по оптимизации измерительной установки с перспективой ее введения в производственную практику.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.И. Эпштейн и др. // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 2013. Т.127. № 3. С.317
2. О.И. Эпштейн // Успехи физиологических наук. 2013. Т.44. № 3. С.54
3. J.K. Patra, K.H. Baek // Int J Nanomedicine. 2015 V.10. P.7253

Функция диэлектрического отклика нелинейно-оптического кристалла CdSiP_2 в широком интервале частот

С.В. Чучупал¹, Г.А. Командин¹, Ю.Г. Гончаров¹, О.Е. Породинков¹, И.Е. Спектор¹,
А.А. Кузнецов²

¹Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук

²Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

MirrorMan@yandex.ru

Терагерцовый (ТГц) диапазон частот (10^{11} – 10^{13} Гц; $3,3$ – 330 cm^{-1}) является областью дисперсии, связанной с проявлением ряда физических явлений, как представляющих фундаментальный интерес в различных областях физики и химии, так и имеющих неоспоримое практическое значение. Это является стимулом к непрекращающемуся поиску и исследованиям новых материалов для активных и пассивных элементов ТГц-техники.

Преобразование частоты лазеров инфракрасного (ИК) и видимого диапазонов с помощью нелинейно-оптических кристаллов является эффективным методом для генерации как монохроматического, так и широкополосного ТГц-излучения. Среди нелинейно-оптических кристаллов большими перспективами применения в качестве ТГц-источника обладает ZnGeP_2 . В нём была реализована генерация монохроматического излучения на разностной частоте в диапазоне $2,7$ – $2,94$ ТГц (90 – 98 cm^{-1}) [1] и широкополосного сигнала в интервале $0,1$ – 3 ТГц ($3,3$ – 100 cm^{-1}) при накачке фемтосекундными лазерными импульсами [2].

Эффективность работы нелинейно-оптического кристалла в качестве нелинейно-оптического преобразователя зависит от величины коэффициента двулучепреломления, определяющего преобразование лазерного излучения, и коэффициента поглощения как в частотных областях накачки, так и генерации ТГц-излучения. Потери ТГц-излучения в кристалле формируются за счёт собственных механизмов поглощения, обусловленных строением и динамикой кристаллической решётки, и несобственных, связанных с наличием в нём дефектов, привнесённых, например, несовершенством технологии роста. Остаточное поглощение в ТГц-области, обусловленное собственными механизмами, определяющее минимальный уровень потерь, зависит от вклада низкочастотного крыла ИК-активных фононов и многофононных разностных процессов поглощения. Нелинейно-оптический кристалл CdSiP_2 обладает высокими оптическими и физическими характеристиками [3], [4], а следовательно, и большим потенциалом для эффективного нелинейно-оптического преобразования лазерного излучения в ТГц-области.

Была поставлена цель исследовать особенности спектрального отклика кристалла CdSiP_2 в широком диапазоне частот и определить основные электродинамические параметры, от которых зависит эффективность использования данного материала в качестве генератора ТГц-излучения.

Экспериментальные данные получены методами ИК-Фурье-спектроскопии, субмиллиметровой (СБММ) ЛОВ- и TDS-спектроскопии. В результате охвачен широкий частотный интервал 5 – 4000 cm^{-1} . Измерения выполнены в линейно поляризованном излучении для двух ориентаций образца: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Спектры отражения получены на ИК-Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v» в диапазоне 20 – 4000 cm^{-1} . Спектры пропускания измерены на трёх спектрометрах. В дальнем и среднем ИК-диапазонах использован «Bruker IFS-113v». В диапазоне 10 – 80 cm^{-1} спектры получены на лабораторном спектрометре с временным разрешением (TDS). СБММ-

часть спектра пропускания в интервале $5\text{--}33\text{ см}^{-1}$ измерена на квазиоптическом ЛОВ-спектрометре «Эпсилон» (ЛОВ — лампа обратной волны).

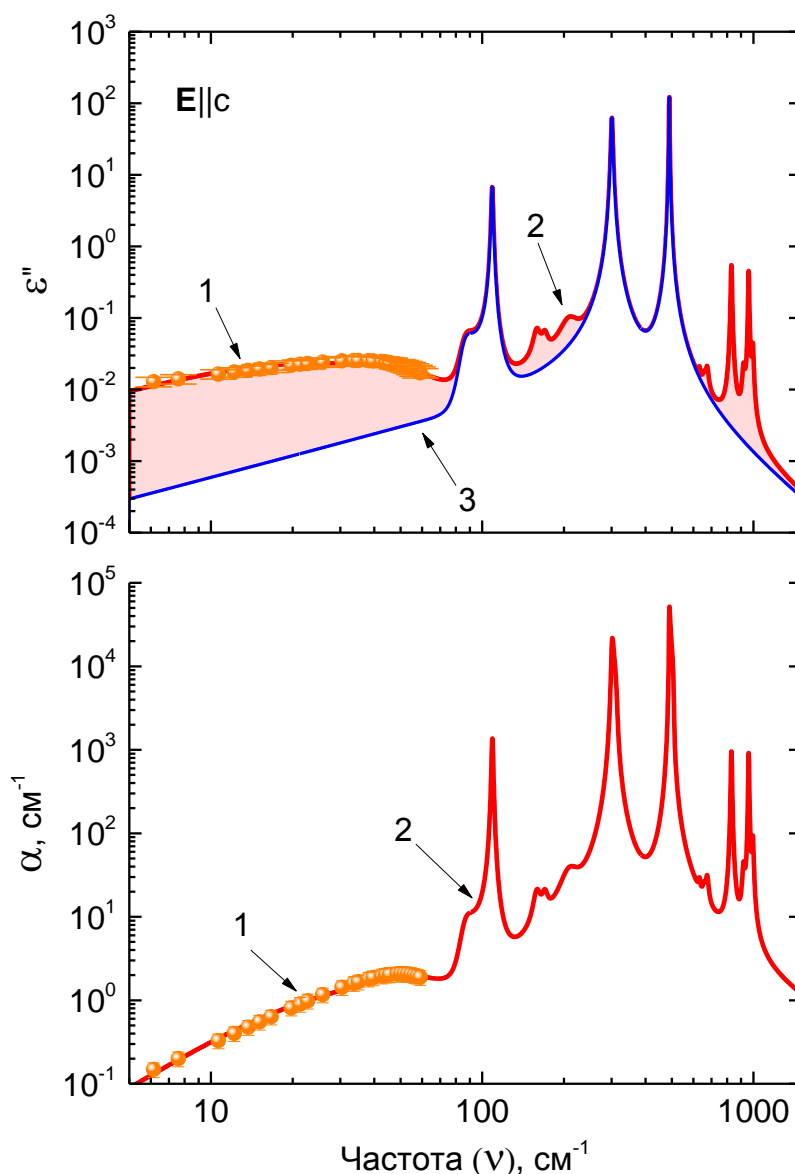


Рис. 1. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\nu)$ и коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ монокристалла CdSiP_2 в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, где точки 1 — калибровочные данные СБММ-измерений, линия 2 — модельные данные с учётом всех механизмов поглощения, линия 3 — фононный вклад.

Дисперсионный анализ выполнен с использованием трёхпараметрической аддитивной модели гармонического осциллятора Лоренца и факторизованной четырёхпараметрической модели Лиддена — Сакса — Теллера (LST) [5], [6]. Основные параметры (частота, затухание и диэлектрический вклад) поперечных оптических (ТО) фононов определены с помощью аддитивной модели гармонического осциллятора, частота и затухание продольных оптических (ЛО) фононов — с помощью модели LST. В области высокой прозрачности образца электродинамические параметры вычислены по формулам Френеля напрямую из СБММ-спектров отражения и пропускания. В ИК-области были получены параметры трёх ИК-активных мод для поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и шести для поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Была зарегистрирована малая величина ЛО–ТО-

расщепления. Частоты и затухания фононов кристалла CdSiP_2 , активных как в ИК-спектроскопии, так и в спектроскопии комбинационного рассеяния света [7] совпадают с хорошей точностью.

Экспериментально определенный из спектров отражения и пропускания уровень диэлектрических потерь $\varepsilon''(\nu)$ в ТГц-диапазоне, показанный на рис. 1 точками 1 и линией 2, примерно на порядок больше вклада фононных резонансов, показанных линией 3. Дополнительные полосы описаны суммой сильно переторможенных (с большими константами затухания) классических осцилляторов. Поскольку они отсутствуют среди типов колебаний, разрешённых теоретико-групповым анализом, то можно утверждать, что они имеют не фононную природу. По аналогии с кристаллом ZnGeP_2 [8] можно предположить, что в полупроводнике CdSiP_2 определяющую роль в формировании дополнительного к фононным механизмам поглощения в ТГц-диапазоне играют разностные двухфононные процессы. Для однозначной интерпретации природы дополнительных потерь необходимо изучение температурной эволюции спектров диэлектрического отклика.

В работе были получены экспериментальные спектры диэлектрического отклика нелинейно-оптического кристалла CdSiP_2 в широком диапазоне частот $5\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, на основании которых в рамках моделей гармонического осциллятора и LST определено, что наряду с однофононными процессами на поглощение ТГц-излучения оказывают значительное влияние дополнительные процессы. Они относятся как к несобственным, так и к собственным механизмам, обусловленным, разностными двухфононными переходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-00322).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Аполлонов и др. // Квант. электроника, 1996, Т. 23, №. 6, С. 483.
2. J.D. Rowley et al. // Opt. Lett., 2012, V. 37, No. 5, P. 788.
3. N. Itoh, T. Fujinaga, T. Nakau // Jpn. J. Appl. Phys., 1987, V. 17, No. 5, P. 951.
4. V. Petrov et al. // Proc. SPIE, 2009, V. 7197, P. 71970.
5. R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller // Phys. Rev., 1941, V. 59, No. 8, P. 673.
6. T. Kurosawa // J. Phys. Soc. Jpn., 1961, V. 16, No. 7, P. 1298.
7. S. Shirakata // Jpn. J. Appl. Phys., 1988, V. 27, No. 11, P. 2113.
8. С.В. Чучупал и др. // ФТТ, 2015, Т. 57, № 8, С. 1467.

Изучение потенциального фазового перехода в твёрдых растворах $\text{SrTiO}_3\text{--SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ методами инфракрасной и терагерцовой спектроскопии

С.В. Чучупал¹, Г.А. Командин¹, О.Е. Породинков¹, И.Е. Спектор¹, Ю.Г. Гончаров¹,

Д.С. Серёгин²

¹Институт общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук

²Московский технологический университет (МИРЭА)

MirrorMan@yandex.ru

Диэлектрическая проницаемость материалов является одной из важнейших характеристик, непосредственно определяющих параметры дискретных и интегральных электронных приборов. Именно поэтому исследование диэлектрического отклика как монокристаллических, так и керамических материалов является одним из важнейших направлений физики конденсированного состояния. Среди многообразия диэлектриков структурное семейство перовскита пользуется особым вниманием. Сравнительная простота кристаллической структуры сочетается с многообразием физических свойств, связанных в том числе и со структурными фазовыми переходами.

Титанат стронция SrTiO_3 является интересным в этом отношении материалом, поскольку во всём температурном интервале существования кристаллической фазы он остаётся в параэлектрическом состоянии [1]. Эффективным способом управления параметрами фазовых переходов и, как следствие, величинами диэлектрической проницаемости является легирование исходной кристаллической структуры перовскита ABO_3 изо- или гетеровалентными катионами, замещающими исходные в *A*- либо *B*-позициях [2].

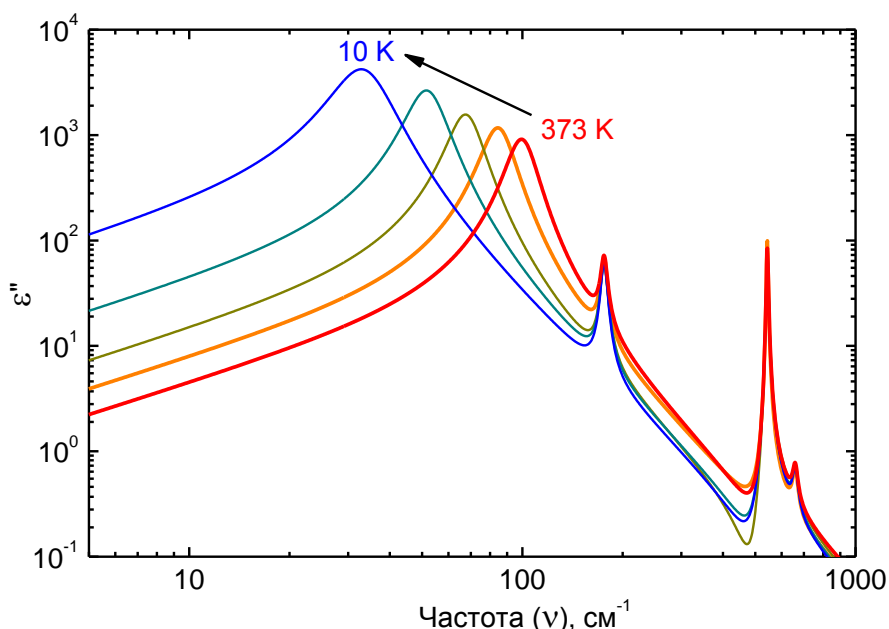


Рис. 1. Температурная эволюция мягкой моды в твёрдом растворе STO–SMNO.

Существующие экспериментальные методы позволяют работать в широчайшем частотном диапазоне, охватывающем более пятнадцати порядков. Это открыло возможность анализировать как на качественном, так и на количественном уровнях взаимное влияние механизмов, формирующих электро- и магнитодипольный отклик

твёрдых тел. Анализ температурной эволюции параметров электродипольных возбуждений, в частности мягкой моды, даёт возможность проследить в том числе и изменение температуры фазового перехода при изменении сорта и концентрации легирующих катионов. Именно это являлось целью данной работы при изучении температурной эволюции функции диэлектрического отклика твёрдого раствора $\text{SrTiO}_3\text{-SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (STO–SMNO).

Образцы STO–SMNO для измерений изготовлены по стандартной керамической технологии [3]. Для оптических измерений в терагерцовом — инфракрасном диапазонах из керамик были изготовлены отполированные плоскопараллельные диски толщиной 0,365 и диаметром 7 миллиметров. Измерения спектров отражения и пропускания выполнены на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре «Эпсилон» (ЛОВ — лампа обратной волны) и инфракрасном Фурье-спектрометре «Bruker IFS-113v» в диапазоне частот $5\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ и температур $5\text{--}370\text{ К}$. Дисперсионный анализ экспериментальных данных выполнен с помощью четырёхпараметрической факторизованной модели Лиддена — Сакса — Теллера (LST) [4], [5]:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\nu_{jLO}^2 - \nu^2 + i\gamma_{jLO}\nu}{\nu_{jTO}^2 - \nu^2 + i\gamma_{jTO}\nu}, \quad (1)$$

где ν_{jLO} , ν_{jTO} — собственные частоты и γ_{jLO} , γ_{jTO} — затухания продольных (LO) и поперечных (TO) оптических фононов соответственно.

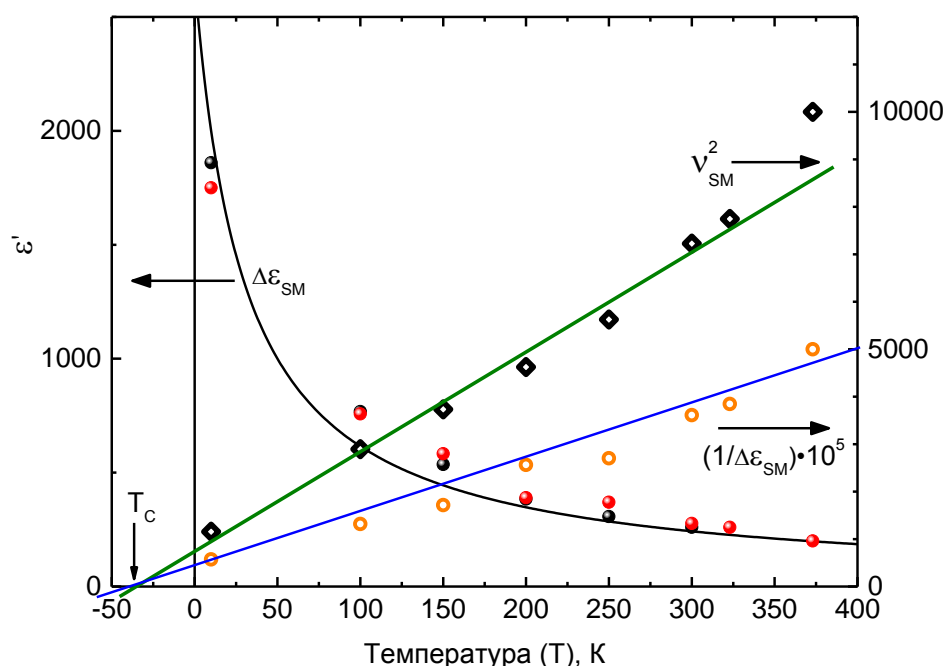


Рис. 2. Температурная эволюция вклада диэлектрической проницаемости и параметров мягкой моды в твёрдом растворе STO–SMNO.

Температурная эволюция спектров диэлектрических потерь $\varepsilon''(\nu)$ показана на рисунке 1. Она представляет классический пример диэлектрического отклика материала в параэлектрической фазе. Изменение параметров низкочастотной моды даёт все основания считать это возбуждение мягкой модой, являющейся параметром порядка при структурном фазовом переходе типа смещение. Таким образом, есть все основания рассматривать температурные эволюции параметров этой моды в рамках теории Гинзбурга — Кокрена. На рисунке 2 показаны эти температурные зависимости.

Зависимость диэлектрического вклада моды $\Delta\epsilon_{SM}$ следует закону Кюри — Вейсса. Эта зависимость не претерпевает характерного для фазового перехода скачка вплоть до самых низких температур. Оценить смещение температуры фазового перехода T_C можно по температурным зависимостям квадрата собственной частоты мягкой моды $\nu_{SM}^2(T)$ и обратной диэлектрической проницаемости $1/\Delta\epsilon_{SM}(T)$. При экстраполяции данных зависимостей к нулевым значениям, то есть к точкам фазового перехода, было получено, что T_C находится в отрицательной области абсолютных температур. Это свидетельствует о стабилизации параэлектрической фазы в исследованном твёрдом растворе STO–SMNO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-02-00223).

ЛИТЕРАТУРА

1. K.A. Müller, H. Burkard // *Phys. Rev. B*, 1979, V. 19, No. 7, P. 3593.
2. В.В. Леманов // *ФТТ*, 1997, Т. 39, № 9, С. 1645
3. V.V. Lemanov et al. // *ФТТ*, 2002, Т. 44, № 11, С. 1948.
4. R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller // *Phys. Rev.*, 1941, V. 59, No. 8, P. 673.
5. T. Kurosawa // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1961, V. 16, No. 7, P. 1298.

Опто-акустическое исследование физико-химических характеристик нанесенных пленок из металла

Ю.К. Алешин¹, М.А. Чоба²

¹Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова,

²Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова
aljoshin@physics.msu.ru

Изучение физико-химических характеристик при изменении фазового состава металлических покрытий является темой для данного исследования. Вязкость и упругость аморфных металлических пленок резко отличаются от поликристаллических образцов того же состава. Анализ опто-акустических спектров позволяют определять динамику «старения» поверхности.

В начале 60-х годов XX века было начато активное изучение металлических сплавов, у которых отсутствовала кристаллическая структура [1]. Металлы и сплавы с неупорядоченным расположением атомов называются аморфными металлическими стеклами. Формирование аморфной структуры металлов и сплавов приводит к фундаментальным изменениям магнитных, электрических, механических, сверхпроводящих и других свойств. Термодинамически устойчивым твердым состоянием вещества является кристаллическое состояние. В природе аморфное состояние (например: опал, обсидиан, янтарь, смолы) встречается гораздо реже, чем кристаллическое. В аморфном состоянии могут находиться некоторые металлы и сплавы, а также полупроводники и полимеры. Структура веществ в аморфном состоянии характеризуется ближним порядком взаимодействия звеньев или сегментов макромолекул, быстро уменьшающимся по мере их удаления друг от друга.

Одним из основных преимуществ аморфных металлических сплавов является их очень высокая коррозионная стойкость [1]. Предполагается, что основная причина высокой коррозионной стойкости аморфных сплавов заключается в отсутствии специфических дефектов кристаллической решетки — дислокаций и границ между зёрнами. Аморфные металлы обладают очень высокой твердостью и прочностью, в среднем металл в аморфном состоянии прочнее металла в кристаллическом состоянии в 5-7 раз. Так же металлические стекла обладают весьма высокой вязкостью. Для современных технологических процессов важно контролировать состояние металлических поверхностных пленок, учитывая динамический характер изменения их структуры. Все вышесказанное приводит к следующей постановке задачи экспериментального изучения процессов перехода состояний поверхности металлических пленок: а/получение контролируемой по толщине и составу металлическую пленку аморфного состава на металлических подложках; б/ провести экспериментальное изучение характеристик аморфных и поликристаллических пленок и определить величины, зависящие от их фазового состояния; Пример образцов для исследования,



Рис1. 1.Подложка из меди, 2.нанесенное аморфное покрытие из хрома, 3. Поликристаллическое отожженое покрытие.

блок-схема опто-акустической установки и пример измерения отклика[2]

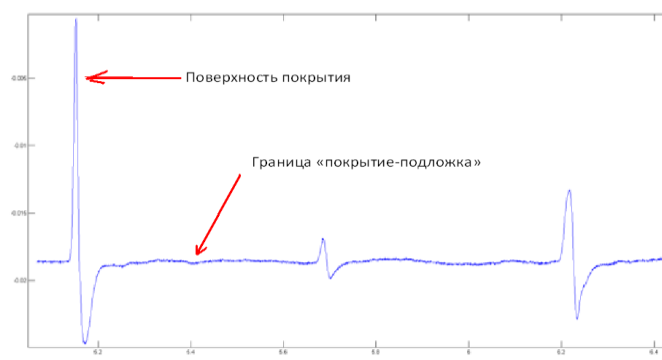
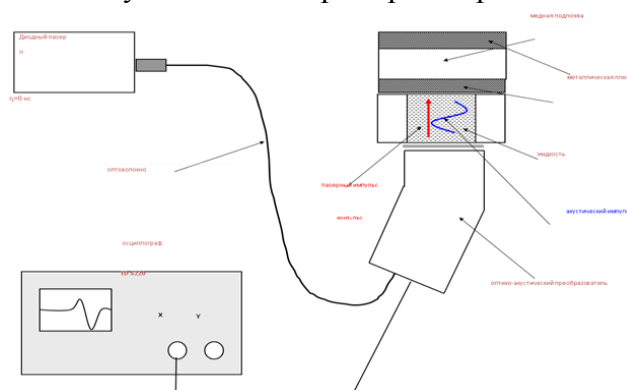


Рис. 2. Двойное время пробега по аморфному покрытию – (25.6 ± 0.2) нс, скорость звука в покрытии – (2111 ± 18) м/с.

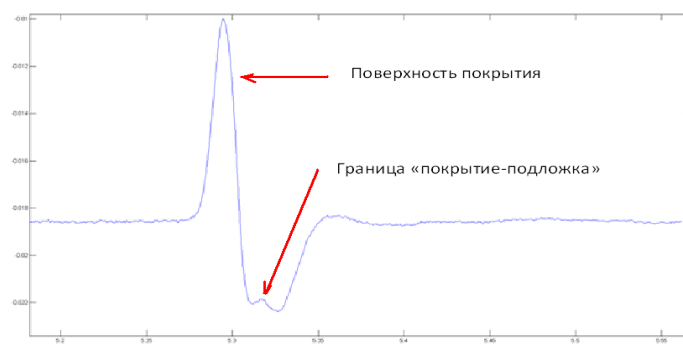


Рис. 3. Двойное время пробега по покрытию – (21.6 ± 0.2) нс, скорость звука в покрытии – $(269 \pm 21)10$ м/с.

Измерения толщин проводилось с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 3D FEG фирмы FEI (Holland) методом вырезания «шурфа» в пленке на полную глубину.

Получены результаты, позволяющие предложить эту методику для изучения процессов перехода состояний поверхности металлических пленок на металлической подложке. Вязкость и упругость аморфных металлических пленок резко отличаются от поликристаллических образцов того же состава. Анализ опто-акустических спектров позволяют определять динамику «старения» поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В. Золотухин «Аморфные металлические сплавы.» - 1997.
2. В.Э. Гусев, А.А. Карабутов «Лазерная оптоакустика» - Москва. Наука, 1991.