САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Физический факультет
Кафедра квантовых магнитных явлений

9-я Зимняя молодежная школа-конференция

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Материалы конференции

3–8 декабря 2012 года
Санкт-Петербург, Россия

Schola **Spinus**

9-я Зимняя молодежная школа-конференция
Санкт-Петербургского государственного университета
с международным участием

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

Профессор, доктор физико-математических наук, заслуженный деятель науки РФ	Владимир Иванович Чижик

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель	Донец А. В.
Заместители председателя	Шеляпина М. Г. Тютюкин К. В.
Члены оргкомитета	Лавров С. А. Попов Т. В. Иевлев А. В.
Верстка материалов конференции	Левантовский А. А.

АДРЕС ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1,
Кафедра квантовых магнитных явлений
Физического факультета СПбГУ

Тел.	(812) 428-75-59
Факс	(812) 428-72-40
E-mail	spinus@nmr.phys.spbu.ru
URL	http://nmr.phys.spbu.ru/spinus

Spinus

Содержание

ПРОГРАММА ШКОЛЫ 15

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ 23

ЛЕКЦИИ 25

Андроненко С. И., Misra S. K.
Магнитный резонанс в наночастицах разбавленных магнитных полупроводников 27

Дроздов А. В.
Динамика межмолекулярных взаимодействий в воде 30

Иевлев А. В.
Некоторые аспекты ЯМР-диффузометрии 33

Камышанская И. Г., Черемисин В. М., Тюнянина Ю. Н.
Многообразие изменений головного мозга у ВИЧ-инфицированных в магнитно-резонансном изображении 34

Комолкин А. В.
Многомасштабное моделирование молекул жидкостей и жидких кристаллов для интерпретации спектров ЯМР 36

Семенов В. Г.
Резонансные методы в исследовании мультиферроиков 37

Сухаржевский С. М.
Этот Прекрасный Резонанс. Сущность явления и его приложения в естествознании 38

Толстой П. М., Лимбах Х.-Х., Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шендерович И. Г., Смирнов С. Н., Кеппе Б., Гуо Дж., Пылаева С. А., Тупикина Е. Ю.
Построение корреляций между ЯМР параметрами и геометрией водородного мостика 40

Тулуб А. В.
Применение методов квантовой химии в описании химических реакций, протекающих с изменением спиновых состояний системы 43

Фролов В. В.
Физика МРТ 44

Харьков Б. Б.
Селективная развязка дипольного взаимодействия со спином-1. Применение теории среднего гамильтониана 47

Чижик В. И.
Лекция-беседа о явлении магнитного резонанса 49

Чудин А. В.
Новые результаты в полевой магнитометрии..... 50

Шеляпина М. Г.
Применение неэмпирических методов расчета для интерпретации данных ядерного магнитного резонанса..... 51

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....53

Авилова И. А., Васильев С. Г., Волкова Л. Д., Римарева Л. В.
Исследование процессов водного обмена в клетках дрожжей Saccharomyces cerevisiae методом ЯМР ИГМП 55

Выводцева А. В., Шеляпина М. Г.
Исследование диффузии водорода в гидридах тройных сплавов переходных металлов Ti-V-Cr..... 57

Гамов Г. А., Душина С. В., Александрийский В. В., Шарнин В. А.
Термодинамические характеристики пересольватации гетероатома азота никотинамида в водно-этанольном растворителе по данным ^{13}C ЯМР 59

Губский И. Л.
Сопоставление SWI и T2*ВИ в норме и при геморрагической трансформации экспериментального инфаркта мозга у крыс..... 62

Джамбулатов Р. Г., Донец А. В.
Основные закономерности гидрофобных и гидрофильных взаимодействий в растворах карбоновых кислот 66

Зайнуллин Р. Р., Синицин А. М., Уланов В. А.
Электронный парамагнитный резонанс центров марганца в кристалле PbS..... 69

Ирисова И. А., Родионов А. А., Юсупов Р. В., Таюрский Д. А.
Особенности самоорганизации наночастиц флюорита, механоактивированных ионами Gd^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}..... 71

Култаева А. Ю., Сухаржевский С. М.
Факторы, влияющие на точность определения палеонтологического возраста 74

Куприянов П. А., Чижик В. И.
Усовершенствование методов предварительной поляризации образца для получения сигнала ЯМР в слабых магнитных полях 76

Курников С. Е., Донец А. В.
Особенности квадрупольной релаксации ^{23}Na в водных растворах 80

Левантовский А. А.
Возможности пакетной обработки и аппроксимации данных в программе MagicPlot..... 83

Лукашев П. В., Бруй Е. В., Матвеев В. В.
Исследование молекулярной подвижности ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия методом ЯМР 85

Наумова А. Н., Клименков Б. Д., Легостаев Д. О., Марченко Я. Ю., Черненко Ю. С.
Исследования ЯМР суперпарамагнитных наночастиц оксида железа как биомаркеров магнитнорезонансных аналитических микроплатформ 88

Немнюгин С. А., Бояровски С., Рубан О. В., Соснов Д. Е.
Применение МР-томографии в задачах адронной терапии 91

Пылаева С. А., Кёппе Б., Толстой П. М., Денисов Г. С.
Влияние растворителя на геометрию водородной связи OHN в комплексе хлоруксусной кислоты с 2-метилпиридином 94

Рабдано С. О., Донец А. В.
Гидратация функциональных групп глицина и β-аланина..... 96

Рябчун Ф. Н., Фролов В. В.
Динамическое контрастирование в магнитнорезонансной томографии 100

Симещенко П. И., Чернявская Т. М., Рожникова Н. Я., Камышанская И. Г.
К дифференциальной диагностике новообразований печени у больного спленозом 102

Синицин А. М., Зайнуллин Р. Р., Уланов В. А.
Сверхпроводимость в кристаллах PbS_{1-x} 105

Харабуга Н. Д.
К МР оценке состояния наиболее важных функциональных центров головного мозга 107

Хвастовский В. М., Черемисин В. М., Камышанская И. Г.
К вопросу МР-диагностики изменений головного мозга при острой алкогольной энцефалопатии..... 111

Черняк А. В., Чикин А. И., Барзилович П. Ю.
Исследование методами ЯМР структурных особенностей аммонийной соли фосфорвольфрамовой кислоты 114

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 117

Баранов А. А., Ермак С. В., Смолин Р. В., Семенов В. В.
О предельной разрешающей способности спиновых генераторов с лазерной накачкой 118

Васильев Н. С., Кашаев Д. В.
Исследование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации дистиллированной воды 120

Вовк М. А., Донец А. В., Чижик В. И.
Температурный эффект изменения гидратации иона Br^- в водных растворах по данным ЯМР-релаксации 123

Дергачев К. Г., Кобец М. И., Хацько Е. Н.
Резонансные свойства допированного Dy^{3+} ферробората неодима $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ 126

Зимина С. В., Трачевский В. В.
ЯМР-диагностика техногенеза природного топлива с различной реакционной способностью 129

Житейцев Е. Р., Зайнуллин Р. Р., Синицин А. М., Уланов В. А.
Изучение структуры и магнитных свойств димеров железа в кристаллах BaF_2:Fe методом ЭПР 132

Ильина О. Г., Фролов В. В.
Оценка эффекта сопутствующих градиентов в слабопольных ЯМР-изображениях 135

Iyudin V. S., Kandrashkin Yu. E., Voronkova V. K., Tyurin V. S., Mikhalitsyna E. A.
Time-resolved EPR study of cation linked porphyrins 137

Калабин Г. А., Васильев Н. С., Шлапаков М. М.
ЭПР спектроскопия гуматов 140

Карлина Н. А., Тютюкин К. В.
Исследование стабильности постоянного магнитного поля низкочастотного ЯМР-томографа 142

Кашаев Д. В., Бузько В. Ю., Сухно И. В.
Магнитно-релаксационная эффективность Gd(3+) и Ho(3+) в ионной жидкости гексафторофосфате 1-бутил-3-метилимидазолия по данным метода ЯМР ^{19}F и ^{31}P 144

Конов А. Б., Салихов К. М.
Идентификация жидких запрещённых веществ с помощью ЯМР.... 146

Крамущенко Д. Д., Асатрян Г. Р., Успенская Ю. А.
Электронный парамагнитный резонанс центров Ce^{3+} в монокристаллах иттрий алюминиевого граната..... 149

Лошицкий А. А., Сухаржевский С. М.
Исследование кристаллов флюоритов, допированных двухвалентным европием, методами ЭПР и люминесценции (обзор) 152

Маркелов Д. А., Мазо М. А., Балабаев Н. К., Готлиб Ю. Я.
Анализ температурной зависимости структуры карбосиланового дендримера с цианбифенильными концевыми группами. Молекулярно-динамическое моделирование..... 155

Паршина В. Л.
Холангиография – метод исследования в магнитно-резонансной томографии..... 156

Пичугина Е. С.
Геометрическая фаза Берри в спин-зависимых процессах..... 158

Подорожкин Д. Ю., Чарная Е. В., Michel D., Haase J., Cheng Tien, Min Kai Lee, Кумзеров Ю. А.
Температурные ЯМР-исследования жидких металлов в низкоразмерных матрицах 159

Раев Д. Л.
Построение модели молекулы димерного ПАВ (C16-4-C16, 2Br).... 160

Толпыгин И. Е.
Хемосенсорные системы на основе N-(антрацен-9-илметил)замещенных ароматических и гетероароматических диаминов 163

Тупикина Е. Ю., Толстой П. М., Пылаева С. А., Смирнов С. Н., Денисов Г. С.
CH-кислота 1,1-динитроэтан как донор протона в водородной связи 166

Узакова А. Б., Дюсембаева Г. Т., Каюкова Л. А., Пралиев К. Д.
Особенности пространственного строения О-ароил(тиоароил)-бета-аминопропиоамидоксимов и спектры протонного магнитного резонанса 168

Филатов М. С., Трухина О. Н., Исляйкин М. К.
Изучение строения макрогетероциклического соединения на основе 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с использованием ЯМР-спектроскопии 171

Шишмакова Е. В.
Спин-решеточная релаксация ядер водорода в разбавленных растворах карбосиланового дендримера 5 генерации с концевыми мезогенными группами, присоединенными этиленгликольными спейсерами 174

Шубин С. А., Фролов В. В., Тютюкин К. В.
Разработка аппаратной части низкочастотного МР-томографа для отображения фосфорсодержащих компонентов на протонных изображениях методом двойного резонанса 178

Щур М. Г., Пахнин С. А., Тютюкин К. В.
Визуализации потоков жидкости методом ЯМР-томографии в слабом магнитном поле 182

ВИДЕОЛЕКЦИИ И ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....183

Видеолекции Spinus 2011 185

Лабораторная работа №1
Особенности наблюдения ЯМР в магнитном поле Земли 187

Лабораторная работа №2
Практикум по ядерному квадрупольному резонансу (ЯКР) 190

Лабораторная работа №3
Магнито-резонансные методы в георазведке и археологии 194

Лабораторная работа №4
Практикум по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) 197

СТИХИ О ШКОЛЕ 201

2004..... 203

2005..... 204

2006..... 205

2007..... 210

2008..... 211

2010..... 212

2011..... 214

2012 215

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 217

Программа

<table>
<tr><th></th><th>02.12.12
Воскресенье</th><th>03.12.12
Понедельник</th><th>04.12.12
Вторник</th><th>05.12.12
Среда</th><th>06.12.12
Четверг</th><th>07.12.12
Пятница</th><th>08.12.12
Суббота</th></tr>
<tr><td>08.45-09.15</td><td rowspan="5"></td><td colspan="4">ЗАВТРАК</td><td>9:10-9:40
ЗАВТРАК</td><td>ЗАВТРАК</td></tr>
<tr><td rowspan="3">09:30-11:30</td><td>Открытие</td><td rowspan="3">Сухаржевский 60
Култаева 30
Зайнуллин 30</td><td rowspan="3">Экскурсия
«ЯМР
в магнитном
поле Земли»</td><td rowspan="3">Харьков 60
Комолкин 60</td><td rowspan="3">Выводцева 30
Авилова 30
Ирисова 30</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>Чижик 75</td></tr>
<tr><td>Общее фото</td><td>Отъезд</td></tr>
<tr><td>11:30-12:00</td><td colspan="2">КОФЕ</td><td colspan="2">КОФЕ</td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td>12:00-14:00</td><td>Александров 60
Фролов 60</td><td>Семенов 60
А. Иевлев 60</td><td>Чудин
Куприянов
Пирушкин</td><td>Донец 30
Джамбулатов 30
Рабдано 30
Курников 30</td><td>Черняк 20
Синицын 20
Андроненко 60</td></tr>
<tr><td>14:00-14:30</td><td colspan="6">ОБЕД</td></tr>
<tr><td>14:30-16:00</td><td rowspan="5">Регистрация
участников</td><td colspan="6"></td></tr>
<tr><td>16:00-17:20</td><td>Камышанская 40
Хвастовский 20
Симещенко 20</td><td>Левантовский 20
Куприянов 20
Чудин 40</td><td>Шеляпина 40
Тулуб 40</td><td rowspan="3">Лукашев 20
Гамов 20
Рябчун 20
Н. Иевлев 40</td><td>Дроздов 40</td></tr>
<tr><td>Закрытие</td></tr>
<tr><td>17:20-17:40</td><td colspan="3">КОФЕ</td><td>КОФЕ</td><td>Фейерверк</td></tr>
<tr><td>17:40-19:00</td><td>Харабуга 20
Губский 20
Наумова 20
Рубан 20</td><td>Стендовые
доклады</td><td>Толстой 40
Пылаева 20
Жуковская 30</td><td>Барышников
О международных
конфликтах</td><td></td></tr>
<tr><td>19:00-20:00</td><td colspan="4">УЖИН</td><td>УЖИН</td></tr>
<tr><td>20.00</td><td>Welcome</td><td colspan="3">Культурные и спортивные мероприятия</td><td>БАНКЕТ</td><td></td></tr>
</table>

ПРОГРАММА
9-ой зимней молодежной школы-конференции
МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

ВОСКРЕСЕНЬЕ 2 декабря 2012

$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$17^{20} – 18^{00}$	РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ
$19^{00} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{00} –$	WELCOME PARTY «*ВЕЧЕР КАРЕЛИИ*»

ПОНЕДЕЛЬНИК 3 декабря 2012

$8^{45} – 9^{15}$	ЗАВТРАК
$9^{30} – 10^{00}$	ОТКРЫТИЕ
$10^{00} – 11^{15}$	**Чижик В. И.** «Простота и сложность явления магнитного» (лекция-беседа)
$11^{15} – 11^{30}$	ОБЩЕЕ ФОТО
$11^{30} – 12^{00}$	КОФЕ
$12^{00} – 13^{00}$	**Александров Е. Б.** «Вечные загадки квантовой механики»
$13^{00} – 14^{00}$	**Фролов В. В.** «Физика МРТ»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$16^{00} – 16^{40}$	**Камышанская И. Г.** «Многообразие изменений головного мозга у ВИЧ-инфицированных в магнитно-резонансном изображении»
$16^{40} – 17^{00}$	**Хвастовский В. М.** «К вопросу МР-диагностики изменений головного мозга при острой алкогольной энцефалопатии»
$17^{00} – 17^{20}$	**Симещенко П. И.** «К дифференциальной диагностике новообразований печени у больного спленозом»
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} – 18^{00}$	**Харабуга Н. Д.** «К МР оценке состояния наиболее важных функциональных центров головного мозга»
$18^{00} – 18^{20}$	**Губский И. Л.** «Сопоставление SWI и T2*ВИ в норме и при геморрагической трансформации экспериментального инфаркта мозга у крыс»

$18^{20} – 18^{40}$	**Наумова А. Н.** «Исследования ЯМР суперпарамагнитных наночастиц оксида железа как биомаркеров магнитнорезонансных аналитических микроплатформ»
$18^{40} – 19^{00}$	**Рубан О. В.** «Применение МР-томографии в задачах адронной терапии»
$19^{00} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{00} –$	СПОРТИВНЫЕ И КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

ВТОРНИК 4 декабря 2012

$8^{45} – 9^{15}$	ЗАВТРАК
$9^{30} – 10^{30}$	**Сухаржевский С. М.** «Этот Прекрасный Резонанс. Сущность явления и его приложения в естествознании»
$10^{30} – 11^{00}$	**Култаева А. Ю.** «Факторы, влияющие на точность определения палеонтологического возраста»
$11^{00} – 11^{30}$	**Зайнуллин Р. Р.** «Электронный парамагнитный резонанс центров марганца в кристалле PbS»
$11^{30} – 12^{00}$	КОФЕ
$12^{00} – 13^{00}$	**Семенов В. Г.** «Резонансные методы в исследовании мультиферроиков»
$13^{00} – 14^{00}$	**Иевлев А. В.** «Некоторые аспекты ЯМР-диффузометрии»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$16^{00} – 16^{20}$	**Левантовский А. А.** «Возможности пакетной обработки и аппроксимации данных в программе MagicPlot»
$16^{20} – 16^{40}$	**Куприянов П. А.** «Усовершенствование методов предварительной поляризации образца для получения сигнала ЯМР в слабых магнитных полях»
$16^{40} – 17^{20}$	**Чудин А. В.** «Новые результаты в полевой магнитометрии»
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} – 18^{40}$	СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ
$19^{00} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{00} –$	СПОРТИВНЫЕ И КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

СРЕДА 5 декабря 2012

$8^{45} – 9^{15}$	ЗАВТРАК
$9^{30} – 14^{00}$	ПОСЕЩЕНИЕ УЧЕБНО-НАУЧНОЙ БАЗЫ СПБГУ
	Чудин А. В. «Особенности наблюдения ЯМР в магнитном поле Земли»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$16^{00} – 16^{40}$	**Шеляпина М. Г.** «Применение неэмпирических методов расчета для интерпретации данных ядерного магнитного резонанса»
$16^{40} – 17^{20}$	**Тулуб А. В.** «Применение методов квантовой химии в описании химических реакций, протекающих с изменением спиновых состояний системы»
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} – 18^{20}$	**Толстой П. М.** «Построение корреляций между ЯМР параметрами и геометрией водородного мостика»
$18^{20} – 18^{40}$	**Пылаева С. А.** «Влияние растворителя на геометрию водородной связи OHN в комплексе хлоруксусной кислоты с 2-метилпиридином»
$18^{40} – 19^{00}$	**Жуковская М. И.** «Периферические механизмы обоняния насекомых»
$19^{00} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{00} –$	СПОРТИВНЫЕ И КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

ЧЕТВЕРГ 6 декабря 2012

$8^{45} – 9^{15}$	ЗАВТРАК
$9^{30} – 10^{30}$	**Харьков Б. Б.** «Селективная развязка дипольного взаимодействия со спином-1. Применение теории среднего гамильтониана»
$10^{30} – 11^{30}$	**Комолкин А. В.** «Многомасштабное моделирование молекул жидкостей и жидких кристаллов для интерпретации спектров ЯМР»
$11^{30} – 12^{00}$	КОФЕ
$12^{00} – 12^{30}$	**Донец А. В.** «К вопросу о взаимосвязи между временем ЯМР-релаксации и динамическими свойствами молекулярных систем»

$12^{30} – 13^{00}$	**Джамбулатов Р. Г.** «Конкуренция между гидрофобными и гидрофильными взаимодействиями в растворах карбоновых кислот»
$13^{00} – 13^{30}$	**Рабдано С. О.** «Гидратация функциональных групп глицина и β-аланина»
$13^{30} – 14^{00}$	**Курников С. Е.** «Особенности квадрупольной релаксации ^{23}Na в водных растворах»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$16^{00} – 16^{20}$	**Лукашев П. В.** «Исследование молекулярной подвижности ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазо-лия методом ЯМР»
$16^{20} – 16^{40}$	**Гамов Г. А.** «Термодинамические характеристики пересольватации гетероатома азота никотинамида в водно-этанольном растворителе по данным ^{13}C ЯМР»
$16^{40} – 17^{00}$	**Рябчун Ф. Н.** «Динамическое контрастирование в магнитнорезонансной томографии»
$17^{00} – 17^{40}$	**Иевлев Н. В.** «Серебряное кольцо России – у истоков Российского государства»
$17^{40} – 18^{00}$	КОФЕ
$18^{00} – 19^{20}$	**Барышников Д. Н.** «О международных конфликтах»
20^{00} –	БАНКЕТ

ПЯТНИЦА 7 декабря 2012

$9^{10} – 9^{40}$	ЗАВТРАК
$10^{00} – 10^{30}$	**Выводцева А. В.** «Исследование диффузии водорода в гидридах тройных сплавов переходных металлов Ti-V-Cr»
$10^{30} – 11^{00}$	**Авилова И. А.** «Исследование процессов водного обмена в клетках дрожжей Saccharomyces cerevisiae методом ЯМР ИГМП»
$11^{00} – 11^{30}$	**Ирисова И. А.** «Особенности самоорганизации наночастиц флюорита, механоактивированных ионами Gd^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}»
$11^{30} – 12^{00}$	КОФЕ
$12^{00} – 12^{30}$	**Черняк А. В.** «Исследование методами ЯМР структурных особенностей аммонийной соли фосфорвольфрамовой кислоты»
$12^{30} – 13^{00}$	**Синицын А. М.** «Сверхпроводимость в кристаллах PbS_{1-x}»

$13^{00} – 14^{00}$	**Андроненко С. И.** «Магнитный резонанс в наночастицах разбавленных магнитных полупроводников»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$16^{00} – 16^{40}$	**Дроздов А. В.** «Динамика межмолекулярных взаимодействий в воде»
$16^{40} – 17^{00}$	ЗАКРЫТИЕ
$17^{00} – 17^{20}$	КОФЕ
$17^{20} – 18^{00}$	ФЕЙЕРВЕРК
$19^{00} – 20^{00}$	УЖИН

СУББОТА 8 декабря 2012

$8^{45} – 9^{15}$	ЗАВТРАК
11^{00}	ОТЪЕЗД

Spinus

Добро пожаловать в Школу "Spinus" Санкт-Петербургского университета!

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Зимняя школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» проводится кафедрой квантовых магнитных явлений физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета в 9-ый раз. Она организуется в соответствии с тематикой научных исследований и магистерских программ, которые разработаны и внедрены на кафедре в образовательный процесс: «Магнитный резонанс и его приложения» и «Томографические технологии в современной медицинской диагностике» по направлению 010700 «Физика», «Квантовая радиофизика» по направлению 010600 «Прикладные математика и физика».

В современной физике термином «магнитный резонанс» называют совокупность явлений, возникающих при взаимодействии магнитных моментов ядер и электронов со статическими, переменными или флуктуирующими магнитными полями, которые либо прилагаются извне, либо могут возникать внутри вещества. Изменения ориентации магнитных моментов ядер или электронов в статическом магнитном поле сопровождаются излучением или поглощением квантов электромагнитного поля, соответствующему радиочастотному диапазону. Регистрируя это излучение и решая обратные задачи, можно извлечь информацию о локальной структуре молекул, различных твердых тел, о внутренних движениях в жидкостях, твердых телах, мезофазах и т.п. За развитие идей и приложений магнитного резонанса присуждено шесть Нобелевских премий по физике, химии, биологии, физиологии и медицине (последняя в 2003 году).

К магнитно-резонансным методам относятся в первую очередь:

- ядерный магнитный резонанс (ЯМР)
- электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)
- ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)

Эти методы, являясь бесконтактными, не разрушают исследуемый объект, что делает их уникальными и востребованными не только в физике и химии, но и в медицине, геологии, биологии, археологии. В настоящее время ни один серьезный медицинский центр не обходится без ЯМР-томографа. В России ЯМР используется при каротаже нефтяных скважин, лабораторном анализе продуктивности нефтеносных коллекторов, анализе масличности и влажности семян; разработаны аппаратура и методика ЭПР для геологических исследований, неразрушающего контроля драгоценных камней; разработаны применения ЯКР для дистанционного обнаружения твердых взрывчатых и наркотических веществ. Магнитометрические методы на основе магнитного резонанса незаменимы при проведении археологических изысканий.

Само определение «школа-конференция» подразумевает, что с одной стороны, организаторы включат в программу лекции, в которых будут отражены основы магнитного резонанса (включая начальные установочные лекции) и современное состояние знаний и опыта в этой области, а с другой, как и на любой конференции, предполагается обсуждение новых результатов, полученных молодыми учеными с использованием магнитно-резонансных методов. Следует подчеркнуть, что наша Школа-конференция нацелена не только на исследователей, специализирующихся в области магнитного резонанса, но и на представителей других областей науки, где эти методы могут быть успешно применены.

Традиционно в Школе организуется небольшой лабораторный практикум по магнитно-резонансным методам, в котором участники знакомятся с некоторыми приложениями конкретными приложениями (сверхнизкочастотный ЯМР в магнитном поле Земли, малогабаритный ЭПР, дистанционный ЯКР).

Организатор Школы – Кафедра квантовых магнитных явлений СПбГУ – образована в 1993 г. под руководством профессора В.И. Чижика, на базе лаборатории, созданной в 50-х годах прошлого столетия на кафедре радиофизики СПбГУ по направлению «Квантовая радиофизика».

Основные научные направления, развиваемые на кафедре квантовых магнитных явлений:

- Ядерная магнитная релаксация в жидких средах;
- Ядерный магнитный резонанс в твердых телах, включая магнитоупорядоченные вещества;
- ЯМР в жидких кристаллах;
- ЯМР в гетерогенных средах;
- ЯМР-томография (интроскопия);
- Электронный парамагнитный резонанс в сильных магнитных полях;
- ЭПР в слабых магнитных полях;
- Ядерный магнитный резонанс в магнитном поле Земли;
- Квантовая магнитометрия в археологии.

Коллектив кафедры имеет ряд приоритетных работ в области ядерного магнитного резонанса. Одно из самых значительных достижений – реализация в 1958 году первого в мире Фурье-преобразования сигнала свободной ядерной индукции с целью получения спектра ЯМР. Одновременно с научными исследованиями преподаватели и сотрудники кафедры активно участвуют в разработке практических приложений ЯМР и ЭПР.

Выпускники кафедры работают не только в России и странах СНГ, но и в Швеции, США, Новой Зеландии, Англии, Германии, Франции, Италии, занимая должности от высококвалифицированного оператора современных радиоспектрометров до профессора.

Обращаем Ваше внимание, что кафедра проводит также ежегодно Международный Симпозиум и летнюю Школу-конференцию по теме “Nuclear magnetic resonance in condensed matter” – NMRCM (время проведения – начало июля, рабочий язык – английский), в 2013 году основной тематикой будет “NMR in Life Sciencies”.

Из выше изложенного видно, что спектр наших научных интересов довольно широк. Наша кафедра имеет богатые традиции и продолжает интенсивно развиваться. Мы всегда открыты к сотрудничеству с исследователями из самых различных областей науки.

Как и во время предыдущих Школ-конференций (2004 – 2011 гг.) участники смогут ознакомиться с исследованиями ЯМР в магнитном поле Земли на загородной научной базе, расположенной в 15 километрах от места проведения Школы.

Оргкомитет
9-й Зимней молодежной школы-конференции
«Магнитный резонанс и его приложения»

Лекции

Магнитный резонанс в наночастицах разбавленных магнитных полупроводников

Андроненко С. И.[1], *Misra S. K.*[2]

[1]*420008, Казанский федеральный университет, Казань, ул. Кремлевская, д. 18*
[2]*Physics Department, Concordia University, Montreal, Quebec, H3G 1M8, Canada*
E-mail: sergey.andronenko@gmail.com

Введение

Получение новых полупроводниковых систем, которые являются ферромагнетиками выше комнатной температуры, является необходимым фактором для создания новых материалов для спинтроники, в которых системы спинов и носителей заряда тесно связаны. Наночастицы разбавленных магнитных полупроводников (РМП), содержащие 0.1 –5 % катионов переходного металла, в которых катионы связаны посредством двойного обмена через носители заряда, могут служить примером таких систем [1-3]. Двуокись олова (SnO_2) весьма привлекательная система для широкого спектра практических приложений, являясь химически стабильным прозрачным оксидным полупроводником с широкой запрещенной зоной ~ 3.6 эВ. Было показано, что допирование ионами переходных металлов (Co, Cr, Fe, Ni) индуцирует ферромагнетизм наночастиц SnO_2, делая его, таким образом, перспективным ферромагнитным полупроводником при комнатной температуре. Многочисленные исследования последних лет показали, что внедрение примеси и ее распределение в решетке, кислородные и катионные вакансии, и дефекты в РМП системах играют главную роль в механизме возникновения магнитного обмена между примесными ионами переходных металлов. Следовательно, полное понимание механизма ферромагнетизма при комнатной температуре в этих системах требует более глубокого знания действительных спиновых состояний, их локальных окружений, и взаимодействий, в связи с обычно изучаемыми коллективными свойствами такими, как намагниченность образца и структура решетки. Теория возникновения ферромагнетизма при таких низких концентрациях парамагнитной примеси полностью еще не разработана. Dietl. *et al.*[1] предложил двойное обменное взаимодействие между переходными ионами примеси, которое осуществляется посредством носителей заряда, как механизм, ответственный за эффект РПМ. Предложен также механизм связанных магнитных поляронов для объяснения возникновения ферромагнетизма [2]. Возникновение объемного ферромагнетизма объясняется также на основе двойного обменного взаимодействия примесных ионов через центры окраски (F- центры), вакансии кислородных ионов с захваченным электроном [3]. Существует также, связанная с механизмом возникновения объемного ферромагнетизма наночастиц, проблема подавления ферромагнетизма при повышении уровня допирования.

Получение реальных полупроводников, в которых система спинов коррелирована с системой носителей заряда, является важным шагом в разработке практически используемых спинтронных приборов.

Магнитный резонанс позволяет также выделить вторичные магнитные фазы (т.е. микровключения магнитных соединений примесных ионов), которые могут существенно искажать картину магнитных свойств собственно РПМ. Воспроизводимость магнитных и электрических свойств разбавленных магнитных полупроводников является очень важным фактором при создании материалов на основе оксидов для применения их в приборах. Эти свойства сильно зависят от метода синтеза, температуры отжига, различных добавочных примесей, инициирующих возникновение

электронов или дырок. Влияние всех этих факторов на магнитные свойства РПМ также можно изучать методом ЭПР.

ЭПР переходных ионов в наночастицах SnO_2, CeO_2

Методом ЭПР были изучены наночастицы следующих оксидов: SnO_2 допированный Co, Fe, Cr, и CeO_2 допированный Ni [4-9]. Наночастицы оксидов синтезированы методом гидротермального синтеза, имеют размеры от 4 до 8 нм, исследованы их магнитные свойства, которые коррелируют с данными ЭПР.

SnO_2: Co Допирование Co на уровне (≤ 1%) индуцирует обьемный ферромагнетизм в наночастицах SnO_2. Измерены спектры ионов Co^{2+} при 5 K в синтезированных химически наночастицах SnO_2, отожженных при 350° C и 600° C с концентрациями кобальта 0.5, 1, 3, 5 и 8 %. Каждый спектр ЭПР в образцах, допированных кобальтом (≤ 1%), может быть смоделирован как перекрывание спектров, обусловленных линиями ферромагнитного резонанса (ФМР), а также линиями, принадлежащими низкоспиновым (S=1/2) ионам Co^{2+}, находящимся в положении замещения и внедрения [4].

SnO_2: Fe Допирование Fe на уровне (≤ 5%) индуцирует ферромагнетизм в наночастицах SnO_2. Представлены результаты исследования ЭПР ионов Fe^{3+} в наночастицах $Sn_{1-x}Fe_xO_2$, допированных Fe^{3+} на уровне $0.00 \le x \le 0.05$, в X- полосе частот (~9.5 ГГц) при различных температурах (5-300 K) [5]. Также проведено исследование электронного парамагнитного резонанса ионов Fe^{3+} в наночастицах $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ с x = 0.005, являющихся ферромагнитным полупроводником при комнатной температуре, на сверхвысокой частоте 236 ГГц и при температуре 255 K [6].

SnO_2: Cr Допирование Cr на уровне (≤ 2.5%) индуцирует обьемный ферромагнетизм в наночастицах SnO_2. Исследованы спектры ЭПР ионов Cr^{3+} в наночастицах SnO_2, синтезированных при 600º C с концентрациями 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 5.0, 10 %, при температуре жидкого гелия (5 K). Каждый спектр может быть моделирован как перекрывание спектров, принадлежащих четырем магнитно неэквивалентным центрам Cr^{3+}, характеризующимся различными значениями параметров спин-гамильтониана. Кроме того, появляется линия ферромагнитного резонанса вследствие существования кислородных дефектов для образцов с концентрацией $Cr^{3+} \le 2.5\%$ [7].

CeO_2: Ni Допирование Ni на уровне (≤ 4%) индуцирует обьемный ферромагнетизм в наночастицах CeO_2. Детальный анализ спектров ЭПР многочисленных образцов $Ce_{1-x}Ni_xO_2$ с $0.01 \le x \le 0.10$ посредством моделирования и сопоставления их с экспериментальными в X- полосе частот (~9.39 ГГц) при 5 K и 300 K показывают присутствие нескольких типов парамагнитных ионов и дефектов, а также линию ФМР [8].

Обсуждение

Широкая ферромагнитная линия в наночастицах SnO_2, CeO_2 соответствует ферромагнетизму ионов металлов (Me), которые взаимодействуют через магнитные центры окраски (F- центры) (вакансия кислорода с захваченным электроном). Можно предположить, что существует некоторый объем с увеличенной плотностью вакансий кислорода, в котором и образуется ферромагнитно связанная сеть, содержащая группы Me^{n+}–□–Me^{n+}, где □ обозначает вакансию кислорода. Сложное поведение SnO_2, CeO_2, допированных Me, можно объяснить тем, что существует соревнование между суперобменным взаимодействием, ведущим к антиферромагнитному упорядочению и двойным обменом через центры окраски, ведущим к ферромагнитному упорядочению. Существуют также некоторые части наночастицы, обедненные такими дефектами, в

которых ионы Me не связаны вместе через такие центры окраски. Эти локализованные ионы Me также дают сигнал ЭПР. Таким образом, мы можем наблюдать сигналы ЭПР и ФМР в наночастицах SnO_2, CeO_2 одновременно. Эта модель была успешно применена к CeO_2, допированному ионами Co [9].

Выводы

Из исследования ЭПР ионов Co^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} в наночастицах SnO_2 и Ni^{2+}, Co^{2+} в наночастицах CeO_2 можно сделать вывод, что в них наблюдается сосуществование ферромагнитной объемной фазы, связанной с упорядочением спинов, и локализованных моментов примесных ионов. Спектры можно разделить на три вида: спектр примесного иона в ядре наночастицы, который подобен соответствующему спектру в монокристалле, спектр примесного иона в поверхностной области наночастицы, обогащенной дефектами и вакансиями, и сигнал ферромагнитного резонанса, если наночастица обладает объемным ферромагнетизмом. Подавление объемного ферромагнетизма при повышении уровня допирования можно объяснить диффузией примесных ионов от поверхности к ядру наночастицы и образованием антиферромагнитных кластеров [10]. Поскольку в наночастицах вследствие увеличения числа кислородных дефектов и вакансий при переходе от ядра частицы к поверхности возникает распределение параметров спин гамильтониана примесных ионов, то была разработана программа расчета спектров ЭПР с учетом этого эффекта.

Литература

1. Dietl T., Ohono H., Matsukura F., Cibert J. and Ferrand D., Science, 2000, Vol. 287, N. 5455, p.1019-1022.
2. Wei X. X., Song C., Geng K.W., Zeng F., He B., Pan F., J. Phys.: Condens. Matter., 2006, Vol. 18, N.31, p. 7471-7479.
3. Coey J.M.D., Douvalls A.P., Fitzgerald C.B., Venkatesan M., Appl. Phys. Lett. 2004, Vol. 84, N 8, p. 1332 –1334.
4. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., and Punnoose A., Journal of Applied Physics, 2006, Vol. 99, 08 M106.
5. Misra S. K., Andronenko S. I., Reddy K. M., Hays J., Thurber A. and Punnoose A., Journal of Applied Physics, 2007, Vol.101, 09H120.
6. Misra S. K., Andronenko S. I., Punnoose A., Tipikin D., and Freed J. H., Applied Magnetic Resonance, 2009, Vol. 36, N.2-4, p. 291-295.
7. Misra S. K., Andronenko S. I., Rao S., Bhat V.B., Van Komen C., Punnoose A., Journal of Applied Physics, 2009, Vol.105, 07C514.
8. Misra S. K., Andronenko S. I., Engelhard M. E., Thurber A., Reddy K. M., and Punnoose A., Journal of Applied Physics, 2008, Vol.103, 07D122.
9. Qi-Ye Wen, Huai-Wu Zhang, Yuan-Qiang Song, Qing-Hui Yang, Hao Zhu and John Q. Xiao, J. Phys.: Condens. Matter., 2007, Vol. 19, N. 24, 246205.
10. Punnoose A., Reddy K. M., Hayes J., Thurber A., Andronenko S., Misra S.K., Applied magnetic resonance, 2009, Vol. 36, N.2-4, p. 331-345.

Динамика межмолекулярных взаимодействий в воде

Дроздов А. В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург
E-mail: da@biophys.ru

При исследовании физических основ функционирования живых систем большее внимание уделяется изучению физических свойств воды, роли ее структурной динамики в биологических процессах. Согласно двухструктурным моделям [1], вода имеет локальные различия структуры с постоянной динамикой взаимных переходов.

Спектроскопия комбинационного рассеивания, ИК-спектроскопия, СВЧ-радиометрия и ЯМР на сегодняшний день общепризнанны как структурно-чувствительные методы для исследования свойств воды и водных растворов. В нашей работе, перечисленными выше методами, была исследована динамика интегральной интенсивности поглощения/испускания зондирующего электромагнитного излучения, поскольку увеличение или уменьшение со временем интенсивности этих характеристик можно связать с изменением числа структурных неоднородностей, т.е. со структурной динамикой.

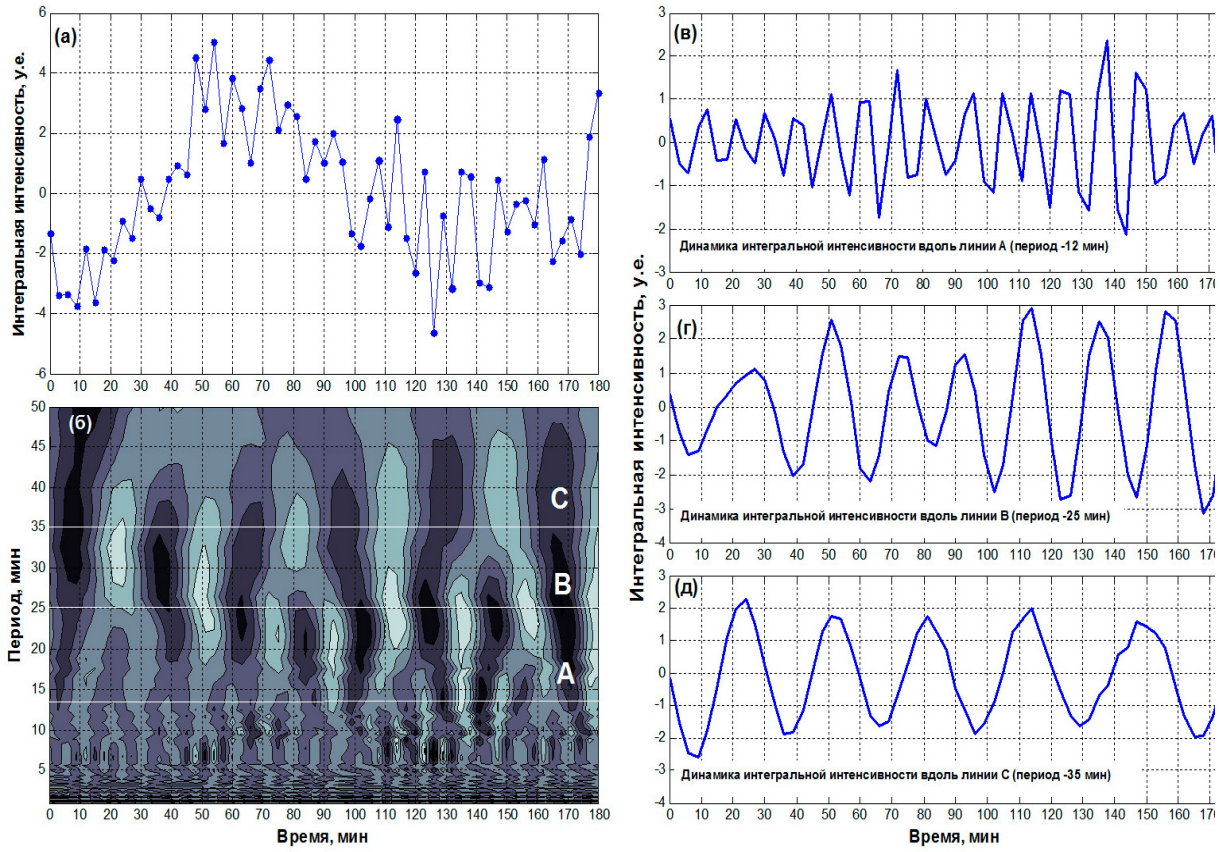


*Рис. 1. Анализ динамики, интегральная интенсивность ИК-спектра поглощения воды (полоса 5180 см$^{-1}$). **(а)** – исходный сигнал, **(б)** – вейвлет-преобразование исходного сигнала, **(в)** – гармоническая составляющая исходного сигнала с периодом ~12 мин. (вдоль линии А рис. (б)), **(г)** - гармоническая составляющая исходного сигнала с периодом ~25 мин. (вдоль линии В рис. (б)), **(д)** - гармоническая составляющая исходного сигнала с периодом ~35 мин. (вдоль линии А рис (б))*

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в динамике изменений интенсивности поглощения/испускания наблюдаются хорошо воспроизводимые периоды, не зависимо от используемого метода исследования (рис. 1). Значение этих периодов составляет 2-5 мин, 6-10 мин., 12-18 мин., 20-40 мин., 45-60 минут. Иными словами в структурной динамике наблюдается упорядоченность структурных переходов, определяющая характер межмолекулярного взаимодействия в воде. Полученные нами результаты хорошо совпадают с результатами других работ [2, 3] по исследованию физико-химических свойств воды.

Интерпретация наблюдаемых сверхмедленных колебаний измеряемых величин в воде носит фундаментальный характер, поскольку связана с анализом динамики межмолекулярных взаимодействий и может пролить свет на многие биологически важные процессы.

Динамика интенсивности поглощения/испускания зондирующего излучения в воде зависит от структуры уровней переходов электронной подсистемы, которая определяется набором степеней свободы молекул, выражаемых через компоненты энергии молекулы H_2O:

$$E_{мол} = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E_{эл.к.} + E_{эл.в.} + E_{кол.в.} + E_{транс} \qquad (1)$$

Все эти компоненты определяют расщепление основного электронного уровня, который представляет собой широкий набор подуровней, количество которых и расстояние между которыми определяется энергиями взаимодействия, содержащихся в выражении (1). Структура расщепления электронного уровня определяется внутримолекулярными колебаниями, электронно-ядерными взаимодействиями, спин-орбитальными взаимодействием и др. Важным фактором, определяющим тонкую и сверхтонкую структуру электронного уровня являются трансляционные смещения молекул, дающие эффекты стоксова и антистоксова смещения частоты в рассеяние на фононах и ровибронные расщепления на вращательном движении молекул.

Известно, что колебания интенсивности бриллюеновского рассеяния (рассеяния на фононах) в области высоких частот флуктуаций могут иметь разный уровень хаотичности: от полного хаоса до квазипериодичности. Условием возникновения периодичности является соответствующий уровень когерентности состояний рассеивателей в среде. В квантовых системах когерентность состояния связана с упорядоченной структурой энергетических уровней составляющих ее частиц и наблюдение упорядоченного сигнала определяется соотношением когерентности системы и разницы энергий уровней перехода (расстоянием между основным и возбужденным уровнем). Упорядоченный сигнал будет существовать, если эта разница не выходит за пределы, определяемые уровнем когерентности.

В своей работе нами обнаружено, что ряд факторов существенно влияют на степень когерентности сверхмедленных колебаний в воде, вызывая хаотизации молекулярной динамики. Так кипячение или дистилляция приводили воду в максимально хаотическое состояние и в течение первых 10-20 часов после этого никаких сверхмедленных колебаний не наблюдается. Из этого следует, что в воде в течение какого-то времени после хаотизации идет процесс упорядочивания степеней свободы молекул воды. Механизм этого процесса можно представить следующим образом.

Динамические состояния ядерной подсистемы (колебательная динамика ядер) определяют параметры адиабатической потенциальной поверхности для электронов молекулы. Параметры разных молекул за счет различия ядерной динамики в исходный момент времени будут различными. Но при этом взаимодействие внутри электронной подсистемы в пределах всей среды, за счет гораздо меньших (на 3 порядка)

характерных времен по сравнению с ядерными временами, будет создавать условия установления равновесия в электронной подсистеме среды через электронные межмолекулярные взаимодействия. Следствием таких процессов в электронной подсистеме молекулы будет происходить смещение электронов из потенциального минимума адиабатической поверхности каждой молекулы (на величину энергии взаимодействия внутри электронной подсистемы). А следствием такого смещения электронов будут возникать условия для изменения динамической конфигурации ядерной подсистемы. Далее этот процесс взаимного подстраивания электронной и ядерной подсистемы в пределах всей среды будет продолжаться до достижения некоторого оптимума со взаимно скоррелированной динамикой, снижающей уровень взаимного возмущения.

Полученные в ходе проведения экспериментов результаты позволили увидеть, что различные возмущения приводят к нарушению установившейся динамики межмолекулярных взаимодействий в воде и изменению регистрируемого сигнала. Одним из факторов, определяющим формирование в воде устойчивых колебательных процессов, является влияние внешнего электромагнитного поля на межмолекулярные взаимодействия молекул воды. Так в частности, наличие в составе воды молекул с магнитными моментами (*орто*-молекулы) может быть причиной изменения параметров колебаний при действии магнитного поля.

Выявленные в ходе выполнения данной работы периоды колебаний в воде неплохо совпадают с периодами характерными для живой природы [5-7].

Обнаруженные колебательные процессы в воде могут «пролить свет» на понимание механизма биоритмов. Общепринятой теории функционирования «биологических часов» не существует. Обсуждаются три основных молекулярно-биохимических гипотезы: 1) автоколебания биохимических процессов, 2) генетическая регуляция и 3) автоколебания мембранной проницаемости.

Полученные результаты позволили сделать предположение, что в основе биоритмов может лежать как периодичность физико-химических процессов, определяемая колебательной природой межмолекулярных взаимодействий в воде, так и изменениями проницаемости клеточных мембран за счет изменения соотношения *орто*-/*пара*-молекул, приводящее к изменению физических свойств внутриклеточной воды.

Литература

1. Самойлов О.Я./ Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М. АН СССР, 1957.
2. Черников Ф.Р./ Биофизика, 1986, т.31, №4, с.596.
3. Gudkov S.V., Bruskov V.I. et al / J. Chem. Phys. B 2011, 115, 7693–7698.
4. Pershin S. M./ Laser Physics, 2006, 16, 114-119.
5. Шноль С.Э. и др. / Биофизика, 1983, т.28, №1, с.153.
6. D.J.Morré et al / Inorganic Biochemistry, 2008, v.102, p.260.
7. Зенченко Т.А., Мерзлый А.М., Дроздов А.В., Вечерухин Н.М./ 8 Зимняя молодежная школа-конференция "Магнитный резонанс и его применение Spinus-2011", Санкт-Петербург, 2011, стр.149.

Некоторые аспекты ЯМР-диффузометрии

Иевлев А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: alexandr_ievlev@nmr.phys.spbu.ru

Методы импульсного ЯМР считаются одними из самых информативных при неразрушающем анализе строения и физико-химических свойств вещества. Они одинаково хорошо подходят, как для твёрдых тел, так и для жидкостей. Очень важно научиться извлекать информацию о внутренней структуре образцов и о динамике молекул. Такую информацию можно непосредственно получить из эксперимента, воспользовавшись ЯМР-методиками определения коэффициентов диффузии и самодиффузии отдельных молекул, а так же их агрегатов.

В данной лекции будет проиллюстрированы возможности импульсных методов ядерного магнитного резонанса, для исследования такой интересной характеристики вещества, как коэффициент диффузии, который связан с длиной диффузионного пробега и эффективным гидродинамическим радиусом молекул. Зная, например, зависимость коэффициента диффузии в образце от температуры, можно получить значение энергии активации движения данного сорта молекул или же их структурных групп. Слушатели познакомятся с основными методиками измерения коэффициентов диффузии методом ЯМР, которые основаны на регистрации сигнала спинового эха. Будут приведены примеры исследования различных жидких систем с помощью указанного метода.

План лекции:

1. Явление спинового эха.
2. Зависимость амплитуды спинового эха от времён ЯМР-релаксации и коэффициентов диффузии ядер.
3. Применение импульсных градиентов магнитного поля для измерения медленной диффузии.
4. Примеры исследований.

Многообразие изменений головного мозга у ВИЧ-инфицированных в магнитно-резонансном изображении

Камышанская И. Г., Черемисин В. М., Тюнянина Ю. Н.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет,
Мариинская больница, Санкт-Петербург, пр. Литейный д. 56
E-mail: irinaka@mail.ru

Введение

За период с 2008 по 2012 год в кабинете МРТ Мариинской больницы было обследовано несколько тысяч ВИЧ-инфецированных пациентов на предмет диагностики заболеваний головного мозга. Магнитно-резонансная томография в сравнении с другими лучевыми методами наиболее диагностически эффективна в виду получения хороших анатомических томограмм с высокой контрастностью мягких тканей. СПИД/ВИЧ – инфекционное антропонозное заболевание с гемоперкутанным механизмом заражения, вызываемое лимфотропными ретровирусами, которые поражают тимусзависимое звено иммунной системы. Организм ВИЧ-пациента высоко предрасположен к вторичным инфекциям, злокачественным опухолям и к аутоиммунным процессам. ВИЧ поражает клетки, оболочка которых имеет особый участок – рецептор CD-4 (Т4-лимфоциты, макрофаги, моноциты, эпителиоциты, глиальные элементы нервной ткани, эпителий тимуса). Основной мишенью вируса является Т-лимфоциты-хелперы. Прикрепляясь к ним, вирус проникает внутрь клетки. Вирусная РНК под влиянием транскриптазы трансформируется в ДНК, которая внедряется в геном клетки. С участием фермента протеазы происходит репликация вируса, гибель клетки, а новые вирусы оказываются в крови и поражают новые клетки-мишени. Однако размножения не происходит, и вирус преобладает в латентном состоянии на стадии провируса, пока не начинается иммунологическая стимуляция Т-лимфоцитов: острые и хронические инфекции, иммуносупрессия химиопрепаратам, интоксикация наркотиками, алкоголем. Тогда вирус стремительно размножается в заражённых клетках, вызывая их гибель.

Цель

Дать сообщения – дать информацию о возможностях МРТ в визуализации различных заболеваний головного мозга у пациентов с иммунодепрессией.

Материалы и методы

Обследовано более 2000 пациентов с ВИЧ-инфекцией, направленных в Мариинскую больницу из лечебно-профилактических учреждений города на МРТ-обследование головного мозга. Чаще всего это были пациенты «Центра СПИД» и инфекционной больницы Боткина. Женщины составляли 71,5%, мужчины - 28,5%, в возрасте от 21 до 60 лет, в среднем до 30 лет. ВИЧ-инфецированными они были в течение 5-8 лет. Обследуемые отмечали у себя потерю массы тела, сильные головные боли, головокружение, нарушение чувствительности в верхних и нижних конечностях, нарушение зрения, походки, грибковые поражения слизистых оболочек, нередко потери сознания. Исследование выполняли на магнитно-резонансном томографе «MAGNETOM AVANTO» фирмы SIEMENS, Германия, напряжённостью магнитного поля 1,5Тесла с использованием матричной катушки для исследования головного мозга. Методика включала в себя стандартный протокол МР-исследования головного мозга в 3-х проекциях, взвешенных по Т1, Т2. Получали градиентное, диффузно-взвешенное (ДВИ), FLAIR изображения. Чаще всего проводили и внутривенное

контрастное усиление с одним из парамагнетиков: омнискан, оптимарк, магневистм в количестве 15,0мл. Время исследования в среднем составляло 25-30 минут.

Результаты

На фоне ВИЧ-энцефалопатии почти у всех обследуемых с помощью МРТ было выявлено одно из ниже перечисленных заболевания: токсоплазмоз, криптококкоз либо другие грибковые заболевания, чаще герпетический энцефалит из многообразия вирусных поражений, туберкулёзный менингит, нейросифилис, лимфома, прогрессирующая мультифокальная лейкоэнцефалопатия. Из-за поражения сосудов головного мозга (васкулитов) неоднократно находили по МР-изображениям признаки острого или хронического нарушения мозгового кровообращения, дистрофические атрофические изменения головного мозга, заместительную гидроцефалию.

Анализ изображений показал высокую чувствительность и малую специфичность МРТ в диагностике заболеваний головного мозга. Столкнулись с трудностью дифференциальной диагностики различного рода очаговых поражений, таких как токсоплазмоз и метастатическое поражение. Для токсоплазмоза был характерен по данным МРТ положительный ответ очагов на проводимую специфическую терапию, в то время как метастазы злокачественных опухолей в динамике только прогрессировали. Лимфомы чаще всего локализовались в мозолистом теле, имели гомогенную структуру, хорошо контрастировались парамагнетиками, давали повышенный МР-сигнал на ДВИ, а главное, быстро регрессировали при гормонотерапии.

По результатам МР-картины и на основании анализа клинико-лабораторных, инструментальных исследований чаще всего удавалось достаточно точно выявить уровень и объём поражения вещества головного мозга, фазу активности процесса по признакам нарушения гематоцефалического барьера. Это имело важное значение для выбора последующего лечения и прогноза течения заболевания.

Выводы

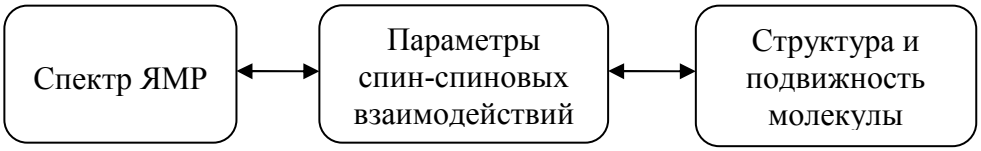
1. У 90% ВИЧ-инфицированных имеется поражение головного мозга.
2. Очаговая неврологическая симптоматика становится очевидной в терминальной стадии заболевания.
3. Клинические проявления поражения головного мозга больше зависят от локализации изменений, чем от этиологии.
4. Изменения головного мозга у ВИЧ-инфицированных могут быть обусловлены оппуртонистической инфекцией, а также непосредственным воздействием вируса.
5. Лучевая семиотика нейроинфекций неспецифична и чаще не эффективна на ранних этапах развития ВИЧ.
6. Точная диагностика заболеваний у ВИЧ-пациентов возможна при комплексном анализе клинико-лабораторных и лучевых исследований.

Многомасштабное моделирование молекул жидкостей и жидких кристаллов для интерпретации спектров ЯМР

Комолкин А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: komolkin@nmr.phys.spbu.ru
http://nmr.phys.spbu.ru/~komolkin

Интерпретация спектров ЯМР веществ с богатой внутримолекулярной (конформационной) подвижностью затруднена из-за того, что все параметры спин-спинового взаимодействия, которые определяют вид спектра ЯМР, являются усреднёнными величинами. Усреднение происходит по независимым типам движения – трансляционному и вращательному движениям молекулы как целого, конформационным движениям. Последний тип молекулярной подвижности является важным в многоатомных молекулах и затрудняет интерпретацию спектров. В целом проблема выглядит так:



Современные методы спектроскопии позволяют определять параметры спин-спиновых взаимодействий, но это усреднённые параметры. В лекции будут рассмотрены методы, которые позволяют связать параметры спин-спиновых взаимодействий с пространственной структурой молекул, в которых присутствуют конформационные движения. Основной метод – моделирование молекулярной динамики, который даёт возможность исследовать конформационную структуру молекул, точнее, модельных молекул. На основе такого моделирования может быть выполнено квантово-химическое вычисление параметров исследуемых молекул.

Резонансные методы в исследовании мультиферроиков

Семенов В. Г.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
E-mail: val_sem@mail.ru

Первая часть доклада является вводной и будет посвящена рассмотрению особенностей строения и физических свойств нового класса перспективных материалов – мультиферроиков. Там же будут рассмотрены методы синтеза таких материалов и основные методы их диагностики.

Во второй части доклада будут даны физические основы такого важного метода исследования мультиферроиков как спектроскопия ядерного гамма-резонанса (Мессбауэровская спектроскопия). Получаемые с помощью этого метода результаты будут сравниваться с результатами получаемыми методом ядерного магнитного резонанса.

В заключительной части доклада будут приведены новые экспериментальные результаты по исследованию особенностей строения в широком диапазоне концентраций элементов, входящих в состав синтезируемого материала.

Этот Прекрасный Резонанс
Сущность явления и его приложения в естествознании

Сухаржевский С. М.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: stas@nmr.phys.spbu.ru

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – избирательное поглощение электромагнитной энергии в диапазоне радиочастот веществами, помещенными в поляризующее магнитное поле, и обусловленное квантовыми переходами между магнитными подуровнями парамагнитных систем.

Хорошо известно, что парамагнитными свойствами обладают вещества содержащие частицы (атомы, молекулы, ионы, электронные дефекты и др.), которые обладают собственным магнитным моментом, хаотически ориентированным в отсутствии внешнего магнитного поля. Поэтому электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) можно регистрировать в первую очередь на:

а) атомах и молекулах, имеющих нечетное число электронов – *H, N,* NO_2 и т.д.;
б) *d*-и *f*- ионах в различных валентных состояниях;
в) электронных и дырочных дефектах в кристаллических структурах;
г) свободных радикалах - CH_3, SO_4^{-3}, SO_4^-, O^- и др.;
д) молекулах с четным числом электронов, парамагнетизм которых обусловлен распределением электронов по молекулярным орбиталям – O_2 ; и
е) других электронных системах более сложного строения – наноструктурах и др.

В лекции на феноменологическом уровне рассматривается физическая сущность явления ЭПР.

К настоящему времени, ЭПР наблюдался практически на всех элементах таблицы химических свойств Д. И. Менделеева, а количество идентифицированных электронных и дырочных центров в различных соединениях насчитывает тысячи. Трудно назвать отрасль естествознания, в которой не используется информация, получаемая данным методом. За ним укоренилось понятие, что параметры спектров ЭПР несут однозначную информацию как о самом парамагнитном центре, так и о матрице, в которой он локализован. Это близко к истине, но только следует понимать, что однозначность наступает очень часто только после сложных экспериментов или квантово-механических расчетов. Явление ЭПР квантовое, что затрудняет как его понимание, так и широкое применение в различных научных исследованиях.

В первой части лекции, на примере атома водорода, дается представление о природе парамагнетизма у микрочастиц, вводится понятие спин-гамильтониана, описывающего поведение магнитных моментов в поляризующем магнитном поле с индукцией B^0. Он учитывает сверхтонкое взаимодействие неспаренных электронов с собственным ядром и ядрами ближайших ионов – лигандов, спин-орбитальное взаимодействие электронов и их взаимодействие с кристаллическим полем вмещающей матрицы. С помощью спин-гамильтониана выводятся уравнения Брейта-Раби, по которым проводится анализ поведения магнитных подуровней атома водорода во внешнем магнитном поле, рассматриваются особенности наблюдения ЭПР при

различных условиях - ЭПР в слабых магнитных полях и ЭПР в сильных магнитных полях.

Далее излагаются основные моменты интерпретации положения линий в спектре, их количество, амплитуда и интенсивность, ширина, и форма при стандартной методике записи спектров ЭПР в режиме дифференциального прохождения (CW - режим). Рассматривается изменение параметров линии при наличии анизотропии. ЭПР характеризуются наличием значительного количества расщеплений, обусловленных участием неспаренных электронов в разнообразных взаимодействиях, которые приводят к различению в них тонкой структуры (ТС), сверхтонкой структуры (СТС) и суперсверхтонкой структуры (ССТС). На конкретных примерах объясняются причины их появления, характерные признаки и способы интерпретации.

В заключении данной части рассматривается устройство стандартного спектрометра ЭПР, обсуждаются методические вопросы экспериментального наблюдения спектров ЭПР при различных условиях.

Во второй части лекции рассматриваются разнообразные примеры применения метода ЭПР для решения различных задач в физике, химии, геологии биологии, медицине, экологии и др.

Во время изложения материала предполагается акцентировать внимание слушателей на проблемах интерпретации спектров ЭПР парамагнитных центров в кристаллах. Принимая во внимание свойства гомоморфизма кристаллографических групп симметрии с группой трехмерных вращений оператора полного момента количества движения J атома и принцип Кюри-Неймана будет дана классификация ПЦ в кристаллах. Кроме этого будет показано, как локальная симметрия кристаллографических позиций и ориентация их осей локальной симметрии относительно базисных осей кристалла влияют на спектр ЭПР парамагнитного центра и позволяют идентифицировать характер вхождения этих ПЦ в решетку кристалла. Для этого, на основе кристаллографической симметрии, будут кратко даны принципы отнесения ПЦ к определенной позиции в кристаллической решетке и показана связь поведения линий в спектре при угловых измерениях с локальной симметрией этой позиции.

Все приложения метода ЭПР будут демонстрироваться на конкретных примерах.

Литература

1. Абрагам А., Блини Б.. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, М., т 1, т 2, 1972
2. Альтшулер С.А., Козырев Б.М.. Электронный парамагнитный резонанс соединений промежуточных групп. М., 1972
3. Вертц Дж., Болтон Дж.. Теория и практические применения метода ЭПР. М., 1975
4. Гончаров Г.Н., Зорина М.Л., Сухаржевский С.М. Спектроскопические методы в геохимии. Л., 1982
5. Квантовая радиофизика. Под. ред. В.И. Чижика. СП., 2000

Построение корреляций между ЯМР параметрами и геометрией водородного мостика

Толстой П. М.[1], *Лимбах Х.-Х.*[2], *Голубев Н. С.*[1], *Денисов Г. С.*[1], *Шендерович И. Г.*[2], *Смирнов С. Н.*[1], *Кеппе Б.*[2], *Гуо Дж.*[2], *Пылаева С. А.*[1], *Тупикина Е. Ю.*[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
[2]*Свободный Университет Берлина*
14195 Berlin (Germany), Takustr. 3
E-mail: peter.tolstoy@spbu.ru
http://cmr.spbu.ru

Введение

В этой обзорной лекции представлен подход, развиваемый авторами на протяжении нескольких лет с целью получения корреляционных зависимостей, связывающих геометрию водородной связи (ВС) с ЯМР-параметрами комплексов. Иными словами, лекция посвящена решению «обратной задачи спектроскопии» – определению характеристик вещества, не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами, по свойствам его спектров, на примере комплексов с ВС.

Основная идея построения корреляций

Для построения большинства корреляций допускается ряд упрощений. Во-первых, под геометрией водородной связи A··H··B имеется в виду взаимное расположение трех точечных атомов (A, H и B), непосредственно образующих ВС, т.е. для описание структуры в принципе достаточно трех геометрических параметров. Во-вторых, для многих задач можно ограничиться только расстояниями $r_1 \equiv r$(A...H) и $r_2 \equiv r$(H...B). В-третьих, данные по рассеянию нейтронов показывают, что эти два расстояния зависят друг от друга [1]. На рис. 1 изображен пример такой зависимости для ВС типа OHO (используются линейные комбинации расстояний r_1 и r_2, обозначенные как q_1 и q_2) [2].

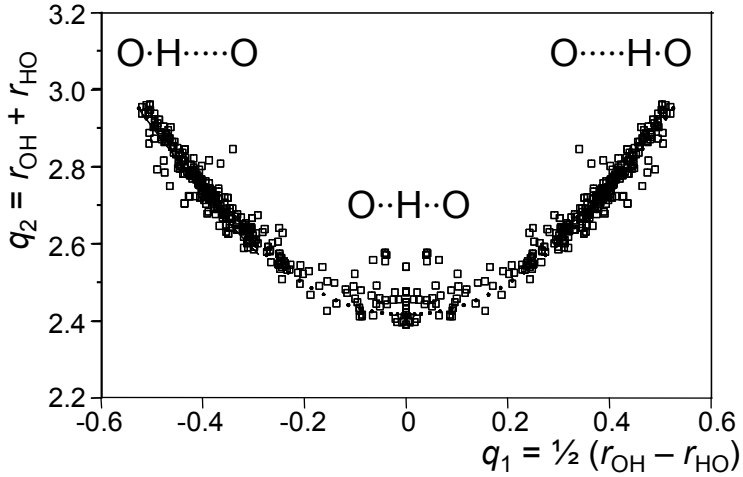


Рис. 1. Пример зависимости r_1 и r_2 для комплексов с ВС типа OHO [2]

Таким образом по расстоянию r_1 можно восстановить r_2 и наоборот, т.е. задача сводится к одномерной, что позволяет использовать для построения корреляций такие величины как хим. сдвиги A, B и ближайщих к ним ядер, H/D изотопные эффекты на хим. сдвигах, а также константы спин-спинового взаимодействия (КССВ).

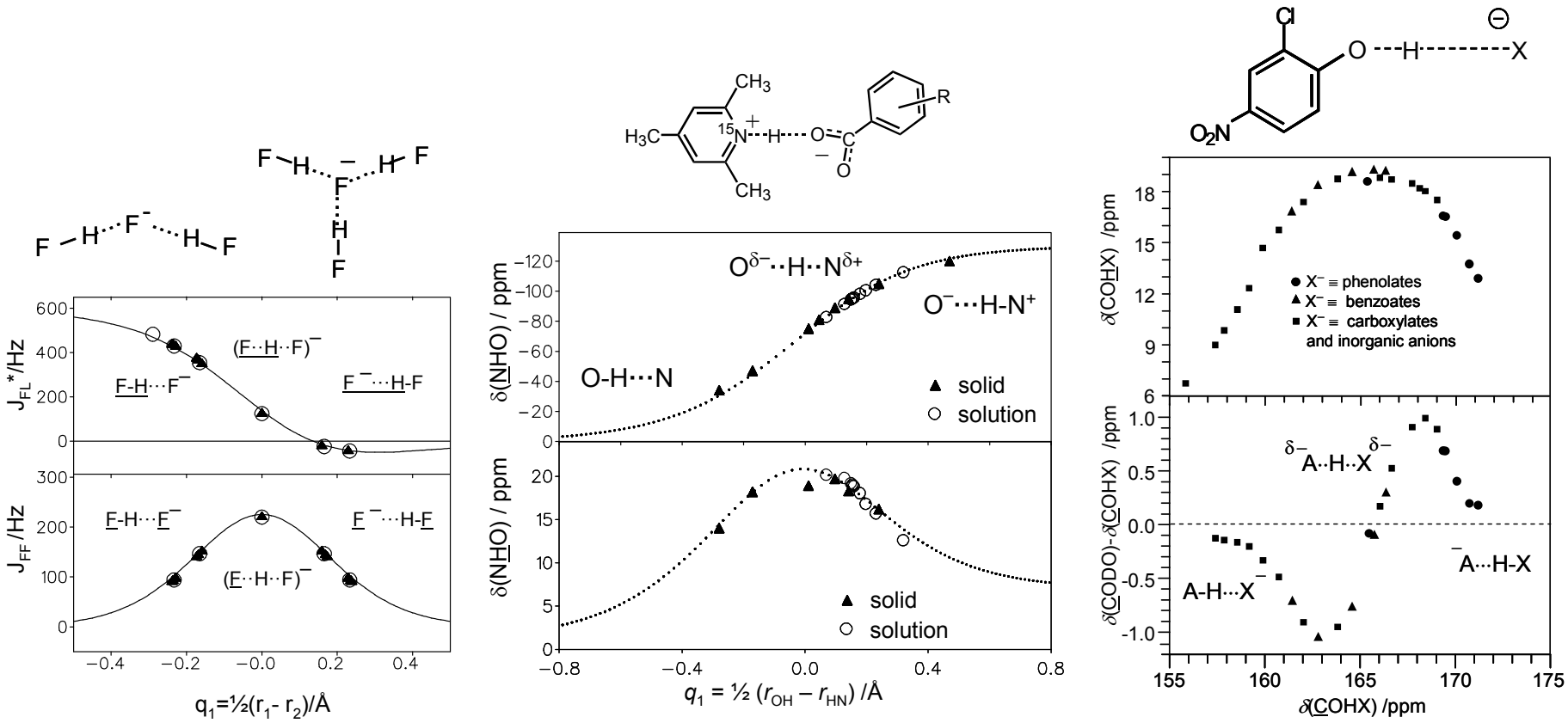


Рис. 2. Примеры корреляционных зависимостей между ЯМР параметрами и геометрией водородного мостика [3, 4, 5]

Типы рассматриваемых комплексов

В работе нами рассматриваются следующие основные классы комплексов:

А) Гомосопряженные анионы плавиковой кислоты (рис. 2, слева), по данным работ [3]. Для этих систем характерны большие величины КССВ через водородную связь, $^{2}J_{FF}$, и сильная кооперативность водородных связей.

Б) Комплексы карбоновых кислот с азотистыми основаниями (рис. 2, в центре), по данным работ [4]. Структура таких комплексов очень чувствительна к окружению, а химический сдвиг атома азота в гетероцикле сильно зависит от растояния *r*(N...H).

В) Анионные комплексы с участием нитрофенолов с водородной связью типа ОНО (рис. 2, справа), по данным работ [5]. Т.к. в подобных системах в водородном мостике есть только одно магнитно-активное ядро, то часто приходится прибегать к дополнительным спектральным параметрам, таким как химические сдвиги соседних атомов углерода, и к данным оптической спектроскопии (ИК, УФ).

Частично затрагиваются и возможные отклонения от точечного приближения, требующие анализа распределения вероятности обнаружить комплекс в той или иной конфигурации, что особенно актуально для водородно-связанных комплексов в апротонных полярных растворителях, где взаимодействие между растворителем и растворенным веществом может приводить к сосуществованию широкого набора «сольватомеров».

Литература

1. (a) Steiner T., Saenger W., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 7123-7126. (b) Steiner T., Saenger W., Acta Cryst. B 1994, B50, 348-357. (c) Steiner T., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995, 1331-1332
2. Limbach H.-H., Tolstoy P.M., Perez-Hernandez N., Guo J., Shenderovich I.G., Denisov G.S., Israel J. Chem., 2009, 49, 199-216.
3. (a) Golubev N.S., Melikova S.M., Shchepkin D.N., Shenderovich I.G., Tolstoy P.M., Denisov G.S., Z. Phys. Chem., 2003, 217, 1549-1563. (b) Shenderovich I.G., Limbach H.-H., Smirnov S.N., Tolstoy P.M., Denisov G.S., Golubev N.S., Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 5488-5497.
4. (a) Tolstoy P.M., Smirnov S.N., Shenderovich I.G., Golubev N.S., Denisov G.S., Limbach H.-H., J. Mol. Struct., 2004, 700, 19-27. (b) Tolstoy P.M., Guo J., Koeppe B., Golubev N.S., Denisov G.S., Smirnov S.N., Limbach H.-H., J. Phys. Chem. A 2010, 114, 10775-10782.
5. (a) Koeppe B., Tolstoy P.M., Limbach H.-H., J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 7897-7908. (b) Guo J., Koeppe B., Tolstoy P.M., PCCP, 2011, 13, 2335-2341.

Применение методов квантовой химии в описании химических реакций, протекающих с изменением спиновых состояний системы

Тулуб А. В.

Химический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

В лекции будут обсуждены различные методы квантовой химии, используемых для расчета химических реакций. Предполагается рассмотреть конкретные структуры железо-порфириновых и железо-кремниевых соединений, химические реакции, сопровождающихся изменением спиновых состояний системы.

Физика МРТ

Фролов В. В.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет,
С.-Петербург, ул.Ульяновская, 3.
E-mail: vfrolovv@bk.ru

Введение

Ядерный магнитный резонанс, давно занявший заслуженное место среди методов исследования микроскопической структуры вещества в конце прошлого – начале нового веков вышел на новые позиции как способ, позволяющий «рассмотреть» внутреннюю макроскопическую структуру вещества [1]. Последнее применение стало возможным благодаря разработке методов *локализации информации*, содержащейся в сигналах магнитного резонанса, принимаемых от исследуемого объекта. Наглядное представление этой информации называют *магнитнорезонансными изображениями*, а соответствующий раздел в учении о магнитном резонансе получил название «*магнитнорезонансная томография* (МРТ)». Широкое распространение магнитнорезонансных изображений в диагностической медицине ([2]) обусловлено двумя аспектами, отличающими этот вид визуализации от других: отсутствие какого-либо луча и большое число параметров, как микроскопических, так и макроскопических, характеризующих объект и определяющих интенсивность и форму сигнала магнитного резонанса и, следовательно, вид магнитнорезонансной томограммы. Первый аспект привел к появлению большого числа способов восстановления (*реконструкции*) наглядного изображения по сигналам импульсного магнитного резонанса, а второй – к разнообразным методам целенаправленного получения необходимой для медицинской диагностики информации из данных эксперимента по импульсному ЯМР. Оказалось, что специфическая для ЯМР, а, следовательно, и для МРТ чувствительность к концентрации определенного изотопа, к малым локальным изменениям структуры и динамики молекулярного окружения и межмолекулярных взаимодействий, к скорости направленного и хаотического движения (самодиффузии) среды может быть эффективно использована для дифференциации тканей живого организма, в том числе нормальных и патологически измененных тканей. Практически, для медицинской диагностики используется ЯМР подвижных протонов, в основном это ядра водорода в молекулах воды, содержащейся в живых организмах в большом количестве. Вода в организме, в основном, находится не в свободном, а в связанном состоянии, при этом разные ткани характеризуются разной степенью связанности, что и проявляется на различиях в динамике молекул воды и их взаимодействий с биомолекулами.

Популярность МРТ как метода медицинской диагностики обусловлена рядом особенностей, отличающих ее от других томографических методов:

1) Избирательность по отношению к сорту ядер (отображение концентрации определенного изотопа, или, что эквивалентно, определенного химического элемента); наиболее распространена томография по протонам.

2) Чувствительность к малым локальным изменениям структуры и динамики молекулярного окружения и межмолекулярных взаимодействий;

3) Возможность отображения пространственного распределения скорости и направления самодиффузии;

4) Возможность отображения пространственного распределения отдельных химических компонент объекта.

5) Чувствительность к скорости и характеру макроскопического движения среды.

6) Самое слабое воздействие физическими факторами в ходе обследования по сравнению с другими томографическими методами.

Несмотря на то, что МРТ стал стандартным методом медицинской диагностики, интерес физиков к физическим принципам визуализации с помощью ЯМР не ослабевает: появляются новые конкретные реализации метода получения магнитнорезонансных изображений, отличающиеся либо повышенной информативностью, либо ускорением процедуры исследования, либо упрощением способов интерпретации изображений.

Тот факт, что круг применений магнитнорезонансных изображений вне медицинской диагностики [3] – в химических технологиях, разведочной геофизике, материаловедении, физиологии растений и животных, психологии и т.п. – несравненно более узок, обусловлен не какими-то принципиальными особенностями ЯМРТ, а чисто экономическими моментами. Возможно получение изображений не только на основе ядерного магнитного, но и с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). ЭПР-томография используется как лабораторный метод исследования (например, для получения информации о пространственном распределении свободных радикалов или других парамагнитных центров в изучаемом образце).

Принципы извлечения пространственной информации из сигналов ЯМР

Получение ядерных магнитнорезонансных изображений требует локализовать сигналы ЯМР, т.е. определить, от какого элемента объема исходит сигнал. С этой точки зрения МРТ представляет особый интерес для физиков, так как она в принципе отличается от всех остальных способов визуализации: она не является по своей сущности лучевым методом, и установление соответствия между сигналом ЯМР и положением в пространстве того элемента объекта, который его производит, должно основываться на свойствах сигналов ЯМР. Общим признаком всех методов локализации является то, что эксперимент выполняется в неоднородном магнитном поле со специально сформированным характером неоднородности. Так как в неоднородном поле разным точкам пространства соответствуют разные частоты резонанса, то пространство координат оказывается отображенным на пространство частот. Однако такое отображение из-за топологических свойств магнитного поля не является однозначным: одной и той же частоте соответствует не одна, а множество точек пространства, расположенных на некоторой поверхности. Указанную трудность преодолевают путем последовательного изменения характера неоднородности в ходе эксперимента. Получаемые при этом от объекта серии сигналов магнитного резонанса уже содержат информацию о пространственном распределении некоторого параметра, определяющего этот сигнал, но эта информация заключена в нем в неявном (*закодированном*) виде. Расшифровка сигнала (декодирование) производится путем математической обработки полученных данных. В зависимости от характера воздействий на спиновую систему в процессе кодирования и от способа обработки может быть получено пространственное распределение и его наглядное изображение (картирование или визуализация) различных параметров, от которых зависит ядерная намагниченность. Именно это лежит в основе возможности визуализации различных характеристик веществ, входящих в состав исследуемого объекта. [4]

Изменение контраста магнитнорезонансных изображений

В лекции описывается конструирование последовательностей радиочастотных и градиентных импульсов, позволяющих усилить контраст магнитнорезонансных

томограмм путем варьирования различных способов отображения зон объекта, характеризующихся разными временами спин-спиновой или спин-решеточной релаксации. Рассматривается получение изображений, взвешенных по этим параметрам, или же визуализирующих сами эти параметры. Разнообразные варианты импульсных последовательностей с включением инвертирующих («180-градусных») импульсов не только позволяют получить усиленный контраст по времени спин-решеточной релаксации, но и нивелировать контраст по всему изображению, за исключением области с определенными свойствами (например, патологически измененной) [5]. Импульсные последовательности на базе серии Карра – Перселла позволяют получить усиленный контраст по времени спин-спиновой релаксации. Еще один путь усиления контраста открывается при использовании переноса ядерной намагниченности от мало подвижных протонов биомолекул или связанных с ними молекул воды к протонам «свободной воды».

Использование биполярного градиента

Характерным для МРТ, оказавшимся весьма прогрессивным направлением является использование градиентного спинового эха, которое позволяет получать томограммы, отображающие распределение малых локальных неоднородностей магнитного поля, обусловленных неоднородностью магнитных свойств самого объекта. Впечатляющим применением этого метода является функциональная томография, основанная на разнице в магнитных восприимчивостях свежей и «отработанной» крови, отдавшей кислород. Поскольку активность органа всегда связана с усиленным притоком крови, появляется возможность визуализировать, например, активные в момент снятия томограммы участки головного мозга. Другим применением импульсных последовательностей с градиентным эхом является отображение макроскопического движения жидкости, известного в медицинских применениях под обобщающим названием магнитнорезонансная ангиография. Особый интерес с принципиальной и практической точек зрения представляют методы градиентного эха, отображающие пространственное распределение компонент тензора самодиффузии. Направления наибольшей скорости диффузии отображают ориентацию нервных проводящих каналов, что используется в неврологии. Аналогичные методы могут быть использованы в геофизике для определения путей перколяции в образцах горных пород, насыщенных водой [3].

Литература

1. Иванов В.А. Внутривидение (ЯМР-томография). Ленинград: Знание, 1989.-32 с.
2. Ринкк П.А. Магнитный резонанс в медицине. М.: ГЭОТАР-МЕД. 2003. 248 с.
3. Blümich B. NMR imaging of materials. Clarendon Press. Oxford. 2002. 529 p.
4. Фролов В.В., К.В. Тютюкин, В.Л. Паршина. Методы магнитнорезонансной томографии. Учебное пособие. СПб, Физический ф-т. 2007. 72 с.
5. Анисимов Н.В., Пирогов Ю.А., Л.В. Губский, В.В. Гладун. Управление контрастом и информационные технологии в магнитнорезонансной томографии. М.:Физический факультет МГУ, 2005. 142 с.

Селективная развязка дипольного взаимодействия со спином-1. Применение теории среднего гамильтониана

Харьков Б. Б.[1,2]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
[2]*KTH Royal Institute of Technology, Sweden,*
SE-100 44, Stockholm, Teknikringen 30,
E-mail: kharkov@kth.se

Введение

Диполь-дипольные взаимодействия характеризуются зависимостью от расстояния между взаимодействующими спинами и от ориентации тензора взаимодействия по отношению к внешнему магнитному полю. Вследствие этого, измерение констант дипольной связи является высокоинформативным подходом к исследованию структурных параметров и внутренней динамики органических молекул. Существующие методы ЯМР позволяют измерять константы дипольной связи в анизотропных образцах, таких как кристаллические порошки, жидкие кристаллы, биомембраны и т.д. [1]. В то время как величина дипольного взаимодействия может быть напрямую определена из расщеплений линий в спектре ЯМР, знак взаимодействия в большинстве случаев неизвестен. Неопределенность в знаках дипольных констант приводит к неоднозначности в установлении параметров молекулярной структуры.

В данной работе рассмотрена возможность определения *величины и знака* гетероядерных диполь-дипольных взаимодействий между спином-½ и спином-1 с помощью селективной одноквантовой развязки спина-1. Методом теории среднего гамильтониана получено выражение для эффективного гамильтониана дипольных взаимодействий при применении селективной развязки.

Теория среднего гамильтониана

Отличительной особенностью спектроскопии ЯМР является возможность в значительной степени влиять на межъядерные взаимодействия, воздействуя на спиновую систему внешним радиочастотным полем. Для того, чтобы было возможно применять теорию среднего гамильтониана для анализа эксперимента, внешнее воздействие должно удовлетворять следующим условиям [2]: (i) гамильтониан радиочастотного поля должен быть периодическим, $\hat{H}_{рч}(t) = \hat{H}_{рч}(t + \tau_C)$, (ii) спиновая система под действием только радиочастотного поля, без учета спиновых взаимодействий, возвращается в исходное состояние за полный период τ_C, (iii) взаимодействия с рч-полем значительно сильнее внутренних спиновых взаимодействий, $\left\|\hat{H}_{рч}\right\| >> \left\|\hat{H}_{вн}\right\|$. Кроме того, детектирование состояния спиновой системы должно проводиться через промежутки времени, кратные периоду рч гамильтониана. При выполнении данных условий оказывается возможным рассматривать эволюцию оператора плотности в системе отсчета, связанной с внешним воздействием, в которой $\hat{H}_{рч}$ обращается в ноль.

Результаты и обсуждение

При проведении расчетов полагалось, что $\omega_{SI} << \omega_1 << \omega_Q$, что справедливо для большинства практических случаев. Спектр ЯМР спина-1 представляет дублет с

расщеплением $2\omega_Q$ (рис. 2a). Возбуждение двухквановых переходов при облучении на центральной частоте дублета ω_{0I} [3] приводит к полной развязке спинов-1/2 (S) от спинов-1 (I), и, соответственно, к потере информации о дипольных взаимодействиях. В случае же когда частота облучения соответствует одной из частот одноквантовых переходов ядер I, дипольные триплеты в спектре спинов S развязываются частично, и форма спектра становится зависимой от отношения знаков констант квадрупольной и дипольной связи (рис. 2b).

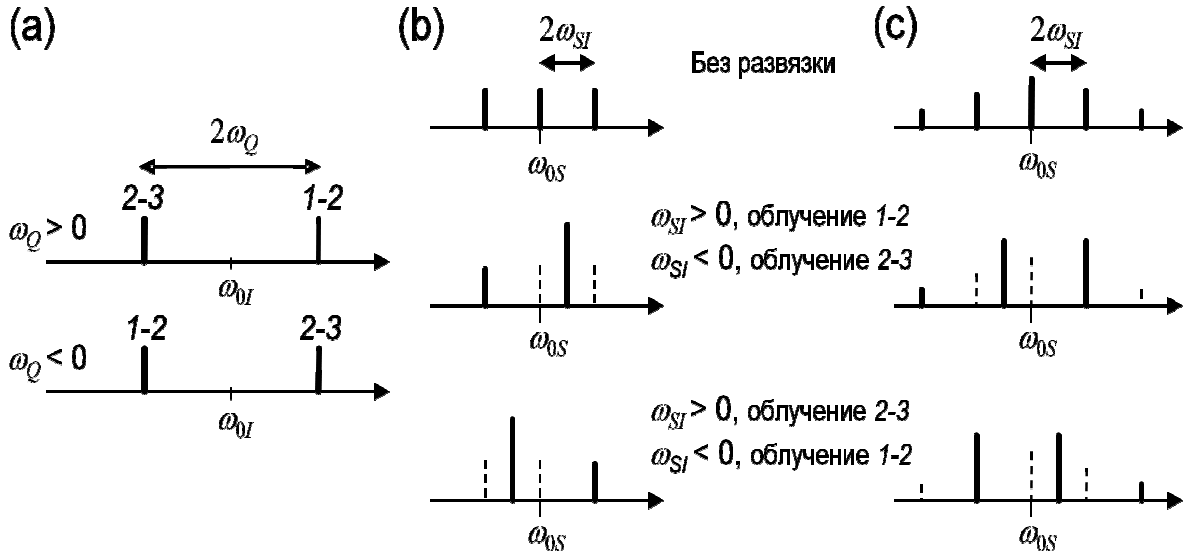


Рис. 1. Расчетные спектры ЯМР для спина-1(a) и спина-½ дипольно взаимодействующего со спином-1 в двухспиновой системе S-I (b) и трехспиновой системе $S\text{-}I_2$ (c)

Описанный подход дает возможность определять отношение знаков взаимодействий и в более сложных системах. Схема расщепления линий в спектре спинов S системы $S\text{-}I_2$ представлена на рис. 2c.

Таким образом, метод селективной развязки позволяет определять знак дипольного взаимодействия относительно знака константы квадрупольной связи. Кроме того, оказывается возможным определять относительные знаки дипольных взаимодействий в случае, когда несколько неэквивалентных спинов-½ связаны с одним или несколькими спинами 1. Полученная информация в дальнейшем может применяться для установления деталей молекулярной геометрии и конформационной подвижности молекул [3, 4] .

Литература

1. S. V. Dvinskikh, D. Sandström, H. Zimmermann, and A. Maliniak, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **48**, 85 (2006).
2. M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, (Springer, Berlin, 1983).
3. B. B. Kharkov, V. I. Chizhik, and S. V. Dvinskikh, J. Magn. Reson. **223**, 73–79 (2012).
4. B. B. Kharkov, V. I. Chizhik, and S. V. Dvinskikh, J. Chem. Phys. Submitted (2012).

Лекция-беседа о явлении магнитного резонанса

Чижик В. И.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: chizhik@nmr.phys.spbu.ru
http://nmr.phys.spbu.ru/

Основные явления, относящиеся к понятию «магнитный резонанс» – ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), – представляют собой интересные физические явления, связанные с излучением или поглощением электро-магнитных волн радиодиапазона при взаимодействии магнитных или электрических мультиполей ядер и электронов со статическими, переменными и флуктуирующими полями. Эти явления лежат в основе современных мощных методов исследования вещества на микро-, нано- и макро-уровнях. Целью этой лекции-беседы (изложение будет зависеть от интересов аудитории) является дать представление о ЯМР, ЭПР и ЯКР тем, кто приехал на Школу с «нулевыми» (или почти «нулевыми») знаниями о физике этих явлений, и, одновременно, оттенить те черты этих явлений, которые могут быть неизвестными или «слишком привычными» для широкого круга специалистов. К таким вопросам, по-видимому, относятся:

1. Описание магнитного резонанса аппаратом классической и квантовой физики.
2. Магнитная релаксация – уникальное явление в спектроскопии.
3. Двойные резонансы. Перенос поляризации.
4. В Ленинграде (Санкт-Петербурге) сделаны важные шаги в развитии метода ЯМР, не получившие адекватного и своевременного признания у специалистов.
5. «Плюсы» и «минусы» качественного и количественного анализа с помощью ЯМР.
6. И так далее (или пропуская что-то)… Всё по согласованию со слушателями.

Коллективом кафедры квантовых магнитных явлений выпущен ряд учебных пособий (см., например, [1-3]) и учебно-методических пособий по отдельным вопросам магнитного резонанса (в 2007 году, см. сайт кафедры *http://nmr.phys.spbu.ru/*, на котором кроме публикаций имеется специализированный портал).

Литература

1. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. Под ред. В. И. Чижика. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009. 700 с.
2. В.И. Чижик. Ядерная магнитная релаксация. Учеб. пособие. 3-е изд. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. 388 с.
3. Практикум по магнитному резонансу. Учебное пособие. Под ред. В.И Чижика. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2003. 184 с.

Новые результаты в полевой магнитометрии

Чудин А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: andrei.chudin@nmr.phys.spbu.ru

Введение

В ходе лекции будут представлены некоторые новые результаты *магнитной разведки* (м. р.) [4]. Этот вид дистанционного исследования применяется для неразрушающего поиска и изучения скрытых, погребённых и невидимых глазу объектов, окружающей их почвы и других следов жизни людей. В м. р. нами применяются протонные магнитометры и магнитометры с оптической накачкой.

Магнитометр — прибор для измерения характеристик магнитного поля и магнитных свойств материалов. Для дополнительного изучения выявленных магнитных аномалий также применяются каппометры (приборы для измерения магнитной восприимчивости, к «каппа»).

Успешное применение магниторазведки обуславливается наличием достаточного контраста магнитных свойств исследуемых объектов и окружающей их среды. Часто м. р. является единственным методом, способным находить и картировать искомые объекты. Во многих западноевропейских странах дистанционные геофизические исследования признаны необходимой предварительной стадией археологического исследования, особенно при проведении разведок больших территорий, охранных работ в зоне будущего строительства или глубокой вспашки.

Принцип м. р. для поиска погребенных объектов заключается в измерении естественного магнитного поля Земли с определённым шагом. При таких условиях съемки начинает сказываться присутствие различного количества магнитных окислов железа в искомых объектах и окружающем грунте.

Работы велись во время полевых сезонов 2007-2012 гг. в ходе «Геоархеологической экспедиции» [1, 2, 3].

Литература

1. Магнитная съемка на археологических памятниках Тарханкута. Т. Н. Смекалова, А. В. Чудин, А. Е. Пасуманский. Материалы к археологической карте Крыма. Выпуск 3. – Симферополь.: Изд-во «Доля», 2010.
2. Дистанционные и геофизические исследования античных земельных наделов в северо-западном Крыму. Т. Н. Смекалова, А. В. Чудин. Материалы к археологической карте Крыма. Выпуск 6. Часть 2. – Симферополь.: Изд-во «Доля», 2012.
3. Магнитная съемка новых античных поселений и система сигнализации в северо-западном Крыму. Т. Н. Смекалова, А. В. Чудин, А. Е. Пасуманский, М. А. Котин. Материалы к археологической карте Крыма. Выпуск 6. Часть 2. – Симферополь.: Изд-во «Доля», 2012.
4. Магнитная разведка в археологии. 15 лет применения Оверхаузеровского градиентометра GSM-19WG. Т. Н. Смекалова, О. Восс, А. В. Мельников. – Симферополь.: Изд-во «Доля», 2010.

Применение неэмпирических методов расчета для интерпретации данных ядерного магнитного резонанса

Шеляпина М. Г.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широко применяются для исследования свойств самых разных объектов: жидкостей, твердых тел, жидких кристаллов, природных минералов, биологических объектов. Основная особенность этих методов – их локальность. Так, например, методом ЯМР можно исследовать ближайшее окружение выделенных ядер (на которых наблюдается резонанс), их электронные и магнитные свойства, фазовые переходы, подвижность как отдельных атомов, так и выделенных групп атомов. Однако для извлечения информации из данных ЯМР необходимо, заложив ту или иную модель, провести расчеты тех параметров, которые могут быть измерены экспериментально. На основании сравнение рассчитанных и измеренных параметров можно сделать вывод об адекватности выбранной модели.

В настоящее время широкое применение получили неэмпирические методы расчета, которые позволяют с высокой степенью точности рассчитывать электронную структуру молекул и кристаллов, которая, в свою очередь, определяет физико-химические свойства исследуемых объектов, что проявляется в спектрах ЯМР.

Цель данной лекции – показать возможности использования неэмпирических методов для интерпретации экспериментальных данных магнитного резонанса в различного вида объектах.

Устные доклады

Исследование процессов водного обмена в клетках дрожжей Saccharomyces cerevisiae методом ЯМР ИГМП

Авилова И. А.[1], *Васильев С. Г.*[1], *Волкова Л. Д.*[2], *Римарева Л. В.*[3]

[1]*Институт проблем химической физики РАН*
142432,Черноголовка, проспект академика Н. Н. Семенова, д.1
[2]*Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева*
127550, Москва, ул. Тимирязевская, д. 49
[3]*Государственное научное учреждение всероссийский научно-исследовательский институт пищевой биотехнологии РАСХН*
111033, Москва, ул. Самокатная, д.4-б
E-mail: irkaavka@gmail.com

Транспорт воды в клетках играет большую роль в регуляции физиологических процессов. Он обусловлен градиентом осмотического давления и процессами самодиффузии. Для измерения проницаемости воды в клетках был выбран метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП). Выбор метода обусловлен его высокой чувствительностью к молекулярным перемещениям и неразрушающим воздействием на клетку.

Были исследованы расы спиртовых дрожжей Y-3137 и Y-3327. Дрожжи выращивали на солодовом сусле с концентрацией сухих веществ 15% при температуре 35 ºС и 30 ºС, соответственно. Для измерений использовались образцы 1-х и 2-х суток выращивания.

Коэффициенты самодиффузии (КСД) были измерены методом ЯМР с ИГМП на ядрах ^{1}H на спектрометре Bruker AvanceIII – 400 с блоком импульсного градиента diff60, позволяющего получать градиенты с максимальной амплитудой до 30 Тл/м, при помощи последовательности «стимулированное эхо».

В случае изотропного броуновского движения амплитуда спинового эха описывается уравнением

$$A(g) = \exp\left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_S\right), \qquad (1)$$

где γ – гиромагнитное отношение, t_d– эффективное время диффузии, D_s – коэффициент самодиффузии, g и δ – величина и время градиентного импульса, соответственно.

На рис. 1 представлены диффузионные затухания амплитуды стимулированного эха при различных временах диффузии для образца Y-3137.

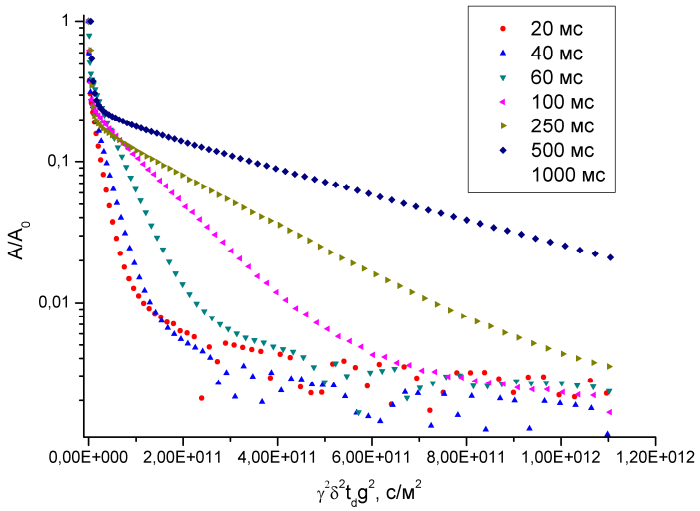


Рис. 1. Диффузионные затухания амплитуды стимулированного эха при различных временах диффузии. Y-3137

По значениям коэффициентов самодиффузии при различных временах диффузии, полученным путем разложения диффузионного затухания на составляющие, была проанализирована зависимость D_s от t_d. В результате анализа были выделены три типа воды в системе: свободная, межклеточная и внутриклеточная. Для свободной воды выполняется зависимость $D_s \sim t_d^{-1}$. В случае межклеточной и внутриклеточной воды данная зависимость не выполняется.

По полученным результатам были рассчитаны эффективные коэффициенты самодиффузии и построен график их зависимости от времени диффузии (рис. 2).

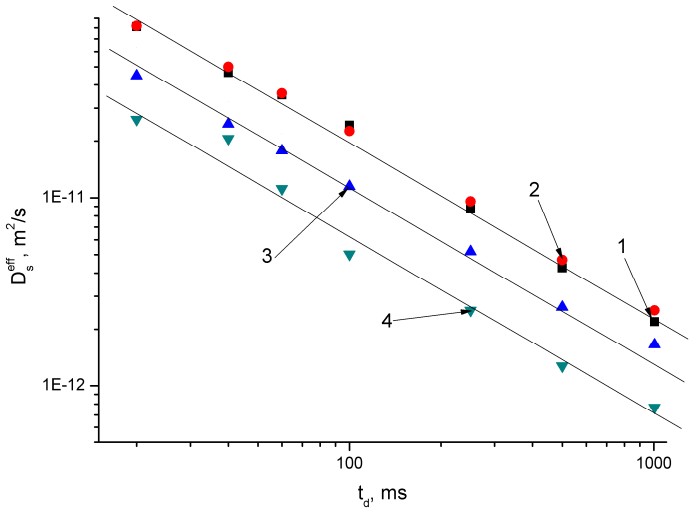


Рис. 2. Зависимость эффективных коэффициентов самодиффузии от времени диффузии, где 1,2 – эффективные КСД расы Y-3137 после 1-х и 2-х суток выращивания, соответственно; 3,4 – эффективные КСД расы Y-3327 после 1-х и 2-х суток выращивания, соответственно

На основании полученных зависимостей, были рассчитаны:

– размеры клеток дрожжей различных рас, исходя из соотношения

$$D_s^{eff}(t_d) = \frac{\langle a^2 \rangle}{6t_d}, \qquad (2)$$

– проницаемости клеточных стенок, исходя из уравнения

$$\frac{1}{D_p} = \frac{1}{D_0} + \frac{1}{P \cdot a}. \qquad (3)$$

Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Раса дрожжей	Время выращивания, сут	Размер a, мкм	Проницаемость $P*10^{-6}$, м/с
Y-3137	1	3,45	0,29
	2	3,45	0,609
Y-3327	1	2,55	0,185
	2	1,92	0,526

Исследование диффузии водорода в гидридах тройных сплавов переходных металлов Ti-V-Cr

Выводцева А. В., Шеляпина М. Г.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: annavyvod@gmail.com

Введение

Сплавы на основе переходных металлов, таких как Ti, V, Cr, как известно, все чаще рассматриваются в качестве материалов для хранения водорода. Несмотря на сравнительно небольшую сорбционную емкость (до 3.2 wt.%) эти сплавы удобны тем, что температура выхода водорода может варьироваться в широком температурном диапазоне путем изменения состава сплава [1]. Кроме того данные соединения демонстрируют высокую кинетику сорбции водорода.

Адсорбционные свойства гидридов, важные для практических приложений, зависят, в том числе, и от энергий активации диффузии водорода. Для определения подвижности водорода наиболее информативным является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В ранее проведенных исследованиях гидридов сплавов Ti-V-Cr была подробно изучена спин-решеточная релаксация протонов [2-4]. Было получено, что релаксация напрямую зависит от состава сплава, активационные процессы водорода начинаются раньше в соединениях с повышенным содержанием ванадия. Однако более прямым методом исследования подвижности водорода в решетке исследуемых сплавов является измерение коэффициента диффузии.

Целью представленной работы является изучение диффузии водорода в гидридах сплавов Ti-V-Cr различного состава.

Эксперимент

Все измерения коэффициента диффузии проводились методом ЯМР в поле со статическим градиентом с использованием трехимпульсной последовательности стимулированного эха [5]. При этом время эволюции (t) оставалось фиксированным, а время задержки (τ) варьировалось в интервале 20 мкс – 5 мс. Эксперимент проводился в температурном диапазоне от 294К до 433К в пяти образцах: $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$ – базовая композиция, $Ti_{0.33}V_{1.27}Cr_{1.4}H_{1.13}$ – соединение с высоким содержанием ванадия, $Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_{5.03}$ – гидрид, имеющий небольшое содержание водорода; а также в соединениях, содержащих катализатор Zr_7Ni_{10}: $Ti_{0.33}V_{1.27}Cr_{1.4}H_{1.13}$+4 at.%$Zr_7Ni_{10}$ и $Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_{5.03}$+4 at.%$Zr_7Ni_{10}$. Гидриды сплавов Zr-Ni имеют очень высокую подвижность водорода [6], поэтому было интересно оценить влияние такого катализатора на кинетику водорода в исследуемых системах.

Полученные результаты

Были получены температурные зависимости коэффициента диффузии водорода в гидридах различного состава. Одна из них представлена на рис. 1. На основе полученных данных были рассчитаны значения энергии активации. Результаты этих расчетов в сравнении со значениями, полученными из анализа спин-решеточной релаксации [2], представлены в таблице 1.

Полученные в этой работе результаты частично коррелируют с выводами, полученными из анализа спин-решеточной релаксации. Оба исследования показали, что добавка Zr_7Ni_{10} не оказала значительного влияния на величины энергий активации водорода в сплавах различного состава. Как видно из таблицы 1, самое низкое значение

энергии активации наблюдается в соединении с высоким содержанием ванадия. Однако значение энергии активации для $Ti_{0.33}V_{1.27}Cr_{1.4}H_{1.13}$, определенное в данной работе, почти в два раза выше значения, полученного из релаксационных измерений. Возможно, причина расхождения заключается в том, что для данного образца мы имеем дело с ограниченной диффузией. Проверка данного предположения будет выполнена в ближайшее время.

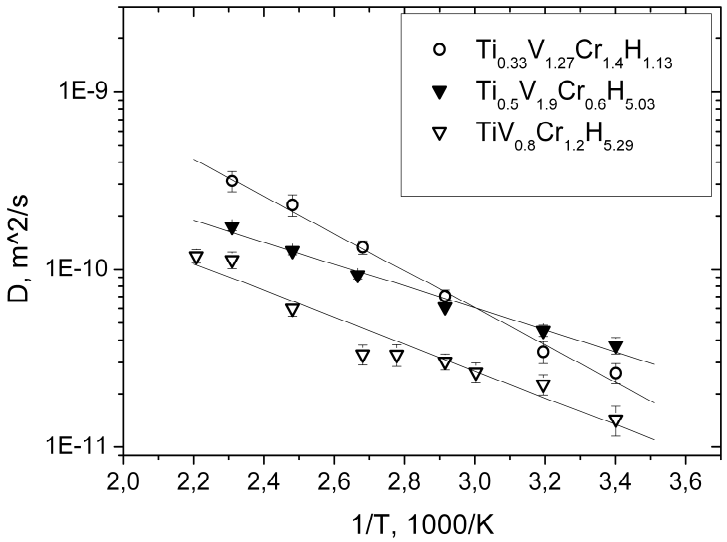


Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии водорода в гидридах различного состава от обратной температуры

Таблица 1. Значения энергии активации водорода в гидридах разного состава

E_A, кДж/моль	$TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_{5.29}$		$Ti_{0.33}V_{1.27}Cr_{1.4}H_{1.13}$		$Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_{5.03}$	
		+ 4 at.% Zr_7Ni_{10}		+ 4 at.% Zr_7Ni_{10}		+ 4 at.% Zr_7Ni_{10}
Работа [2]	12.4±0.1	13.0±0.1	10.6±0.1	–	10.7±0.1	–
Данная работа	14.5±0.8	–	19.3±0.8	21.8±0.8	11.6±0.8	12.5±0.8

Литература

1. D.Chandra, Intermetallics for hydrogen storage,12, 317–324, 2008.
1. Kasperovich V, Shelyapina M, Kharkov B, Rykov I, Osipov V, Kurenkova E, J Alloys Compds, 509, 804–8, 2011.
2. Kasperovich V., Khar'kov B., Rykov I., Lavrov S., Shelyapina M., Chernyshev Y., Phys Sol State, 53, 234–41, 2011.
3. Chizhik V., Kasperovich V., Shelyapina M., Chernyshev Y., J Hydrogen Energy 36, 1601-5, 2011.
4. G.Fleischer, F.Fujara, NMR-basic Pr. and Progr., 30, 159, 1994.
5. H.T.Takeshita,N.Fujiwara, T.Oishi, D.Noréus, N.Takeichi, N.Kuriyama, J.Alloys Compd. 360, 250–255, 2003.

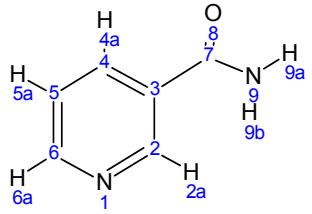
Термодинамические характеристики пересольватации гетероатома азота никотинамида в водно-этанольном растворителе по данным ^{13}C ЯМР

Гамов Г. А.[1], *Душина С. В.*[1], *Александрийский В. В.*[1,2], *Шарнин В. А.*[1]

[1]*НИИ термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета*
153000,Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 7
[2]*Институт химии растворов Российской Академии наук*
153045,Иваново, ул. Академическая, д. 1
E-mail: kax504@isuct.ru
http://main.isuct.ru

Введение

Никотинамид является монодентатным лигандом, образующим координационные соединения с ионами d-металлом за счет гетероатома азота пиридинового цикла. Сольватное состояние донорного центра существенно влияет на термодинамические характеристики образования комплексной частицы, что определяет важность его изучения. В этой связи необходимо определить энергию Гиббса и энтальпию пересольватации гетероатома азота.



Следует отметить, что непосредственное калориметрическое измерение энтальпии пересольватации невозможно. Единственный способ определения этой величины предоставляет 13C ЯМР-спектроскопия.

Экспериментальная часть

^{13}C ЯМР исследование растворов никотинамида в водно-этанольном растворителе в температурном интервале 288.15 – 328.15 К проводилось методом широкополосной протонной развязки на спектрометре Avance Bruker 500 с напряженностью магнитного поля 11.7 Тл. Погрешность определения химического сдвига не превышала 0.005 млн. д. Точность поддержания температуры составляла ± 0.01 К. Применялся внешний стандарт – циклогексан (ЦГ).

Обсуждение результатов

Зависимости химического сдвига атома С(6) от концентрации этанола при различных температурах приведены на рис. 1.

Из данных рис. 1 видно, что при всех температурах сигнал ядра С(6) смещается в слабое поле с увеличением концентрации этанола в растворителе. Это обусловлено меньшей силой водородной связи между гетероатомом азота и протоном гидроксогруппы спирта. Из рис. 1 можно установить концентрацию органического растворителя, при достижении которой химический сдвиг атома углерода С(6) практически не изменяется. По всей вероятности, эта концентрация является границей пересольватации гетероатома азота никотинамида. При 288.15 К изменение сольватного состояния донорного центра наблюдается до C_{EtOH} = 8.6 моль/л (0.225 м.д.), при последующем повышении температуры предельная концентрация уменьшается до 7.9 моль/л (0.2 м.д.); 7.2 моль/л (0.175 м.д.); 5.5 моль/л (0.125 м.д.) соответственно.

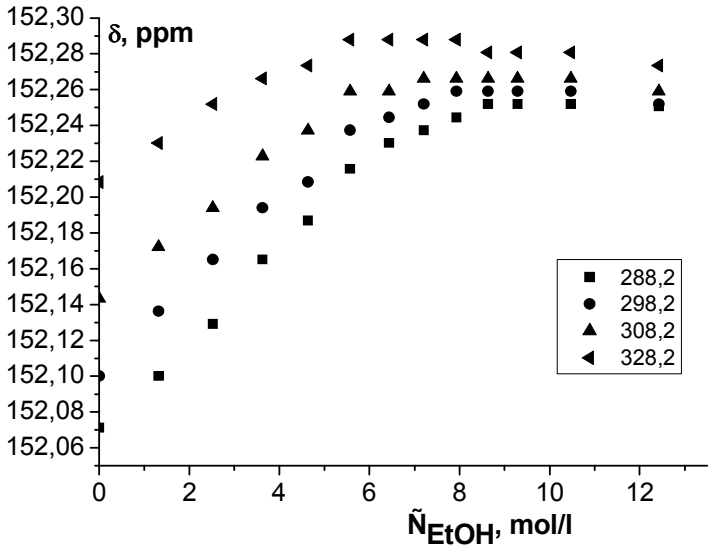


Рис. 1. Зависимости химического сдвига атома $^{13}C(6)$ от концентрации этанола при различных температурах

Таким образом, зона пересольватации сужается, т.е. процесс протекает с большей интенсивностью. Это означает, что при повышении температуры константа пересольватации должна возрастать. Данные расчета констант равновесия по методу Бенеси-Гильдебранта [1] подтверждают наблюдаемую закономерность (табл. 1).

Таблица 1. Значения константы пересольватации гетероатома азота никотинамида в водно-этанольном растворителе при различных температурах

T	288.15	298.15	308.15	328.15
$K_{пер}$	0.072	0.082	0.085	0.103

Полученные результаты позволяют определить энтальпию пересольватации донорного центра никотинамида по уравнению изобары Вант-Гоффа:

Из данных рис. 2 $\Delta H_{пер}$ = 6.8±0.7 кДж/моль.

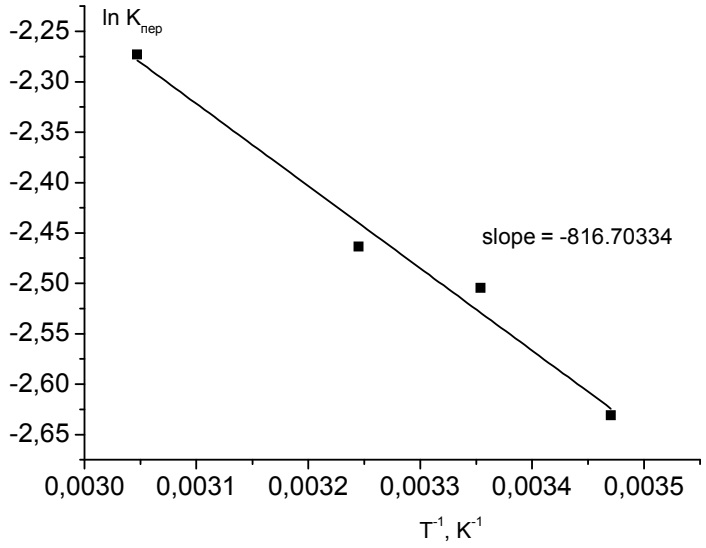


Рис. 2. Изобара процесса пересольватации гетероатома азота никотинамида

Полученное значение энтальпии пересольватации вносит основной вклад в термодинамическую характеристику переноса лиганда. Оно может быть использовано при анализе роли реагентов в $\Delta_{tr}H$ реакций комплексообразования никотинамида с рядом ионов *d*-металлов.

При стандартной температуре можно найти энергию Гиббса переноса донорного центра $\Delta_{tr}G_{пер}$ = 6.2±0.4 кДж/моль и изменение энтропии пересольватации: $T\Delta_{tr}S_{пер}$ = 0.6±0.8 кДж/моль. Полученная величина находится в пределах погрешности расчета. Энергию Гиббса пересольватации гетероатома азота определяет энтальпийный вклад. Наблюдается корреляция между химическими сдвигами атома C(6) никотинамида и энтальпией переноса пиридина [2]. Это может служить подтверждением доминирующего энтальпийного вклада в $\Delta_{tr}G_{пер}$ гетероатома азота. Информация, полученная структурными методами анализа, достоверно обосновывает термодинамические данные.

Литература

1. Fielding L. Tetrahedron, 2000, Vol. 56, p. 6151-6170.
2. Репкин Г.И., Шорманов В.А., Крестов Г.А. и др. Изв. Высш. учебн. завед. Хим. и Хим. Техн., 1989, Т. 32, № 2, с. 39-42.

Сопоставление SWI и T2*ВИ в норме и при геморрагической трансформации экспериментального инфаркта мозга у крыс

Губский И. Л.

Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н. И. Пирогова
117997, г. Москва, ул. Островитянова, д. 1
E-mail: shtangakun@gmail.com

В 2004 году Haacke и соавт. [1] была представлена новая методика для оценки изменений магнитной восприимчивости – SWI (susceptibility weighted imaging), основанная на комбинации T2* взвешенных изображений (ВИ) с данными о фазе получаемого сигнала (чем выше локальная неоднородность поля, тем сильнее фазовые изменения).

В литературе имеются указания на использование данных режимов для выявления элементов крови при геморрагическом инсульте [2], микрокровоизлияниях при лучевой терапии глиальных опухолей, у боксёров любителей, у детей с многоочаговым поражением белого вещества, при ишемическом инсульте, при метастазах в мозг и при сравнении эффективности нахождения микрокровоизлияний [3-9].

В одном исследовании использовалась экспериментальная модель церебрального кровоизлияния [2], но работ по изучению геморрагической трансформации экспериментального инфаркта мозга у крыс в доступной литературе мы не встретили.

Целью данной работы было сравнение режимов с T2* взвешенностью по показателям тканевого контраста в норме и при геморрагической трансформации экспериментального инфаркта мозга у крыс.

В таблице 1 представлены параметры использованных режимов. Были изучены 11 здоровых крыс и 3 крысы с геморрагической трансформацией в зоне инфаркта мозга на томографе ClinScan фирмы Bruker BioSpin с индукцией магнитного поля 7 Тл. Инфаркт мозга вызывался путем окклюзии правой средней мозговой артерии нейлоновым филаментом в течение 60 минут, после чего его убирали.

Таблица 1. Параметры использованных режимов

Режим	TR, мс	TE, мс	Угол поворота намагниченности	Тип	Толщина среза, мм	Матрица	FOV, мм
T2* FLASH 2D	400	11	30^0	2D	0.7	256*200	40*31
T2* FLASH 3D	33	19	15^0	3D	0.5	320*240	45*32
SWI	33	19	15^0	3D	0.5	320*240	45*32

Для оценки тканевого контраста проводили одинаковую прямую линию через зону интереса с наличием изображения сосуда и строили профиль интенсивности сигнала вдоль данной линии (рис. 1). Тканевой контраст и степень его изменения для пар изображений SWI/T2*FLASH2D и SWI/T2*FLASH3D определялись по формулам 2 и 3, где Si_{max} – интенсивность сигнала окружающего вещества мозга, Si_{min} – интенсивность сигнала сосуда в зоне интереса:

$$Контраст = Si_{\max} / Si_{\min} . \quad (2)$$

$$Усиление\ контраста = (Контраст_1 - Контраст_2) / Контраст_2 . \quad (3)$$

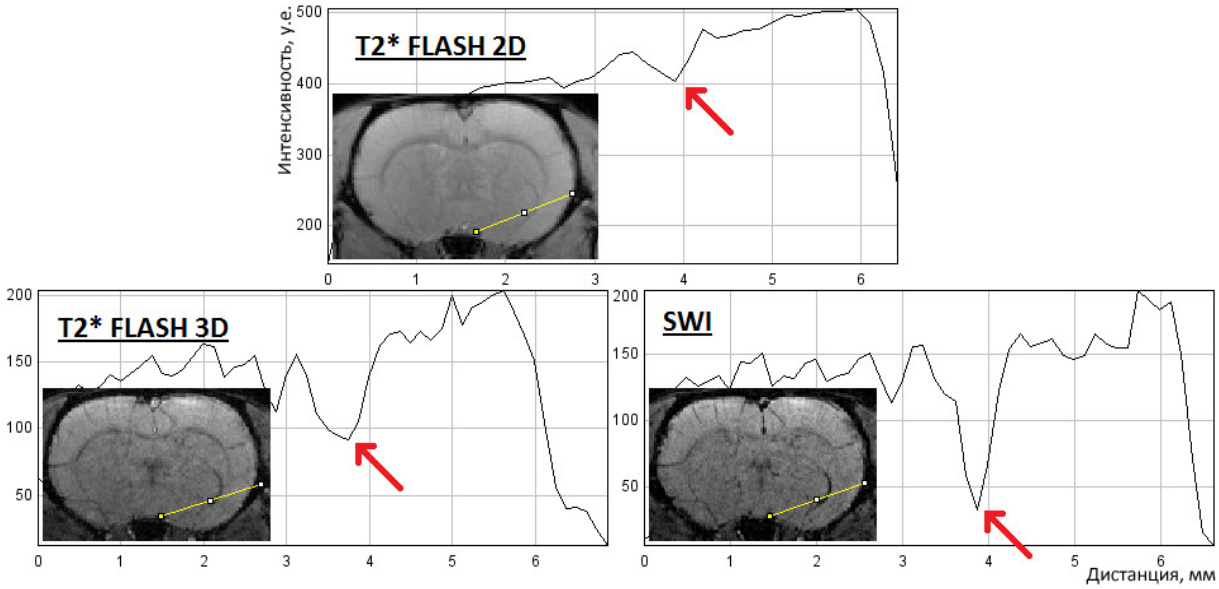


Рис. 1. Профили интенсивности сигнала вдоль линии, проведённой через зону интереса, с наличием изображения сосуда на различных режимах. Стрелкой указан сигнал от сосуда

Как видно из рисунка 2, наиболее высокий контраст наблюдается при режиме SWI с достоверным различием со сравниваемыми режимами при $p < 0.01$.

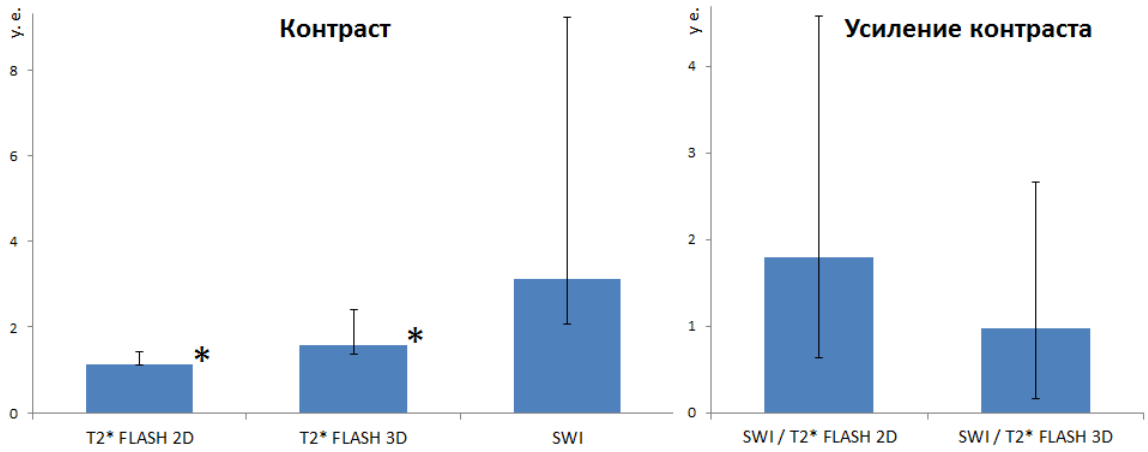


*Рис. 2. Слева: медиана с квартилями значения тканевого контраста сосуда относительно окружающего вещества мозга на различных режимах. Справа: медиана с квартилями степени усиления тканевого контраста на SWI относительно T2*FLASH2D и T2* FLASH3D.*
** - отмечены режимы с достоверным отличием от SWI при $p < 0.01$*

При визуальной оценке заметен также более высокий контраст зон кровоизлияния на SWI изображениях (рис. 3).

Помимо изображения взвешенного по магнитной восприимчивости (SWI) возможно получение промежуточных изображений, используемых для его вычисления. К промежуточным относятся изображения построенные по магнитуде получаемого сигнала (Т2*ВИ) и фазовые изображения, которые отражают поведение фазы получаемого сигнала.

Фаза сигнала зависит от локальной неоднородности магнитного поля и от микроокружения. В случае наличия парамагнитных элементов в окружении релаксирующих протонов происходит увеличение фазы получаемого сигнала в этой зоне, в случае же наличия диамагнитных элементов – ее уменьшение [10].

По этой причине сигнал от венозной крови, проявляющей себя как парамагнетик, на фазовых изображениях будет гиперинтенсивным, а при наличии диамагнетиков - гипоинтенсивным. Следует также учитывать эффект фазового оборота - если фаза совершает оборот на 180º градусов, она попадает в зону противоположной интенсивности сигнала, так как сигнал пропорционален значению фазы в пределах от –π до +π. На рисунке 3 этот эффект виден в зоне кровоизлияния.

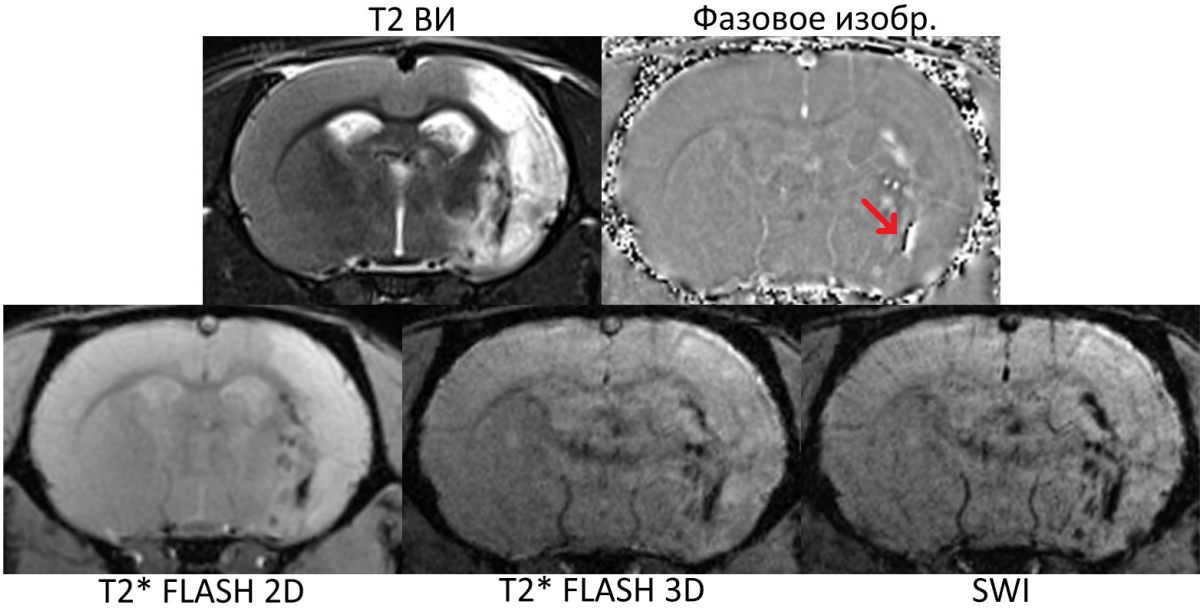


Рис. 3. МРТ изображения мозга крысы на второй неделе экспериментального инфаркта с наличием геморрагической трансформации.
Наиболее отчетливо участки кровоизлияния видны на SWI изображениях.
Стрелкой указан фазовый оборот в зоне кровоизлияния

Таким образом SWI режим более эффективен относительно сравниваемых режимов (T2*FLASH2D и T2*FLASH3D) при выявлении элементов крови в зонах геморрагической трансформации при инфаркте мозга и венозной крови в сосудах.

Литература

1. Haacke, E., et al., Susceptibility weighted imaging (SWI). Magnetic Resonance in Medicine, 2004: p. 612-618.
2. Belayev L, et al., Experimental intracerebral hematoma in the rat: characterization by sequential magnetic resonance imaging, behavior, and histopathology. Effect of albumin therapy. Brain Res. 2007 Jul 9;1157:146-55. Epub 2007 May 8.
3. Lupo JM, et al., 7-Tesla susceptibility-weighted imaging to assess the effects of radiotherapy on normal-appearing brain in patients with glioma. Int J Radiat Oncol Biol Phys. 2012 Mar 1;82(3):e493-500. Epub 2011 Oct 12.
4. Hasiloglu ZI, et al., Cerebral microhemorrhages detected by susceptibility-weighted imaging in amateur boxers. AJNR Am J Neuroradiol. 2011 Jan;32(1):99-102. Epub 2010 Oct 21.
5. Niwa T, et al., Punctate white matter lesions in infants: new insights using susceptibility-weighted imaging. Neuroradiology. 2011 Sep;53(9):669-79. Epub 2011 May 7.

6. Wycliffe ND, et al., Reliability in detection of hemorrhage in acute stroke by a new three-dimensional gradient recalled echo susceptibility-weighted imaging technique compared to computed tomography: a retrospective study. J Magn Reson Imaging. 2004 Sep;20(3):372-7.
7. Löbel U, et al., Three-dimensional susceptibility-weighted imaging and two-dimensional T2*-weighted gradient-echo imaging of intratumoral hemorrhages in pediatric diffuse intrinsic pontine glioma. Neuroradiology. 2010 Dec;52(12):1167-77. Epub 2010 Sep 2
8. Zhang W, et al., Haemorrhage detection in brain metastases of lung cancer patients using magnetic resonance imaging. J Int Med Res. 2009 Jul-Aug;37(4):1139-44.
9. Goos JD, et al., Clinical relevance of improved microbleed detection by susceptibility-weighted magnetic resonance imaging. Stroke. 2011 Jul;42(7):1894-900. Epub 2011 May 12.
10. Hagberg, G.E., et al., The sign convention for phase values on different vendor systems: definition and implications for susceptibility-weighted imaging. Magn Reson Imaging, 2010. 28(2): p. 297-300.

Основные закономерности гидрофобных и гидрофильных взаимодействий в растворах карбоновых кислот

Джамбулатов Р. Г., Донец А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: ren6415@ya.ru

Введение

Гидрофобные и гидрофильные взаимодействия играют важнейшую роль в биохимических процессах. Органические молекулы, внесённые в раствор, изменяют вблизи себя структуру и динамические характеристики молекул воды. Характерное отличие в поведении при изменении температуры между растворами, в которых преобладают гидрофобные взаимодействия, и растворами, в которых преобладают гидрофильные взаимодействия, представлено на рис. 1. Целью данной работы является изучение свойств гидратации органических молекул на примере карбоновых кислот, т.е. определение геометрических и динамических параметров микроструктуры воды и их зависимости от температуры. Карбоновые кислоты имеют в своём составе, как полярную гидрофильную карбоксильную группу, так и неполярные гидрофобные метильную и метиленовые группы. В зависимости от длины углеродной цепи и температуры наибольшее влияние на подвижность воды будет оказывать одно из взаимодействий. Основным методом исследования данной системы была выбрана ЯМР-релаксация.

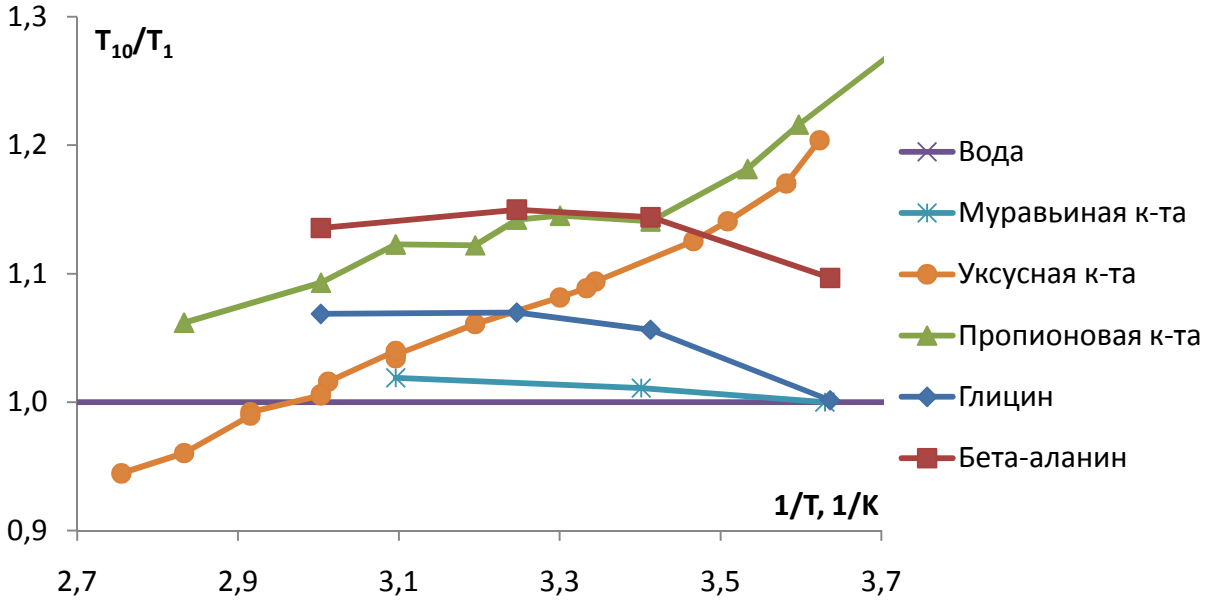


Рис. 1. Зависимость относительной скорости релаксации ядер растворителя в растворах аминокислот и карбоновых кислот от обратной температуры.Эксперимент и анализ полученных данных

Приготовлены растворы уксусной, пропионовой и масляной (бутановой) кислот в тяжелой воде (99.9%) различных концентраций. Времена ЯМР-релаксации на ядрах дейтерия растворителя были измерены на импульсном спектрометре Bruker SXP 4-100.

При низких концентрациях в растворе формируются все возможные структуры воды: вокруг каждой из функциональных групп и свободный растворитель. В каждой

из этих подструктур у ядер дейтерия своё время релаксации, но, поскольку во всех случаях наблюдалась моноэкспоненциальная релаксационная функция, в системе реализуется случай быстрого обмена молекул растворителя между всеми подструктурами и суммарная скорость спин-решеточной релаксации оределяется формулой

$$\frac{1}{T_1} = \sum_{i=1}^{N-1} \frac{mn_i}{M} \frac{1}{T_{1i}} + \left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{mn_i}{M}\right) \frac{1}{T_{10}}, \quad (1)$$

где m – моляльность раствора, M – число молей растворителя в 1000 г растворителя, T_{1i} – время релаксации ядер растворителя в i-той структуре, T_{10} – время релаксации свободного растворителя, n_i – количество молекул растворителя в i-той структуре.

Эта формула предсказывает линейную зависимость от концентрации, однако на экспериментальном графике наблюдаются изгибы. Эти изгибы объясняются изменением структуры воды. Первый связан с исчезновением структуры свободного растворителя. Это позволяет оценить количество молекул воды в полном гидратном окружении молекулы кислоты и координационное число метиленовой группы.

Скорость релаксации пропорциональна времени корреляции, которое описывается уравнением Аррениуса:

$$\frac{1}{T_1} \sim \tau_c = Ae^{E_a/kT}. \quad (2)$$

В проведённых экспериментах температурная зависимость хорошо описывается двумя экспонентами. Это позволяет говорить о двухструктурной модели и двух энергиях активации в структуре растворителя.

Поскольку спин ядра дейтерия равен 1, и преобладает квадрупольный механизм релаксации, в формуле (2) под временем корреляции понимается время переориентации молекулы воды. Таким образом, мы получаем информацию о том, как сказывается присутствие молекул кислоты на динамические характеристики молекул воды. Тот факт, что все исследованные карбоновые кислоты отличаются друг от друга только количеством метиленовых групп, позволяет определить скорость релаксации, а значит и время переориентации молекул растворителя, вблизи этих групп.

Результаты

В ходе данной работы были исследованы температурные и концентрационные зависимости скорости спин-решеточной релаксации растворов карбоновых кислот и получены такие важные свойства гидратации, как количество молекул воды в полном гидратном окружении молекулы кислоты, координационное число метиленовой группы, энергии активации и скорость релаксации в структуре вблизи метиленовой группы. На основе полученных данных были сделаны следующие выводы о подвижности молекул воды в растворе. Скорость переориентации молекул воды вблизи гидрофобной метиленовой группы уменьшается по сравнению со свободным растворителем. Из этого следует, что подвижность воды понижается с увеличением длины углеродной цепи растворенной кислоты. В растворах пропионовой и масляной кислот влияние гидрофобной части на подвижность молекул воды преобладает во всем исследованном температурном диапазоне (0-90 °C), а в растворе уксусной кислоты только при низких температурах (T<60°C).

Полученные данные и использовавшаяся методика могут быть применены для исследования водных растворов других органических молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (No 11.15.337.2010), РФФИ (No 10-03-01043a).

Литература

1. V. I. Chizhik, NMR relaxation and microstructure of aqueous electrolyte solutions, Mol. Phys., 1997, Vol. 90, No. 4, p. 653-659
2. Вовк М. А., Павлова М. С., Чижик В. И., Воронцова А. А., Журнал физической химии, 2011, 85 (9), 1715-1720
3. В.И. Чижик. Ядерная магнитная релаксация. СПб, 2004. Изд. 3-е.

Электронный парамагнитный резонанс центров марганца в кристалле PbS

Зайнуллин Р. Р.[1], *Синицин А. М.*[1], *Уланов В. А.*[1,2]

[1]*Казанский государственный энергетический университет*
420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51
E-mail: rrza7@yandex.ru
[2]*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН*

Кристаллы галенита (PbS) входят в группу узкощелевых полупроводниковых кристаллов с общей формулой $A_{IV}B_{VI}$. Среди них наибольший интерес в настоящее время вызывают халькогениды свинца (PbS, PbSe PbTe), теллуриды германия (GeTe), теллуриды и селениды олова (SnTe и SnSe) и твердые растворы перечисленных соединений. Халькогениды свинца имеют кубическую кристаллическую решетку типа NaCl (без структурных изменений в широком диапазоне температур), в то время как кристаллы GeTe, SnTe и SnSe могут находиться в двух фазовых состояниях – в высокотемпературной кубической фазе с решеткой NaCl и низкотемпературной ромбоэдрической (GeTe) или ромбической (SnTe, SnSe) фазах. Особенно важным с практической точки зрения является то, что в зависимости от состава ширина запрещенной зоны твердых растворов кристаллов первой и второй подгруппы может меняться в широких пределах, что позволяет получать материалы с сильно отличающимися характеристиками.

Изучению роли собственных и примесных дефектов на свойства указанных кристаллов и их твердых растворов было посвящено огромное число работ. Однако до настоящего времени остаются мало изученными свойства полупроводниковых кристаллов $A_{IV}B_{VI}$ с примесями элементов переходных групп с заполняющимися *d*-оболочками. Поскольку разбавленные магнитные полупроводники оказались в последнее время в центре внимания исследователей, занимающихся проблемами спинтроники, в качестве объекта изучения в настоящей работе были выбраны кристаллы PbS, легированные примесями марганца. Инструментом исследования был выбран метод ЭПР. Изучение магнитных свойств исследуемых кристаллов осуществлялось на спектрометре Е-12 фирмы “Varian”, принадлежащем центру коллективного пользования КФТИ КазНЦ РАН. Эксперименты проводились на частоте 9,3 ГГц при температурах 4,2 К (жидкий гелий) и 77 К (жидкий азот). Наиболее четкие спектры были получены при температуре жидкого гелия (см. рис.1). С повышением температуры резко уменьшалась разность населенностей пар спиновых уровней, оказывающихся в резонансных условиях, и быстро сокращалось время спин-решеточной релаксации, что приводило к ослаблению сигнала поглощения и уширению резонансных линий. Поэтому параметры магнитных взаимодействий были получены нами в основном из анализа низкотемпературных спектров. Было найдено, что симметрия магнитных свойств центров – кубическая, о чем свидетельствует наличие в спектрах шести линий, имеющих примерно одинаковую интенсивность и положения, не зависящие от направления внешнего магнитного поля. Указанные линии возникают вследствие «разрешенных» квантовых переходов между электронными спиновыми состояниями $|\pm 1/2\rangle$, $|+1/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$, и представляют на данном электронном переходе сверхтонкую структуру спектра ЭПР. По их положению были определены величины *g*-фактора (1,9872±0,0005) и параметра контактного сверхтонкого взаимодействия *A* (76,33±0,05 Гс на частоте 9337±3 МГц). В наблюдаемых спектрах замечены особенности. Первая из них связана с формой линий, в которой присутствует дайсоновский вклад, обусловленный высокой проводимостью

образца даже при температуре жидкого гелия. Кроме этого, в некоторых ориентациях образца ширина линий зависит от проекции ядерного спинового момента (или от действующей величины внешнего магнитного поля). Как видно из рис. 1, в ориентации $B_0 \| <111>$ ширина сильнополевых компонент сверхтонкой структуры оказывается больше ширины слабополевых компонент. Однако в ориентации $B_0 \| <001>$ ширина наблюдаемых линий сверхтонкой структуры оказывается одинаковой.

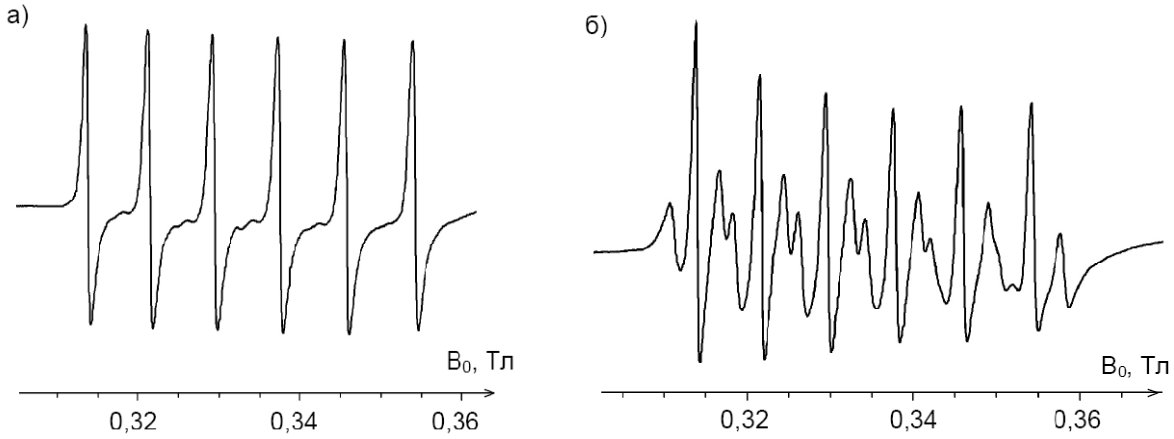


Рис. 1. Спектры ЭПР образца PbS:Mn, зарегистрированные на частоте 9337 ГГц при температуре 4,2 К в двух ориентациях: $B_0 \| <001>$ (а) и $B_0 \| <111>$ (б)

Вторая особенность представленных спектров – необычные угловые зависимости положений дополнительных линий, которые наиболее четко наблюдаются в ориентации $B_0 \| <111>$. Эти линии могут быть соотнесены с электронными переходами типа $|\pm 5/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$. Они могут рассматриваться как дополнительные компоненты тонкой структуры, возникающей обычно под влиянием кубического кристаллического поля. Однако в рассматриваемом случае максимальные расщепления в этой структуре реализуются в ориентациях $B_0 \| <111>$, что не соответствует результатам расчетов, проводимых на основе метода спинового гамильтониана.

Здесь следует отметить, что центры марганца в кристаллах PbS были объектами изучения в экспериментальных работах [1, 2]. В обоих случаях был использован метод ЭПР, однако наблюдаемые авторами указанных работ спектры существенно отличались от того, что было зарегистрировано нами.

По-видимому, при объяснении описанных здесь эффектов следует учитывать возмущение локализованных состояний примесного иона свободными носителями. Для кристаллов PbS характерна нестехиометричность состава, причем чаще всего в этих кристаллах возникают вакансии серы (поскольку давление паров серы при температурах выращивания оказывается значительным). В результате в их объемах появляется большое количество электронов проводимости. Возможно, неслучайно направление $<111>$ по данным ЭПР оказалось выделенным. Именно в этих направлениях в PbS расположены экстремумы зоны проводимости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-02-31148.

Литература

1. Nistor S.V. Journal of materials science, 1983, Vol. 18, p. 1625-1628.
2. Pifer J.H. Phys. Rev., 1967, Vol.157, № 2, p. 272-276.

Особенности самоорганизации наночастиц флюорита, механоактивированных ионами Gd^{3+}, Er^{3+} и Yb^{3+}

Ирисова И. А., Родионов А. А., Юсупов Р. В., Таюрский Д. А.

420008, Казанский (приволжский) федеральный университет,
Казань, ул. Кремлевская, д. 18
E-mail: irisha-kzn@mail.ru

Введение

Исследования ионных кристаллов, легированных редкоземельными (РЗ) ионами, являются актуальными как для развития теоретических концепций, так и для практических приложений (твердотельные лазеры, суперионные проводники, сцинтилляторы и т. д.) [1]. Механохимический синтез может служить эффективным способом внедрения РЗ ионов в кристаллические структуры. Более того, при механосинтезе многие сложности, характерные для традиционного способа направленной кристаллизации либо полностью исключаются, либо влияют на результат в значительно меньшей степени. Хорошо известно, что РЗ ионы могут замещать ионы кальция в монокристаллах флюорита CaF_2. Симметрия примесных центров, образуемых РЗ ионами, может быть кубической, тетрагональной либо тригональной [2]. В работе [3], посвященной исследованиям парамагнитных центров Er^{3+} в монокристаллах BaF_2 и SrF_2, показано, что с увеличением общей концентрации ионов Er^{3+} (от 0.001 до 0.1 %) доля кубических центров уменьшается. В настоящей работе мы предлагаем механизм, связанный со специфической самоорганизацией в ансамблях механоактивированных наночастиц флюорита, объясняющий образование наблюдаемых в эксперименте поверхностных центров РЗ ионов кубической симметрии. Тем самым может быть создана база для разработки эффективных и экономически выгодных способов приготовления порошков с заранее заданными свойствами.

Материалы и методы

Порошки флюорита, механохимически активированные РЗ ионами, были получены путем перемалывания смесей кристаллических солей CaF_2 (CeO_2) и РЗ фторидов (оксидов) высокой степени чистоты в агатовой ступке в изопропиловом спирте марки «ос.ч». Серии мелкодисперсных порошков с различными средними размерами частиц $\langle d \rangle$ были приготовлены методом последовательного осаждения. Изучаемые серии состояли из образцов, полученных в результате осаждения в течение 48, 17, 6 и 2 часов. Концентрационные серии состояли из образцов CaF_2 с примесью 0.1, 0.3, 1.0, 3.0, 10, 30 вес.% ErF_3, соответственно. Порошки флюорита CaF_2, активированные ионами Yb^{3+} и Gd^{3+}, были приготовлены из исходных смесей ($0.97\ CaF_2 + 0.03\ YbF_3$) и ($0.99\ CaF_2 + 0.01\ GdF_3$). Также нами были изучены 4 образца, приготовленные путем перемалывания смеси CeO_2 с 0.3, 1, 3 и 10 вес.% Er_2O_3, соответственно.

Результаты и обсуждение

Природа компоненты резонансной линии на $g \sim 1.97$, преобладающей в спектрах ЭПР образца ($0.99\ CaF_2 + 0.01\ GdF_3$), представленных на рис.1, становится очевидной, если обратиться к статьям по ЭПР-спектроскопии кристаллов CaF_2:Gd^{3+} [4, 5]. Эта компонента хорошо согласуется со свойствами центра иона Gd^{3+} кубической симметрии. Линии на $g \sim 4.3$ и $g \sim 2.2$ обусловлены примесями в исходной соли CaF_2. Учитывая тот факт, что свободные радикалы, примесные ионы марганца, собственные дефекты на поверхности CaF_2, наблюдаемые нами и ранее на *g*-факторе вблизи 2 [6], могут затруднить точную интерпретацию наблюдаемых спектров, в дальнейшем для

активации нами были выбраны ионы Er^{3+} и Yb^{3+}. Их резонансные линии ЭПР находятся на *g*-факторах, отличных от 2, что дает возможность детально изучить процесс механоактивации частиц флюорита.

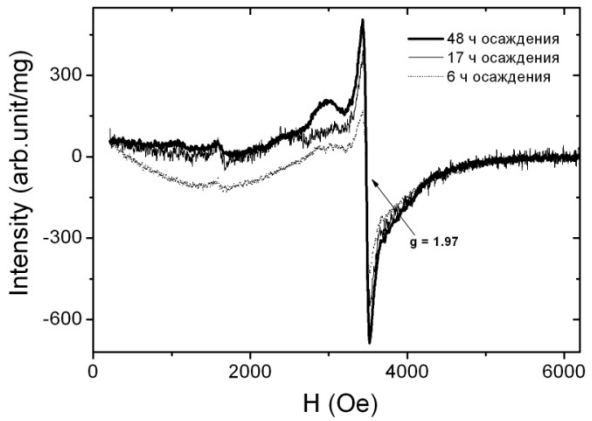


Рис. 1. Спектры ЭПР образцов смеси (0.99·CaF_2 + 0.01·GdF_3) перемолотой в течении 12 часов и полученные после 48, 17 и 6 часов осаждения; T = 300 K

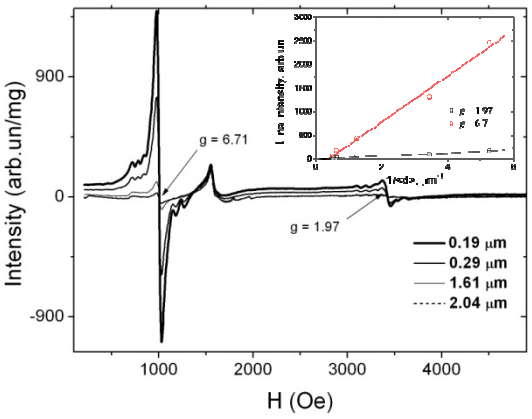


Рис. 2. Спектры ЭПР серии образцов (0.99·CaF_2 + 0.01·ErF_3) с различными размерами зерен; T = 15 K. Вкладка: Зависимости интенсивностей линий ЭПР на g = 6.71 и g = 1.97 от размера зерен и их аппроксимации

На рис. 2 показаны спектры ЭПР образцов (0.99·CaF_2 + 0.01·ErF_3). В спектрах доминирует компонента на $g \sim 6.71$, соответствующая центру Er^{3+} кубической симметрии в кристалле CaF_2 [4, 5]. Зависимости размера зерен $I \propto 1/d$ (вкладка на рис. 2) [6] указывают, что центры как на $g = 6.71$ так и $g = 1.97$ локализованы на поверхности частиц CaF_2. Сигнал на $g = 1.97$ отвечает собственным дефектам CaF_2, формирующимся на поверхности частиц [6]. Таким образом, мы получили два противоречивых факта: существование поверхностных центров и кубическая симметрия их окружения, следующая из анализа спектров ЭПР.

Для лучшего понимания процесса механоактивации, мы исследовали ЭПР спектры CaF_2 с различной концентрацией ErF_3 в исходной смеси порошков (рис.3). Видно, что тенденция образования кубических центров преобладает вплоть до концентрации 10 вес. % ErF_3 в исходной смеси. В кристаллическом же CaF_2:$РЗ^{3+}$ уже при концентрации РЗ иона не выше 0.1 вес. % образуются и доминируют различные центры аксиальной симметрии. Что касается формы спектра, то до концентрации 10 вес. % ErF_3, она достаточно хорошо описывается суммой девяти лоренцевых контуров.

Сравнивая теоретический и экспериментальный порошковые спектры кубических центров ионов Er^{3+} в CaF_2 (рис.4) видно, что они существенно воспроизводят друг друга, за исключением широкой бесструктурной подложки в экспериментальном спектре, природу которой нам ещё предстоит выяснить. Аналогичная ситуация реализуется при сравнении ЭПР спектров частиц CaF_2, механоактивированных ионами Er^{3+}, и монокристалла CaF_2:Er^{3+}.

Следует отметить, что при механоактивации порошка CaF_2 ионами Yb^{3+} были так же обнаружены кубические центры ионов Yb^{3+} на $g \sim 3.43$. Все это указывает на общность наблюдаемой ситуации.

Для выяснения природы обнаруженных центров нами дополнительно были исследованы порошки CeO_2 со структурой флюорита, активированные ионами Er^{3+}. В этом случае в спектрах ЭПР не было обнаружено хорошо определенных центров, наблюдалась только широкая бесструктурная линия вблизи $g \sim 6.82$.

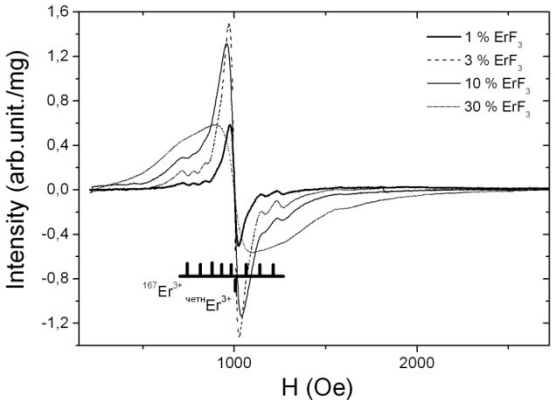


Рис. 3. Спектры ЭПР порошков CaF_2 с различными концентрациями ErF_3 перемолотых в течении часа; T = 15 K

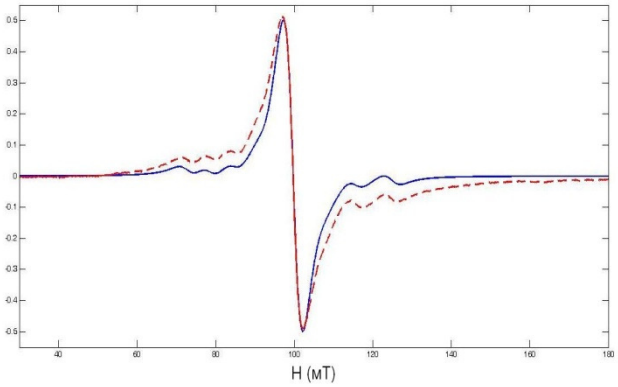


Рис. 4. Порошковые спектры ЭПР кубических центров ионов Er^{3+} в CaF_2. Пунктирная линия – экспериментальный спектр смеси ($0.99 \cdot CaF_2 + 0.01 \cdot ErF_3$), сплошная линия – спектр, рассчитанный с помощью программного модуля EasySpin

На основе вышесказанного, нами предложена гипотеза возникновения "поверхностных" кубических центров РЗ ионов в CaF_2 (рис. 5). Ключевым моментом здесь является то, что CaF_2 идеально раскалывается вдоль плоскостей спайности (111), что не имеет места для CeO_2 [7]. Соответственно, разницу между образцами CeO_2 и CaF_2 можно объяснить тем, что частицы CaF_2 агрегируют, «слипаясь» плоскостями спайности. РЗ ион, попадая между этими плоскостями, приобретает симметрию, близкую к кубической, а количество этих центров становится пропорциональным поверхности частиц.

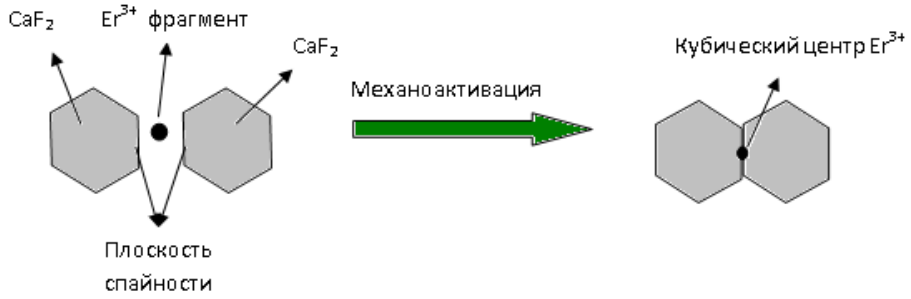


Рис. 5. Формирование "поверхностных" кубических центров РЗ ионов в CaF_2.

Литература

1. Nikcevic I, Jokanovic V, Mitric M, Nedic Z, Makovec D and Uskokovic D J. Solid State Chemistry, 2006, Vol. 179, p. 1119–1128.
2. Low W, J.Phys.Soc., 1962, Vol. 17, B-1, p. 440.
3. Антипин А.А., Куркин И.Н. и др., Физика твердого тела, 1966, Т.8, в.9.
4. Weber M J, Bierig K W., Phys. Rev., 1964, Vol. 134, p. A1492–A1503.
5. Low W, Phys. Rev., 1958, Vol. 109, p. 265.
6. Irisova I A, Rodionov A A et al. J. Phys.: Conf. Series., 2011, Vol. 324, 012026.
7. Gritschneder S, Namai Y, Iwasawa Y and Reichling M., Nanotechnology, 2005, Vol. 16, p. S41–S48.

Факторы, влияющие на точность определения палеонтологического возраста

Култаева А. Ю., Сухаржевский С. М.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: anastasia.kyltaeva@gmail.com

Введение

Проблема определения палеонтологического возраста всегда остро стояла в разнообразных отраслях знания. Для таких ученых как историки, археологи, палеонтологи, геологи вопрос датирования носит фундаментальный характер.

Для решения проблем определения возраста во всем научном мире начинают использовать методику ЭПР – датирования. Это связанно с тем, что все объекты, находящиеся в литосфере, вольно или невольно подвергаются воздействию ионизирующих излучений – солнечные лучи, радиоизлучение из космоса, радиоактивные элементы в Земной коре и т.п. Как результат такого взаимодействия в веществах образуются электронные и дырочные центры (ЭДЦ), количество которых пропорционально времени и интенсивности воздействия этого излучения на вещество. Единственным прямым методом регистрации и изучения ЭДЦ в веществе является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Этот метод, обладая высокой чувствительностью и разрешающей способностью, позволяет устанавливать как физическую природу отдельных ЭДЦ, так и место их локализации в веществе. Известно, что различные ЭДЦ обладают отличной друг от друга способностью (скоростью) накопления под влиянием внешнего облучения, а с другой стороны различной кинетикой гибели (разрушения) под влиянием окружающей среды. Поэтому, исследуя лабораторным путем кинетику процессов гибели и возникновения ЭДЦ, можно определить кинетические параметры центров, определяющие как процесс накопления, так и процесс их гибели. Зная их физическую природу и количество в образце на момент эксперимента, можно установить наиболее точный возраст объекта [1].

Таким образом, среди основных факторов, влияющих на точность определния палеонтологического возраста, следует выделить следующие:

1. точность определения количества ЭДЦ в образце методом ЭПР на момент измерения;
2. физическая природа ЭДЦ и место их локализации в веществе биологических останков;
3. модели поведения ЭДЦ в образцах при внешнем воздействии – кинетика образования и кинетика гибели центров, учёт факторов, определяющих кинетику накопления, например, учет радиационного отжига или взаимодействие ЭДЦ разного вида между собой [2, 3].

Коллекция образцов, подлежащих исследованию в нашей работе, была отобрана в 2005 г. Сибирской археологической экспедицией ИИМК РАН, проводившей спасательные раскопки на памятнике эпохи верхнего палеолита Берёзовский разрез 2, расположенного на территории угольного разреза «Берёзовский 1» и предоставлена ВНИИ Океанология им. И. С. Грамберга.

Литература

1. Антипов А. И. «Датирование зубной эмали методом электронного парамагнитного резонанса» http://www.phys.spbu.ru/learnactivity2.html, 2012
2. Zeller E.J., Levy P.W. Geologic dating by electron spin resonance// IAEA, Vienna, 1967. P. 531-540.
3. Молодьков А. Электронно-парамагнитно-резонансное датирование раковин субфоссильных моллюсков: проблема фединга поглощенной палеодозы// - Журн. Известия академии наук Эстонской ССР, геология, том 37, вып. 1, 1988. с. 114-126

Усовершенствование методов предварительной поляризации образца для получения сигнала ЯМР в слабых магнитных полях

Куприянов П. А., Чижик В. И.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: p.kupriyanov@physicist.net

Введение

Цель исследований: установить возможность предварительной поляризации образца переменным током, оценить преимущества данного метода перед традиционным, получить сигнал ЯМР на практике.

Теоретическая часть

Необходимо соблюсти условия адиабатичности для суммарной намагниченности образца в переменном магнитном поле: намагниченность должна успевать следить за вектором результирующего магнитного поля $\mathbf{B}_\Sigma$, который складывается из векторов слабого постоянного поля $\mathbf{B}_0$ и сильного переменного поля поляризации $\mathbf{B}^*$ (Рис.1).

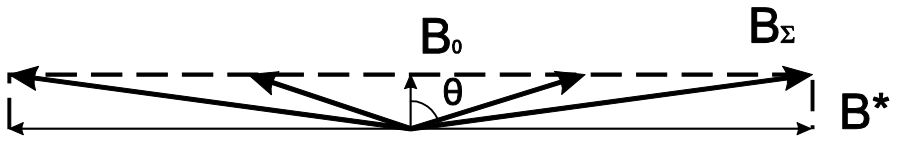


Рис. 1. Поведение вектора результирующего магнитного поля $\boldsymbol{B}_\Sigma$

Очевидно, скорость изменения направления вектора суммарного поля наибольшая при угле θ равном нулю. Эта скорость и будет критерием адиабатичности изменения вектора суммарной намагниченности:

$$\frac{d\theta}{dt} = \left(\text{arctg}\frac{B*}{B_0}\cdot \sin \Omega t\right)' = \text{arctg}\frac{B*}{B_0}\cdot \Omega \cdot \cos \Omega t$$

Приравнивая производную к нулю, найдём, что максимум скорости при $\theta = 0$:

$$\cos \Omega t = 0 \Rightarrow \Omega t = \frac{\pi k}{2}, k = 1,2,.. \Rightarrow \Omega = \frac{\pi k}{2t}$$

Рассмотрим поведение проекции вектора $\mathbf{B}_\Sigma$ на вектор $\mathbf{B}^*$.

$$B(t) = B* \sin \Omega t \quad (1)$$

Поведение $B(t)$ зависит и от B^*, и от Ω.

Найти максимальную скорость изменения $B(t)$ можно, приравняв к нулю её производную: $B'(t) = B^*\Omega\cdot\cos(\Omega t) = 0$. При малых углах $\cos(\Omega t) \approx 1$ и $B'(t) \approx B^*\Omega \Rightarrow B(t) \approx B^*\cdot \Omega t$. Если учесть, что тангенс при малых углах можно заменить аргументом, то

$$\theta \approx \frac{\left(\frac{dB^*}{dt}\right)_0 \cdot t}{B_0} \Rightarrow \frac{d\theta}{dt} = \frac{\Omega B^*}{B_0} \ll \gamma B_0,$$

$$\left(\frac{dB^*}{dt}\right)_0 = \left(\frac{d}{dt}B^* \sin(\Omega t)\right)_0 = (\Omega B^* \cos(\Omega t))_0 \approx \Omega B^*$$

Таким образом, условие адиабатического изменения суммарного поля:

$$f_m \ll \frac{\gamma}{2\pi}\cdot\frac{B_0^2}{B^*},$$

где f_m – граничная частота, при которой соблюдается адиабатичность изменения суммарной намагниченности образца. Оценим f_m, считая B* = 50 Гс, B_0 = 0,5 Гс, ν_0= 2200 Гц. В результате получаем: $f_m \ll 22$ Гц для магнитного поля Земли.

Равновесная средняя ядерная намагниченность в переменном магнитном поле

Для ответа на вопрос, как себя ведёт ядерная намагниченность в переменном магнитном поле, необходимо решить уравнение Блоха:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma[\mathbf{M}, \mathbf{B}] - \mathbf{e}_x \frac{M_x}{T_2} - \mathbf{e}_y \frac{M_y}{T_2} - \mathbf{e}_z \frac{M_z - M_0}{T_1},$$

Если выполняется условие адиабатичности, то можно выбрать систему координат так, ось z которой следит за направлением суммарного поля. Тогда:

$$\frac{dM_{z'}}{dt} = -\frac{M_{z'} - M_0(t)}{T_1},$$

где $M_0(t) = const \cdot B_\Sigma, B_\Sigma = \sqrt{B_0^2 + (2B^* \cos(\Omega t))^2}$. Опуская здесь дальнейшие рассуждения и выкладки, приведем предел, к которому будет стремиться намагниченность суммарная намагниченность *M** под действием переменного поля $\mathbf{B}_\Sigma$:

$$M^* \approx M_0 + \frac{2}{\pi} M_0^* \approx 0{,}7 \cdot M_0^*.$$

Эксперимент

В реальном эксперименте, проведенном на университетской учебно-научной базе «Старорусская», получены значения амплитуды ЯМР-сигнала для различных частот и амплитуд предварительной поляризации образца:

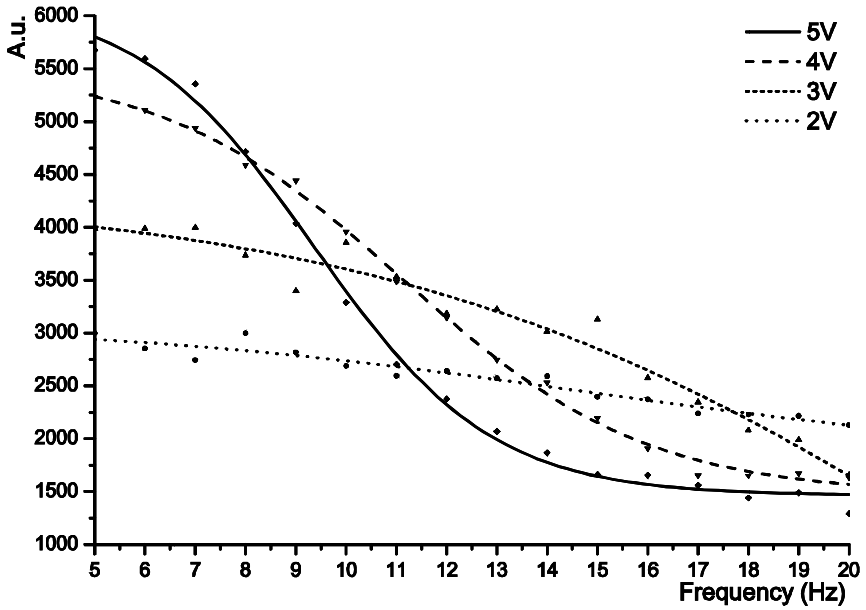


Рис. 2. Кривые зависимостей амплитуды ССИ от частоты поляризации для четырех значений напряжения генератора низкой частоты

Экспериментальные данные подтверждают теоретические выводы (1) о том, что на адиабатичность влияет не только частота, но и амплитуда переменного поля: чем больше амплитуда поляризации, тем меньше граничная частота при которой суммарная намагниченность успевает следить за вектором поля поляризации.

Изучение переходного процесса

В отличие от постоянного тока, переменный ток можно отключать в определенной фазе. Это влияет на характер переходных процессов в колебательном контуре.

Затухающие колебания в параллельном колебательном контуре описываются дифференциальным уравнением второго порядка [2]:

$$\frac{d^2U}{dt^2}L + \frac{dU}{dt}R + \frac{U}{C} = 0, \qquad (2)$$

где L - индуктивность катушки, C - ёмкость конденсатора, R - сопротивление обмотки катушки.

Решение уравнения (2) имеет вид: $U(t) = e^{-\frac{R}{2L}t}(U_1 e^{i\omega_0 t} + U_2 e^{-i\omega_0 t})$, где ω_0 – собственная частота колебательного контура

Мы будем рассматривать переходные процессы в контуре при отключении постоянного тока и переменного тока в разных его фазах: при этом меняются начальные условия для решения уравнения (2).

Симуляция процесса была выполнена в программе Maple:

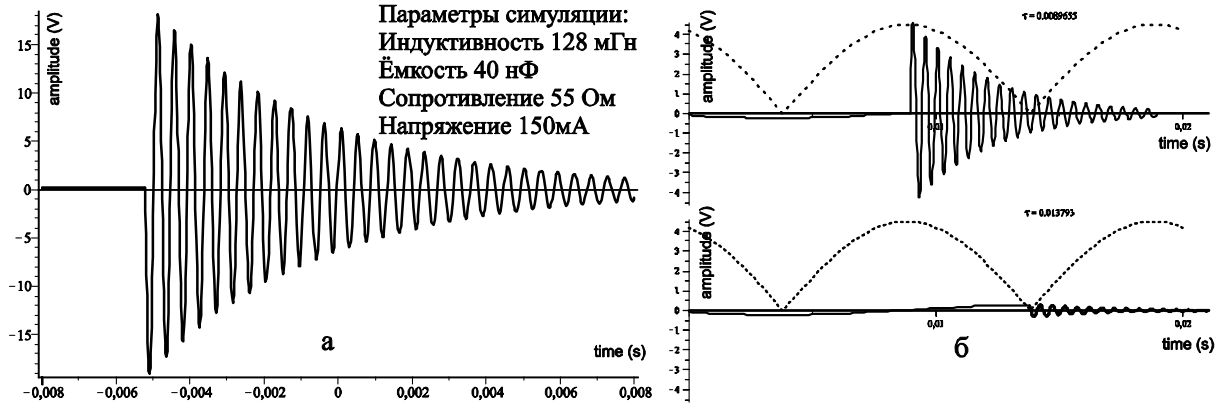


Рис. 3. На рис. а переходной процесс при выключении постоянного тока, на рис. б - максимальная и минимальная амплитуды переходного процессов в зависимости от фазы, в которой происходит отключение тока на колебательном контуре. Пунктиром обозначена траектория максимума переходного процесса

Для экспериментального наблюдения этого процесса была собрана электронная схема (рис 4). Экспериментальные данные хорошо повторили теоретические.

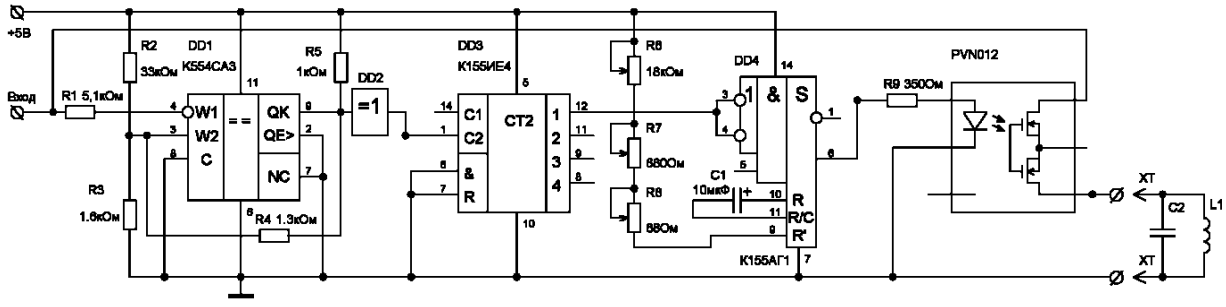


Рис. 4. Схема для наблюдения переходных процессов в колебательном контуре

Как при моделировании, так и в эксперименте хорошо проявляется тот факт, что минимальная амплитуда переходного процесса при отключении переменного тока в определенной фазе не превосходит по величине напряжение на контуре (рис. 3б). Если

сравнить переходные процессы при выключении постоянного тока и переменного тока в оптимальной фазе, то становится очевидным, что использование последнего варианта выгоднее, так как амплитуда переходного процесса уменьшается примерно в 80 - 90 раз. При этом сокращается продолжительность переходного процесса, что позволяет раньше подать 90-градусный импульс и раньше начать регистрацию сигнала (это важно при исследовании веществ с короткими временами поперечной релаксации).

Литература

1. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. Учеб. пособие. Под ред. В. И. Чижика. СПбГУ. 2009.
2. В. И. Чижик. Ядерная магнитная релаксация. Учеб. пособие. СПбГУ. 2004..
3. П. М. Бородин, А.В.Мельников, А.А.Морозов, Ю.С.Чернышев. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. ЛГУ. 1967
4. F. M. Кугушев, Н. С. Голубева, Основы радиоэлектроники, М., «Энергия», 1969

Особенности квадрупольной релаксации ^{23}Na в водных растворах

Курников С. Е., Донец А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ботаническая, д. 1
E-mail: serkurnikov@gmail.com

Введение

Растворы электролитов играют важную роль в физических, химических, биологических и технологических процессах, благодаря чему вызывают интерес к их исследованию. Изучение микроструктуры растворов электролитов методом ЯМР-релаксации является весьма перспективным. Метод позволяет оценить характер диссоциации в некоторых водных растворах на основе исследования времен релаксации на ядрах растворителя и растворенных веществ, в широком диапазоне температур и концентраций. Использование ЯМР-релаксации наряду с другим независимым методом, таким как квантовая химия, и дельнейшее сопоставление результатов, позволяет более детально изучить микроструктуру вещества.

Эксперимент

В ходе эксперимента проводились исследования на резонансах квадрупольных ядер хлора и натрия. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na в водных растворах $NaNO_3$ и NaCl.

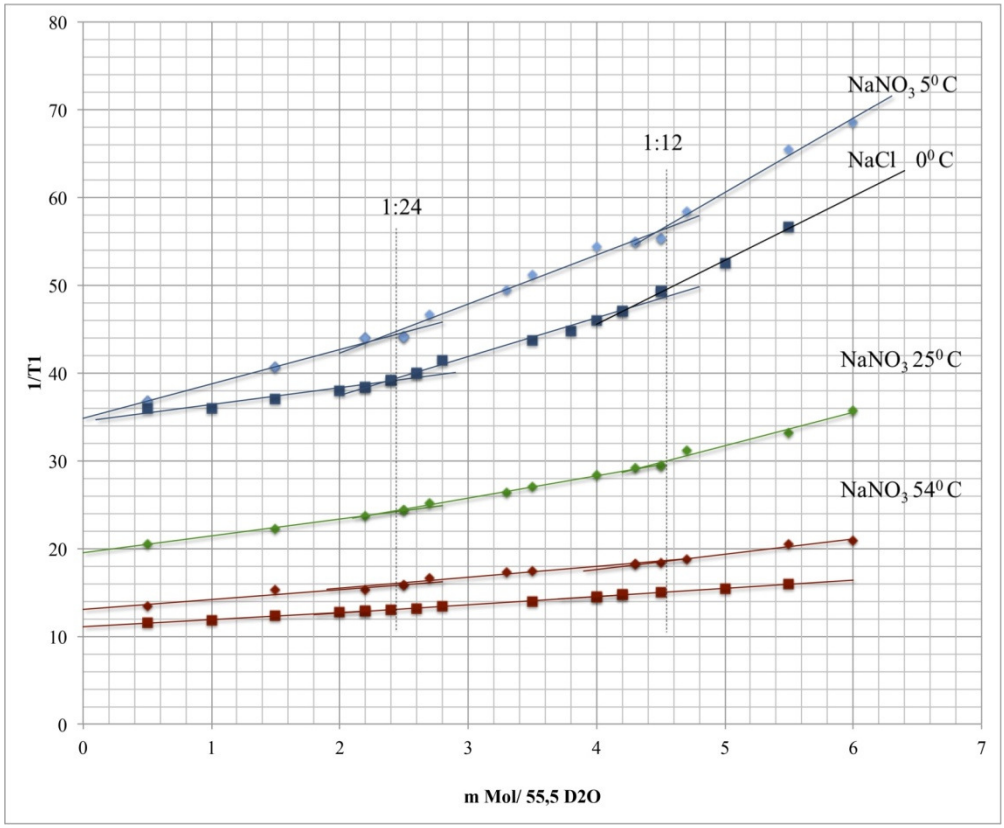


Рис. 1. Концентрационная зависимость спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na в водных растворах $NaNO_3$ при различных температурах

В области низких концентраций (до соотношения $[NaNO_3]:[D_2O]$ = 1:24, что соответствует m = 2,3 моля) в растворе присутствуют три подструктуры: ближайшее

окружение катиона, аниона и зона свободного растворителя. Катионы Na^+ координируют по две гидратные оболочки из 6 и 12 молекул растворителя, ион $NO3^-$ – одну из 6 молекул воды. Зависимость носит приблизительно линейный характер. При концентрации m = 2,3 моля наклон графика резко изменяется, следовательно, идет исчезновение струтуры свободного растворителя. Далее при увеличении концентрации соли наблюдается недостаток молекул растворителя для построения второй гидратной оболочки иона Na^+, что приводит к постепенному её разрушению. Изгиб при концентрации m = 4,6 моля ($[NaNO_3]:[D_2O]$ = 1:12) сигнализирует о полном исчезновении второго слоя гидратной оболочки иона Na^+. При последующем увеличении концентрации не исключено образование контактных ионных пар. Экспериментальные результаты находятся в хорошем согласии с данными полученными ранее на основе релаксации ядер растворителя.

Моделирование

Были проведены квантово-химические расчеты равновесной геометрии водных кластеров, образующихся вокруг катиона натрия. Первоначально проведено моделирования катиона Na^+, окруженного одной гидратной оболочкой, состоящей из 4 молекул воды. Увеличение водного окружения вокруг катиона проводилось путем поэтапного добавления молекул воды и оптимизации геометрии получаемого кластера.

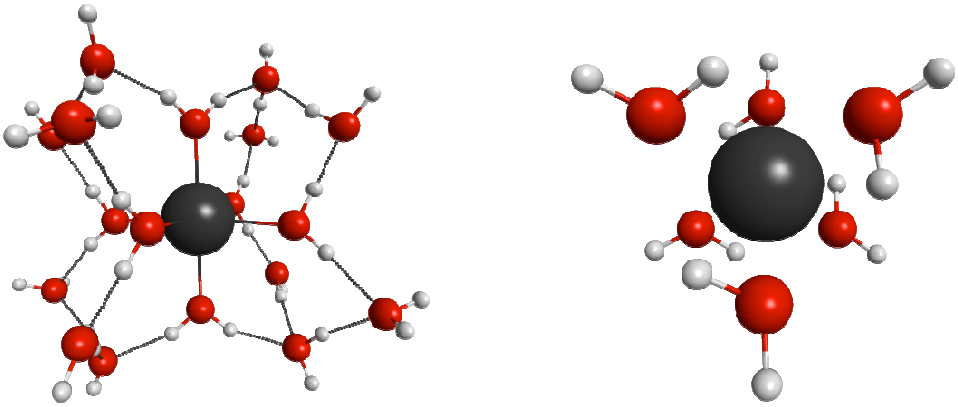


*Рис. 2. Микроструктура гидратных оболочек катиона натрия – Метод DFT, базис 6-31G++***

Начиная с 6 молекул воды, в гидратной оболочке катиона, были определены несколько наиболее устойчивых конфигураций гидратной оболочки, характеризующиеся минимальными значениями потенциальной энергии (см. Рис. 2). Основные группы симметрии полученных кластеров: D2d, C2, Th. Расстояния от иона до ближайших кислородов сохранялось в диапазоне 2,4 – 2,5 А. При добавлении следующих молекул воды, они вытеснялись в следующую структуру, составляющую вторую гидратную оболочку. Показано, что при моделировании катиона натрия в окружении 18 молекул растворителя ближайшее окружение катиона натрия также состоит из 6-х молекул воды. Во второй гидратной оболочке скоординировано 12 молекул растворителя. Расстояние между ионом и первой гидратной оболочкой сохраняется в диапазоне 2,38 – 2,46А, второй 3,4 - 3,6А.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных

С помощью квантово-химических расчетов было проведено детальное изучение величины градиента электрического поля и расчет констант квадрупольной связи для ядер дейтерия в структуре раствора. При усреднении констант квадрупольной связи для водного кластера, состоящего из 70 молекул воды, была получена оценка для скорости спин-решеточной релаксации дейтронов, которая достаточно хорошо согласовалась с

экспериментальными данными. Следующим этапом расчетов стало применение этой методики для расчета квадрупольной релаксации иона натрия в водных растворах электролитов.

Тензор ГЭП в месте расположения катиона натрия рассчитан для различных семейств симметрий гидратного окружения иона натрия. На рис. 3 можно видеть диапазон изменения компоненты ГЭП, что свидетельствуют о нарушения симметрии. Было проведено усреднение градиентов по подструктурам с различной симметрией и проведен соответствующий расчет скорости спин-решеточной релаксации ядер ионов натрия в водном окружении.

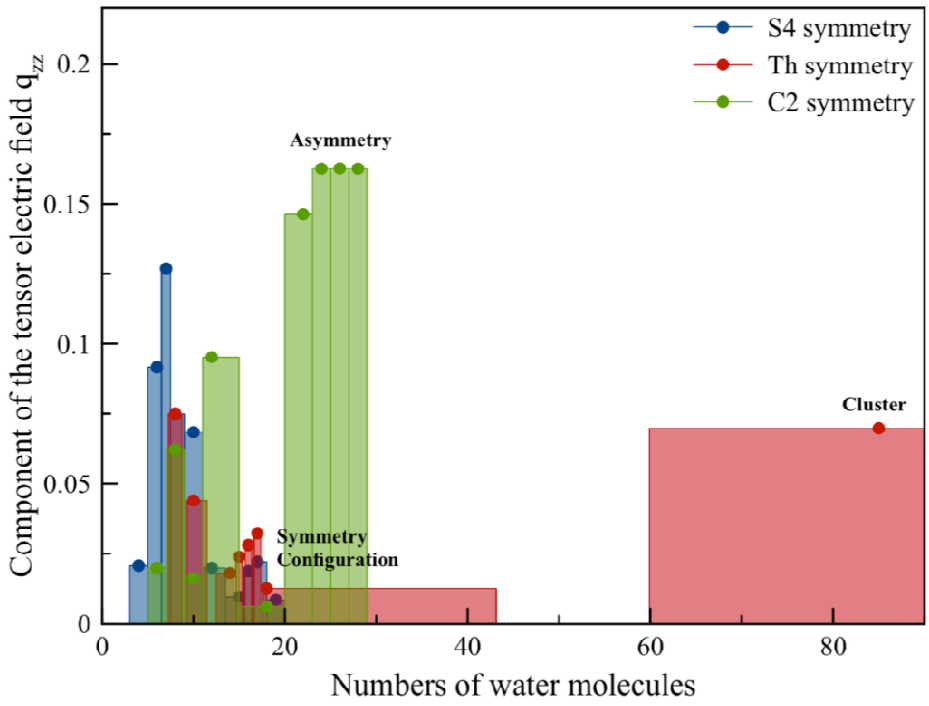


*Рис. 3. Зависимость главной компоненты ГЭП катиона натрия от количества молекул воды. Метод DFT, базис 6-31G++***

В табл.1 приведены расчётные данные скорости спин-решеточной, полученные с помощью независимого метода – квантово-химических расчётов.

Таблица 1.

Cluster	Symmetry	$\sqrt{1+\frac{\eta^2}{3}}\frac{e^2qQ}{h}$	$\frac{1}{T_{1,2}}c^{-1}$
$Na^+(H_2O)_{18}$	D_2 , T_h	5.398 MHz	28.84
$Na^+(H_2O)_{22}$	C_2	4.831 MHz	23,15

В дальнейшем планируется использовать данный подход для трехкомпонентных растворов, содержащих в качестве третьего компонента аминокислоту.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (No 11.15.337.2010), РФФИ (No 10-03-01043а).

Возможности пакетной обработки и аппроксимации данных в программе MagicPlot

Левантовский А. А.

ООО «Мэджикплот Системс», Санкт-Петербург
E-mail: support@magicplot.com
http://magicplot.com

Введение

MagicPlot – универсальное кросс-платформенное приложение для построения графиков, нелинейной аппроксимации и выделения пиков. Программа позволяет решать следующие основные задачи:

- построение графиков журнального качества, включая векторный экспорт;
- нелинейная аппроксимация пикоподобными функциями или произвольными формулами;
- обработка данных: преобразование Фурье, гистограммы, интегрирование, дифференцирование.

Обрабатываемые данные хранятся в файлах проектов с расширением .mppz, которые могут содержать множество таблиц данных, аппроксимаций и рисунков.

Пакетная обработка

Одной из часто встречающихся перед современным исследователем задач является обработка большего набора похожих данных по типовому алгоритму – *пакетная обработка*. Примером может служить серия спектров, над которой необходимо совершить одинаковые преобразования, к примеру, умножить все спектры на коэффициент, вычесть базовую линию и аппроксимировать их суммой нескольких пиков.

Обычно для осуществления пакетной обработки физикам и инженерам приходится писать программы или скрипты различной сложности. Главным преимуществом скриптов является максимальная универсальность и возможность повторного использования. Однако необходимость изучения языков программирования или специальных скриптовых языков, встроенных в некоторые программы, делает этот подход приемлемым лишь для определенной категории пользователей.

MagicPlot: графический подход

Перед разработчиком стояла задача придумать такой пользовательский интерфейс для функции пакетной обработки, который был бы прост в применении, не требовал знаний программирования и перехода в специальные режимы для записи макросов.

Функция пакетной обработки в программе MagicPlot основана на возможности программы по запоминания формул и «ссылок» на исходные данные для вычисления. Так, при выполнении обработки табличных данных в файле проекта сохраняются не только результаты обработки, но и формулы или настройки алгоритмов обработки со ссылками на исходные данные (столбцы таблиц). Таким образом, уже при обычной работе в программе фактически запоминается алгоритм обработки данных. При изменении формул или настроек обработки данных, а также откатке изменений, всегда запоминается только последний вариант, поэтому лишние этапы обработки, которые моли бы возникнуть в таком случае при записи макроса или скрипта, не образуются.

Имея образец обработанных данных достаточно создать копию этих данных вместе со всеми вычисленными данными и *связывающими их формулами*, после чего заменить исходные данные новыми и пересчитать формулы (рис. 1).

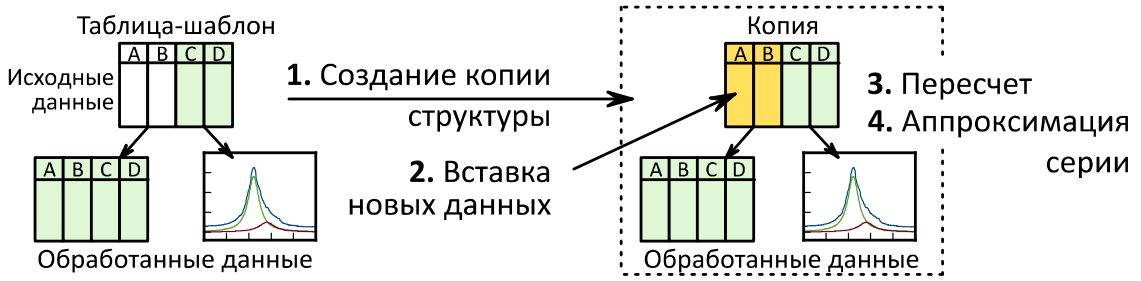


Рис. 1. Схема обработки одного файла серии

Аппроксимации серии данных в MagicPlot

Диалоговое окно аппроксимации серии данных открывается после завершения пакетной обработки (рис. 2). Программа позволяет просматривать графики в произвольном порядке. Для каждого графика модель аппроксимации (формулы) и начальные значения параметров могут браться из предыдущего графика или всегда из первого (шаблона) в зависимости от настройки.

Аппроксимацию можно производить как в автоматическом режиме, т.е. подряд, так и в полуавтоматическом, обрабатывая по одному графику за раз с возможностью контролировать и корректировать результат для каждого набора данных.

По завершении аппроксимации серии данных создается итоговая таблица, содержащая значения параметров и их погрешностей для каждого графика.

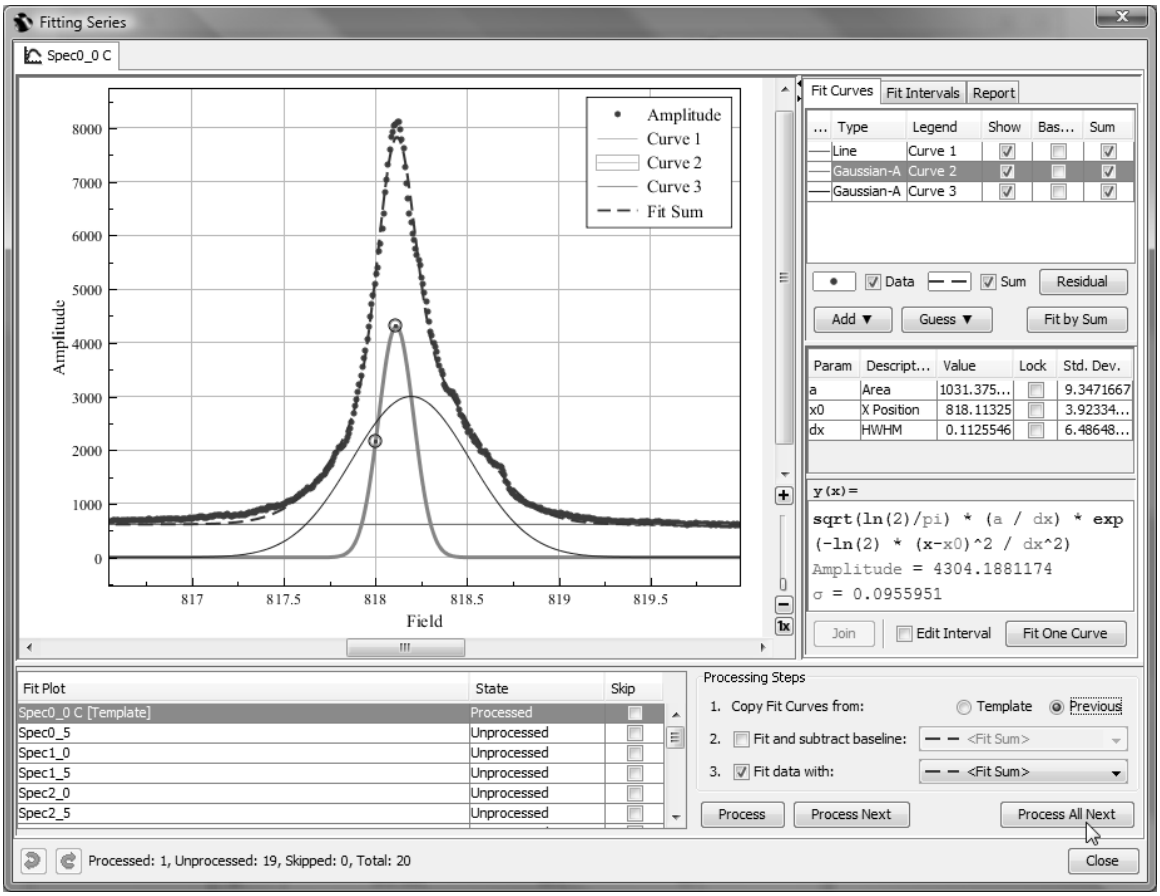


Рис. 2. Окно пакетной аппроксимации

Возможности программы будут продемонстрированы во время доклада. Бесплатную версию *MagicPlot Student*, а также 30-дневную тестовую версию *MagicPlot Pro* можно скачать на сайте magicplot.com.

Исследование молекулярной подвижности ионной жидкости тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия методом ЯМР

Лукашев П. В., Бруй Е. В., Матвеев В. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: Lukashev_Pjer@mail.ru

Введение

Ионные жидкости (RTIL) - это соли, содержащие органический катион и органический либо неорганический анион, жидкие при комнатной температуре (RTIL). Благодаря своим особым химическим и физическим свойствам, таким, как низкая летучесть, негорючесть, высокая ионная проводимость, широкие окна электрохимической и термической стабильности, ионные жидкости в настоящее время представляют большой интерес для различных применений в качестве новых растворителей во многих областях.

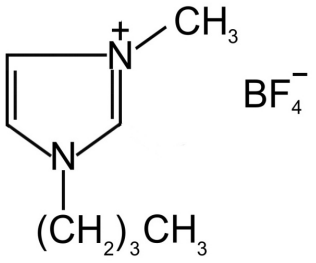


Рис. 1. Структурная формула ИЖ
1 – бутил – 3 – метилимидазол тетрафторбората

В последние годы большое внимание привлекают к себе ионные жидкости, в основе содержащие катион структуры 1-алкил-3-метилимидазол. Интересной особенностью подобных систем является присущая им амфифильность, то есть способность к самоогрегации при определенных концентрациях.

Цель работы

Задачей данной работы является исследование подвижности систем тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия - вода различной концентрации методом ЯМР и ЯМР-релаксации, сопоставление результатов с результатами полученными другими методами и ранее полученными ЯМР данными для таких систем и чистых ионных жидкостей.

Обзор литературы

В литературе были найдены данные о зависимостях плотности (1,21г/см^3 для чистой жидкости, вязкости (для чистой жидкости 106,82сР), ионной проводимости (7См/см$^{-1}$) и поверхностного натяжения (35мН/м) от концентрации в водных растворах $[bmim]BF_4$. Также имеются данные о критической концентрации мицелообразования для таких систем, которая равна приблизительно kkm=1моль/литр, что значительно выше критической концентрации мицелообразования для других поверхностно-активных веществ. Был проведен анализ литературы, посвященной исследованию ионных жидкостей методом ЯМР, результатов, полученных ранее на кафедре КМЯ СПбГУ.

Результаты

Образцы были приготовлены Алиной Коневой, химический факультет СПбГУ. Измерения были проведены на оборудовании Инструментального центра университета г. Турку на рабочей частоте 400 МГц для ядер ^{1}H. Были получены спектры ядер водорода и углерода, а также температурные зависимости скоростей релаксации в диапазоне температур 273-298K для тех же ядер. В данной работе приведены результаты обработки данных по релаксации ^{1}H и химическим сдвигам ^{13}C.

Из данных по релаксации ^{1}H были определены энергии активации для различных групп. На рис.2 представлены зависимости энергий активации, определенные из температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации, для различных групп. Как видно из графика, при переходе через критическую концентрацию мицелообразования энергия активации различных групп меняется по-разному. Энергии активации CH-группы имидазолиевого кольца, расположенной вблизи длинной алкильной цепочки, метильной группы CH3-N, а также воды существенно уменьшаются при переходе через критическую концентрацию мицелообразования. Это позволяет сделать предположение, что мицелообразование сопровождается процессом, облегчающим вращение данных групп.

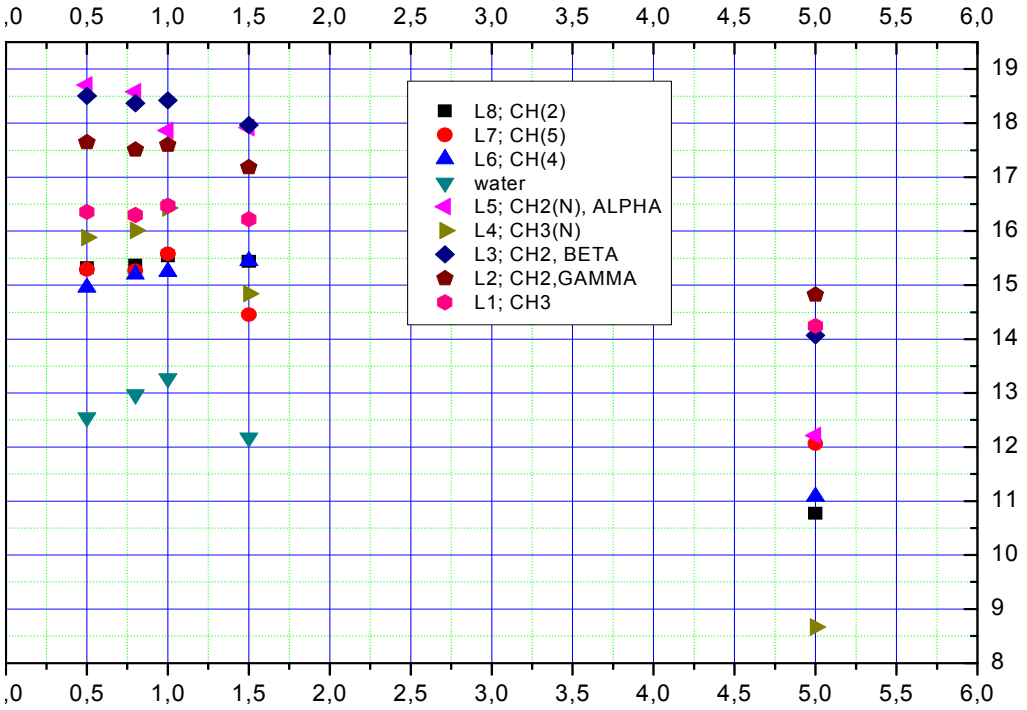


Рис. 2. Зависимость энергий активации протонов [bmim]BF4 от концентрации в водном растворе. Концентрация выражена в kkm (критическая концентрация мицелообразования)

Энергии активации активации других групп не претерпевают существенных изменений. Однако, при большой концентрации (5kkm) энергии активации всех без исключения групп катиона значительно уменьшаются (данные по воде для этой концентрации отсутствуют).

Что касается химических сдвигов (рис. 3), измеренных в спектре углерода, то здесь разные группы также ведут себя по-разному. Химический сдвиг групп L2,L3, L7,L8 демонстрирует рост, в пределах 0,05 ppm (5гц), при увеличении концентрации с 0,5 kkm до 1,5 kkm. Остальные группы не обнаруживают существенной динамики.

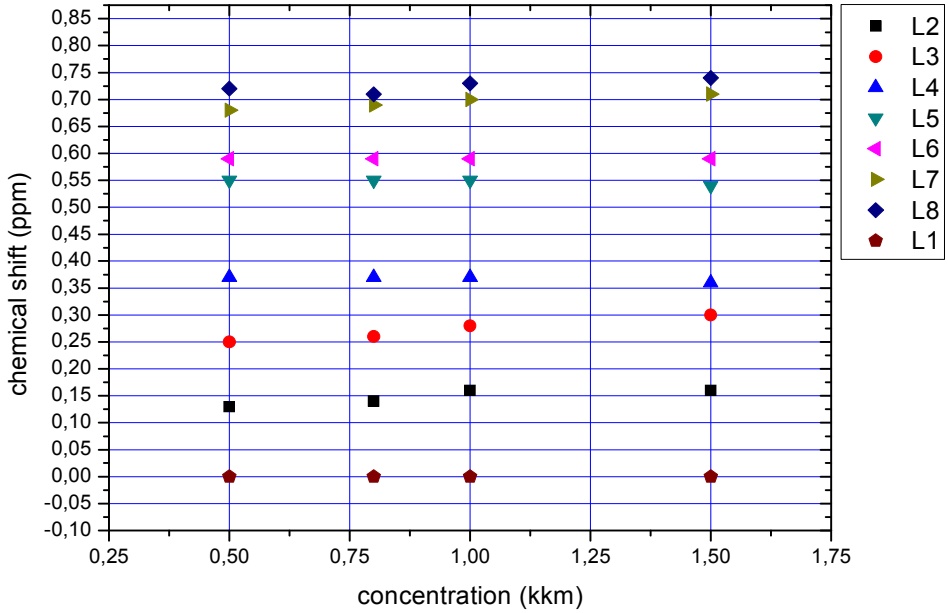


Рис. 3. Зависимости изменения химических сдвигов от концентрации для различных групп в углеродном спектре [bmim]BF4

Работа поддержана грантом РФФИ 10-03-01043, а также научными программами Санкт-Петербургского государственного университета.

Исследования ЯМР суперпарамагнитных наночастиц оксида железа как биомаркеров магнитнорезонансных аналитических микроплатформ

Наумова А. Н.[1], Клименков Б. Д.[1], Легостаев Д. О.[1], Марченко Я. Ю.[2], Черненко Ю. С.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
197376, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5
[2]ФГУП Гос. НИИ особочистых биопрепаратов ФМБА
197110, Санкт-Петербург, ул. Пудожская, д. 7
E-mail: anyanatova@ya.ru

Введение

Чувствительные и поддающиеся количественному анализу измерения по обнаружению клинически значимых биомаркеров, болезнетворных микроорганизмов и клеток в биологических образцах являются весьма важными для диагностики заболеваний, мониторинга злокачественных образований и определения эффективности лечения. Существующие в настоящее время методы и способы реализации данных измерений требуют достаточно много времени и относительно большие объёмы биологических образцов для получения достоверных результатов. Магнитнорезонансная методика измерений на основе суперпарамагнитных наночастиц оксида железа имеет явное преимущество над традиционными методами детектирования биологических объектов главным образом за счёт того, что эти наночастицы позволяют выполнять высокочувствительные измерения в небольших объёмах образца, так как сами биологические образцы не проявляют магнитных свойств. Основной принцип обнаружения интересующих нас молекул в исследуемых образцах использует суперпарамагнитные наночастицы в качестве бесконтактных датчиков, которые изменяют время спин-спиновой релаксации молекул воды, окружающих молекулярно-меченые наночастицы [1, 2].

Целью настоящей работы является исследование ЯМР-релаксации и оптимизация свойств наночастиц оксида железа, используемых в качестве биомаркеров, являющихся одним из основных функциональных элементов магнитнорезонансной биосенсорной аналитической микроплатформы.

Образцы и эксперимент

В качестве образцов использовались суперпарамагнитные наночастицы оксида железа в модельных водных растворах: в дистиллированной воде, в 2% геле «агар-агар» (смесь молекул воды и биомакромолекул полисахаридов агарозы и агаропекина), в водном растворе альбумина (50 г/л) (смеси воды и простых, растворимых в воде белков). Измерения проводились на спектрометре ЯМР CXP-300 (Брукер, Германия) (индукция магнитного поля - 7.1 Тл, резонансная частота на ядрах протонов – 300 МГц) и ЯМР-релаксометре «*Спин Трэк»* (индукция магнитного поля - 0.33 Тл, резонансная частота на ядрах протонов – 14 МГц).

Для измерения времени T_1 и, соответственно, скорости релаксации $R_1=1/T_1$ использовалась импульсная последовательность «инверсия-восстановление» 180°-τ-90° (длительность 90° импульса 4.6 мкс; длительность 180° импульса 8.9 мкс; длительности пауз между 180° и 90° импульсами находились в пределах от 10 мкс до 10 с, всего 16 точек; длительность паузы между 180° импульсами 10 с).

Для измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 и, соответственно, скорости релаксации $R_2=1/T_2$ применяли последовательность импульсов Carr-Purcell-Meilboom-Gill (длительность 90° импульса 4.6 мкс; длительность 180° импульса 8.9 мкс; время эхо от 1 мкс до 7 мс для разных образцов; 512 сигналов эхо).

Скорость R_2* вычислялась по ширине линии спектра (R_2*=$\pi\Delta\upsilon_{1/2}$), где $\Delta\upsilon_{1/2}$ – ширина спектральной линии на половине высоты. Измерения проводились только на частоте 300 МГц, использовалась одноимпульсная последователь (длительность 90° импульса 0.5 мкс, пауза между импульсами 3 с, количество накоплений от 4 до 32 в зависимости от уровня шумов).

Результаты и обсуждение

По результатам измерений были построены графики зависимости скоростей продольной R_1, поперечной R_2 и эффективной спин-спиновой R_2* ядерной магнитной релаксации протонов воды от концентрации суперпарамагнитных наночастиц оксида железа в дистиллированной воде, в геле “агар-агар”, в растворе альбумина для двух частот ЯМР: 300 и 14 МГЦ.

Анализ концентрационных зависимостей скоростей продольной и поперечной релаксации протонов дистиллированной воды и систем «биополимер – вода» в присутствии суперпарамагнитных наночастиц оксида железа показывает, что:

- скорость продольной релаксации протонов дистиллированной воды и систем «биополимер – вода» возрастает линейно с увеличением концентрации суперпарамагнитных молекул;
- с уменьшением индукции магнитного поля (в пределах исследованного диапазона) скорость продольной релаксации протонов дистиллированной воды и систем «биополимер – вода» растет, что свидетельствует о наличии частотной дисперсии времен спин-решеточной ЯМР релаксации. И чем выше концентрация суперпарамагнитных наночастиц оксида железа в водном растворе, тем больше рост скорости продольной релаксации в более низком магнитном поле;
- скорость поперечной релаксации протонов дистиллированной воды и систем «биополимер – вода» возрастает линейно с увеличением концентрации суперпарамагнитных молекул;
- с уменьшением индукции магнитного поля (в пределах исследованного диапазона) рост скорости поперечной релаксации для протонов дистиллированной воды практически одинаков, а для протонов систем «биополимер – вода» ее рост незначителен;
- скорость эффективной поперечной релаксации протонов дистиллированной воды и систем «биополимер – вода» возрастает линейно с увеличением концентрации суперпарамагнитных молекул. Наиболее значительный рост скорости эффективной поперечной релаксации протонов наблюдается для геля “агар-агар”;
- наибольшее абсолютное значение релаксационной эффективности r_2* зафиксировано в геле «агар-агар» в более высоких магнитных полях, что свидетельствует о наличии у суперпарамагнитных наночастиц оксида железа свойств T_2* контрастирующих агентов, которые усиливаются при повышении индукции магнитного поля B_0;
- сокращение T_2^* протонов воды суперпарамагнитными наночастицами оксида железа объясняется релаксацией, индуцированной диффузией молекул воды в пределах градиентного магнитного поля вокруг парамагнитного гидратированного иона.

Была исследована также релаксационная эффективность магнитных наночастиц оксида железа, стабилизированных глицином, декстраном и хитозаном. Суспензии оксида железа получали методом соосаждения по схеме Массарта с последующей стабилизацией заряженным ионом глицина, нейтрального низкомолекулярного

декстрана и хитозана. В зависимости от глубины реакции получали суспензии частиц разной устойчивости. Предварительными наблюдениями установлено, что степень агрегации и, следовательно, размер частиц в суспензии влияет на время седиментации суспензии. Осаждение ускоряется при внесении образцов в поле магнита. Образцы с размером наночастиц меньше 100 нм сохраняли устойчивость в течение суток, а образцы с размером частиц выше 300 нм были неустойчивы и быстро расслаивались.

Проведенные полуколичественные измерения времен релаксации в образцах с заменой низкомолекулярного декстрана на декстран с ММ 40000 Д свидетельствуют о существовании эффекта экранирования ядра нанокристалла магнетита звеньями полисахарида. При возрастании молекулярной массы происходит увеличение толщины оболочки наночастиц и возрастание стабильности суспензии. Лимитация подхода молекул воды к поверхности магнетита сказывается на уменьшении релаксационной эффективности оксида железа. Способность к гидратации гликозидных звеньев декстрана оставляет возможность диффузионного сближения молекул воды с магнетитом. Можно предполагать, что уменьшение релаксационной эффективности при возрастании толщины оболочки описывается диффузионными уравнениями с привлечением понятия микровязкости среды оболочечного слоя. Зарядовое состояние оболочки наночастицы не оказывает прямого воздействия на механизм релаксации магнитных частиц оксида железа, но вторичное воздействие за счет повышения агрегационной устойчивости может быть достаточно велико. Наночастицы, стабилизированные хитозаном, несут положительный заряд аминогрупп, который электростатически препятствует ассоциации частиц. Показано, что образование крупных ассоциатов ферримагнитных частиц оксида железа ведет к резкому возрастанию эффективного магнитного момента. Крупные ассоциаты допустимо аппроксимировать магнитными диполями, которые искажают постоянное магнитное поле. Появление градиента магнитного поля в масштабе 100 нм и выше вызывает сильное расхождение в значениях времен магнитной релаксации T_2 и T_2*, что и наблюдалось на опыте. В случае суспензий наночастиц оксида железа, стабилизированных хитозаном, размерное распределение частиц смещено в сторону мелкодисперсной фазы, что приводит к ожидаемому сужению линии воды в спектрах ЯМР.

Таким образом, было установлено, что к факторам, влияющим на способность магнитных наночастиц индуцировать уменьшение T_2^*, относятся физические размеры частицы и ее оболочки, химические свойства оболочки и окружающей среды, движение частиц и протонов, и неоднородности в самих частицах. Выяснение влияния свойств оболочки на уменьшение T_2^* может обеспечить полезную основу для разработки более мощных оптимальных биомаркеров для молекулярной нанодиагностики.

По результатам исследований были сформулированы требования к разработке магнитнорезонансной аналитической микроплатформы для молекулярной и клеточной экспресс-диагностики заболеваний, используемой в качестве базы лаборатории на чипе.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.B37.21.0568).

Литература

1. Magnetic Nanoparticles and microNMR for Diagnostic Applications. Shao H, Min C, Issadore D, Liong M, Yoon TJ, Weissleder R, Lee H. Theranostics. 2012;
2. Magnetic nanoparticle biosensors. Jered B. Haun, Tae-Jong Yoon, Hakho Lee and Ralph Weissleder. Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, Volume 2, Issue 3, pages 291–304, May/June 2010;

Применение МР-томографии в задачах адронной терапии

Немнюгин С. А., Бояровски С., Рубан О. В., Соснов Д. Е.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 3
E-mail: snemnyugin@mail.ru, bojarovski@gmail.com, jellga@ya.ru, kot_dymok@bk.ru

Введение

Одной из важнейших задач современной медицины является лечение онкологических заболеваний. В этой области существуют три основные методики: хирургия, химиотерапия и лучевая терапия. Последняя основана на использовании ионизирующего излучения для повреждения ДНК раковых клеток [1]. Для этой цели используют как жесткое электромагнитное излучение (традиционная лучевая терапия), так и пучки протонов или ядер углерода (адронная терапия).

Адронная терапия — метод лечения онкологических заболеваний, предложенный в начале 1950-х и активно развивающийся в настоящее время. В основе адронной терапии лежит явление «пика Брэгга»: свойство тяжелых заряженных частиц отдавать максимум энергии веществу на конечной стадии пробега (рис.1) [2, 3].

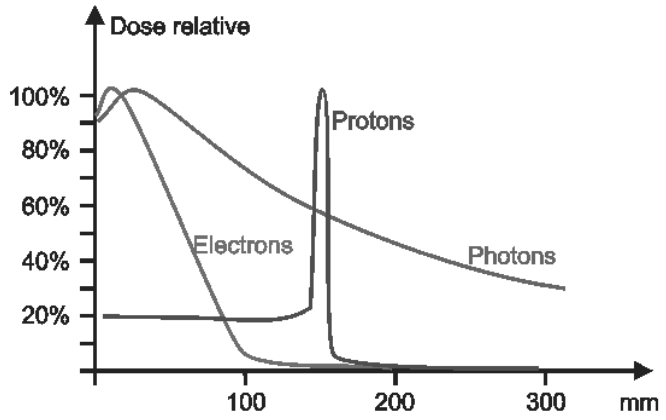


Рис. 1. Профили поглощенной дозы для фотонов, протонов и электронов

Как видно из рис. 1, эффект пика Брэгга позволяет получить гораздо более точную локализацию дозы в тканях. Таким образом, адронная терапия лишена основного недостатка традиционной лучевой терапии — повреждения здоровых тканей; а значит, ее можно использовать и в тех случаях, когда традиционная лучевая терапия неприменима (в детской онкологии, в случае близости опухоли к жизненно важным органам). Изменяя энергию пучка, можно изменять положение пика с точностью до миллиметров, сканируя таким образом весь объем опухоли.

Понятно, что для решения таких задач требуется тщательное планирование лечения, включающее компьютерное моделирование.

Моделирование сложной геометрии

Для численного анализа сложных анатомических структур и моделирования биомеханических процессов в теле человека требуется его полная геометрическая модель, которая включает в себя информацию о его внутренней структуре.

Самая распространенная технология, которая используется при исследовании внутренней структуры тела — это томография. При этом магнитно-резонансная томография дает более контрастные изображения мягких тканей и опухолей, а также не использует ионизирующего излучения.

DICOM-файлы

Результаты томографического обследования хранятся в файле специального формата DICOM. DICOM (Digital Imaging and COmmunications in Medicine) — индустриальный стандарт для обработки, хранения, печати и передачи медицинской информации между компьютерами, опирающийся на стандарт Open System Interconnection (OSI), разработанный Международной организацией по стандартам [4]. Стандарт DICOM 3.0 редакции 2011 года описывает «паспортные» данные пациента, условия проведения исследования, положение пациента в момент получения изображения и т.п., для возможности проведения медицинской интерпретации данного изображения.

Данный стандарт использует собственные внутренние технологии хранения, в связи с чем возникает необходимость перевода одиночных и серийных изображений в элементы трехмерной геометрии для использования в моделировании.

Восстановление трёхмерной геометрии

В самом общем случае, при томографии получается набор двумерных изображений, на которых в виде интенсивности пикселей закодирована плотность тканей. На основе этого представления с помощью алгоритмов компьютерного зрения и обработки полигональной геометрии можно получить полную геометрическую модель всех анатомических объектов томографического изображения в виде трёхмерных полигональных сеток.

Для этой цели был разработан процесс восстановления геометрии, состоящий из следующих шагов:

- сегментация — разделение вокселей (*voxel – volumetric + pixel* – элемент объемного изображения) на области по значению на шкале Хаунсфилда (шкала, показывающая линейное ослабление излучения в веществе относительно дистиллированной воды);
- восстановление вогнутой оболочки полученных трёхмерных областей с помощью алгоритма альфа-форм;
- триангуляция полученной оболочки — построение топологии полигональной сетки для данного анатомического объекта [5].

Преимущество полигональной геометрической модели: по результатам группы Sarrut et al [6], при использовании полигональных моделей со свободной границей для представления тканей вместо сетки из параллелепипедов можно добиться ускорения вычислений в 15 раз. Это происходит из-за уменьшения количества шагов для вычисления траектории частицы при переходах между вокселями с одинаковым составом. Траектория частицы вычисляется только при входе и выходе из области связанных однородных вокселей.

Дальнейшее моделирование

Для моделирования взаимодействия пучков частиц с веществом широко применяются такие программные пакеты, как FLUKA [7] и Geant4 [8, 9]. В данной работе использовался пакет Geant4.

Построение трехмерной геометрии в Geant4

На основе стандартного примера-приложения для Geant4 и исходных кодов ПО для преобразования файлов DICOM в стандартные форматы изображений было написано приложение, позволяющее строить трехмерную мишень в Geant4 по набору файлов DICOM. К стандартному примеру добавлена возможность изменения набора и характеристик тканей для моделирования, улучшена работа с плотностями тканей, реализована возможность использования файлов с многослойным содержимым [10].

Моделирование задач адронной терапии

С помощью приложений, разработанных для Geant4, были получены следующие результаты: проведено моделирование пиков Брэгга для нескольких типов биологических тканей, исследовано влияние неоднородностей в мишени, а также изменения химического состава ткани на характеристики пиков Брэгга, проведено моделирование пиков для мишеней сложной геометрии, восстановленных по томографическим снимкам [11].

Литература

1. Ugo Amaldi. Nuclear physics applications in diagnostics and cancer therapy // Nuclear Physics. 2005. A751. P. 409-428.
2. Jones B. The Potential Clinical Advantages of Charged Particle Radiotherapy using Protons or Light Ions // Clinical Oncology. 2008. V 20. P 555-563.
3. Wilson R. Radiological use of fast protons // Radiology, Ed. by Radiological Society of North America. 1946. P 487-491.
4. The Official DICOM website: *http://medical.nema.org*.
5. Автоматическое построение трёхмерной геометрической модели по заданному набору томографических снимков, Бояровски Стефан, магистерская диссертация 2012.
   http://se.math.spbu.ru/SE/diploma/2012/b/Bojarovski_diploma.pdf
6. David Sarrut and Laurent Guigues, Med. Phys. 35, 1452 (2008), DOI:10.1118/1.2884854
7. The Official FLUKA Site. http://www.fluka.org.
8. The Official Geant4 Site: http://geant4.web.cern.ch/
9. G. Cuttone, F. Di Rosa, G. Ruso, S. Guatelli, B. Mascialino, M. G. Pia. Hadrontherapy GEANT4 application: how Monte Carlo helps hadrontherapy. 13th UK Monte Carlo User Group Meeting.
10. Соснов Д. Конвертирование изображений из медицинского формата DICOM в стандартный формат растровых изображений без искажений. // Материалы I Всерос. научной студенческой конф. «Медико-биологические науки: достижения и перспективы». Томск: СибГМУ. 2011. С.101-104
11. Немнюгин С.А., Мерц С.П., Рубан О.В., Соснов Д.Е. Применение технологий высокопроизводительных вычислений в задачах адронной терапии. // Научный сервис в сети Интернет: поиск новых решений. Труды международной суперкомпьютерной конференции. М.: МГУ. 2012. С.384-391.

Влияние растворителя на геометрию водородной связи OHN в комплексе хлоруксусной кислоты с 2-метилпиридином

Пылаева С. А.[1], *Кёппе Б.*[2], *Толстой П. М.*[1], *Денисов Г. С.*[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
[2]*Max Born Institute for Nonlinear Optics and Short Pulse Spectroscopy*
12489, Max-Born-Straße 2 A, Berlin, Germany
E-mail: svetlana.pylaeva@gmail.com

Геометрия межмолекулярных комплексов в растворе очень чувствительна к изменению внешних условий [1]. Комплексы с сильными водородными связями в растворе особенно подвержены такому влиянию [2]. Флуктуации молекул растворителя приводят к постоянному изменению геометрии водородной связи, создавая ансамбль быстро меняющихся структур [3, 4], называемых иногда в литературе «сольватомерами» [5]. В случае полярного апротонного растворителя характерное время флуктуации молекул обычно лежит в субнаносекундной области. Взаимодействие с диполями растворителя вызывает изменения геометрии растворенного комплекса с теми же характерными временами [6]. На данный момент количественные описания распределения положений протона в зависимости от конфигурации сольватной оболочки встречаются редко [6c].

В данной работе был исследован комплекс хлоруксусной кислоты с 2-метилпиридином экспериментально и теоретически. Для данной системы ожидается большее диполь-дипольное взимодействие с растворителем, чем для заряженных (анионных) комплексов с OHO водородными связями, так как при переходе протона от кислоты к пиридину появляется значительный дипольный момент.

Экспериментально изучались спектры ЯМР и ИК спектры поглощения комплекса в растворе дихлорметана при температуре около 170 K. По химическому сдвигу мостикового протона (рис. 1а) можно сказать, что в комплексе образовалась короткая и сильная водородная связь. ИК спектр комплекса в области колебания C=O (рис. 1б) может быть разложен на две компоненты, соответствующие молекулярной и цвиттер-ионной форме комплекса.

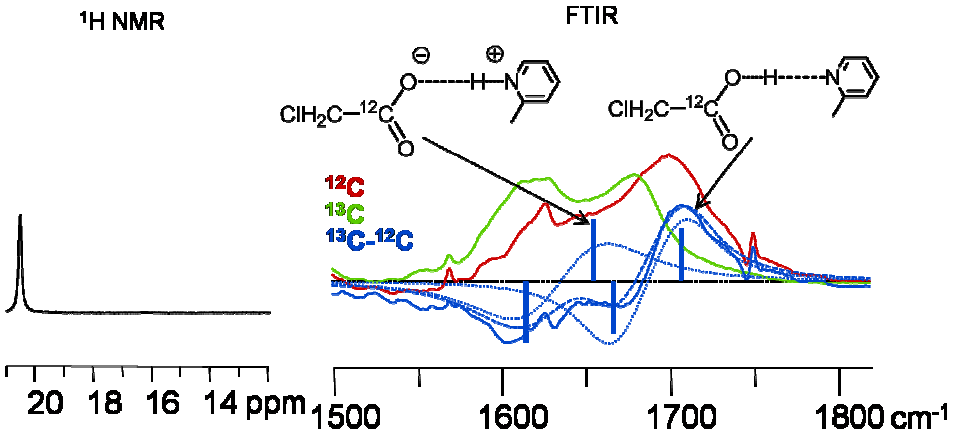


Рис. 1. Низкотемпературные спектры комплекса хлоруксусной кислоты с 2-метилпиридином в дихлорметане:
а) [1]H ЯМР спектр и б) ИК спектр в области колебания C=O

Для теоретического описания влияния сольватной оболочки на геометрию комплекса была выполнена серия квантово-химических расчетов с использованием программного пакета Gaussian09 на уровне теории B3LYP/6-311**G++. Для комплекса в вакууме была рассчитана равновесная геометрия, частоты колебаний и константы химического экранирования; проведено сканирование поверхности потенциальной энергии (PES) вдоль по координате переноса протона. Полученный ангармонический потенциал имеет единственный минимум, соответствующий равновесному положению протона у карбоксильной группы (рис.2). Второго минимума, соответствующего цвиттер-ионной форме, не наблюдается.

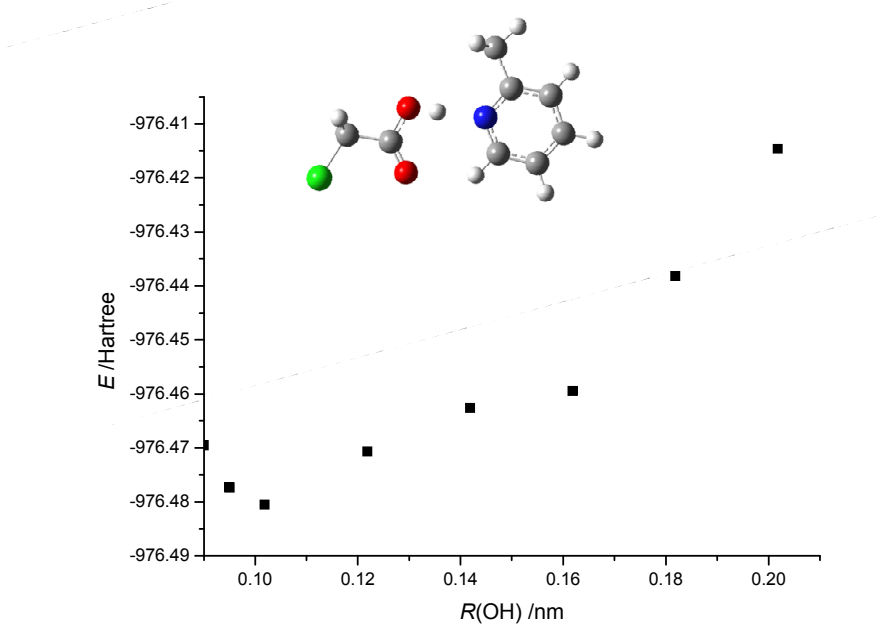


Рис. 2. Комплекс хлоруксусной кислоты с 2-метилпиридином в вакууме и срез PES вдоль координаты движения протона

В работе обсуждается, как изменится это качественное расхождение между расчетами и экспериментом при учете влияние растворителя в виде бесконечного поляризуемого диэлектрика и в виде явного учета ближайших молекул растворителя.

Литература

1. (а) J.F. Haw, T. Xu, J.B. Nicholas, P.W. Goguen, Nature 389, 832 (1997); (б) G. Zundel, J. Mol. Struct. 322, 33 (1994). (в) T. Kuc, Z. Pawelka, L. Sobczyk, PCCP 3, 5201 (2001).
2. (а) J.E. Del Bene, M.J.T. Jordan, J. Phys. Chem. A 106, 5385 (2002); (б) P.M. Tolstoy, S.N. Smirnov, I.G. Shenderovich, N.S. Golubev, G.S. Denisov, H.-H. Limbach, J. Mol. Struct. 700, 19 (2004).
3. T. Murakhtina, J. Heuft, E.J. Meijer, D. Sebastiani, ChemPhysChem. 7, 2578 (2006).
4. M.L. Cowan, B.D. Bruner, N. Huse, J.R. Dwyer, B. Chugh, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser, R.J.D. Miller, Nature 434, 199 (2005).
5. C.L. Perrin, J.S. Lau, J. Am. Chem. Soc. 128, 11820 (2006).
6. (а) L. Sobczyk, Appl. Magn. Res. 18, 47 (2000); (б) R.D. Bach, O. Dmitrenko, M.N. Glukhovtsev, J. Am. Chem. Soc. 123, 7134 (2001); (в) M. Garcia-Viloca, A. Gonzalez-Lafont, J. M. Lluch, J. Am. Chem. Soc. 121, 9198 (1999).

Гидратация функциональных групп глицина и β-аланина

Рабдано С. О., Донец А. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: sevastyan@rabdano.ru
http://spbsu-nmr.tk

Введение

Характер гидратации ионов простых солей в водных растворов электролитов хорошо изучен и представлен в литературе [1]. Однако, при наличии у растворенных молекул групп, для которых характерны гидрфобные и гидрофильные взаимодействия с водным окружением, система усложняется и представляет чрезвычайный интерес при изучении сложных растворов белков. Каждая группа имеет свою гидратную оболочку, характеризующуюся собственной подвижностью и размером. Параметры гидратации этих групп могут быть определены при помощи исследования методом ЯМР-релаксации на ядрах растворителя (^{1}H, ^{2}H, ^{17}O) [1,2].

Определение B-коэффициентов из концентрационных зависимостей скоростей ЯМР-релаксации не позволяет выделить вклады в релаксацию от гидратных оболочек различных групп сложной органической молекулы [2-6]. Более тонкая модель аддитивных вкладов [1] от подструктур растворителя дает возможность изучить водное окружение различных групп органической молекулы: карбоксильной [7], амино, метиленовой, метильной и других.

ЯМР эксперименты

В работе проведены исследования растворов β-аланина и глицина в дейтерированной воде (99,8% D_2O). Исходя из растворимости аминокислот, растворы были изготовлены в следующих диапазонах концентраций: от 0 до 8 моль для β-аланина и до 3,1 моль для глицин.

Времена спин-решеточной релаксации дейтронов измерялись на релаксометре Bruker SXP 4-100. Функции восстановления намагниченности во всех экспериментах описывались одной экспонентой. Точность определения времен релаксации – 2%. Диапазон температур: 2˚ – 60˚ C.

Метод ЯМР-релаксации

В случае быстрого обмена молекул растворителя между всеми подструктурами раствора концентрационная зависимость скорость релаксации ядер растворителя линейна. Отклонение от линейности может быть объяснено изменением в структуре раствора:

$$\frac{1}{T_1} = \left(1 - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{m n_i}{55{,}5}\right) \frac{1}{T_{1N}} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{m}{55{,}5} \frac{n_i}{T_{1i}},$$

здесь T_{1N} – время релаксации свободной воды, m – моляльность раствора, n_i – количество молекул H_2O в i-й подструктуре, N – количество подструктур. С увеличением концентрации нехватка молекул воды приводит к разрушению наиболее слабой структуры свободного растворителя. Это позволяет оценить координационное число растворенной молекулы по положению изгиба на графике концентрационной зависимости скорости релаксации: молекула β-аланина координирует 32 молекулы растворителя (Рис. 1), глицин – 25.

Уменьшение времени релаксации дейтронов воды при увеличении концентрации раствора может быть вызвано изменением подвижности (времен корреляции τ_c) и вариацией констант квадрупольной связи (χ):

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau_c \chi^2.$$

Молекулы изучаемых аминокислот отличаются на одну метиленовую группу. Это было учтено при расчете скорости релаксации дейтронов в гидратной оболочке этой группы. Использовалось допущение, что времена релаксации дейтронов вблизи карбоксильной и аминогрупп равны. Это подтверждают результаты моделирования, значения времен корреляции и градиенты электрических полей в гидратных оболочках этих групп достаточно близки. На рис. 2 и рис. 3 приведены температурные и концентрационные зависимости скоростей релаксации дейтронов вблизи этих групп.

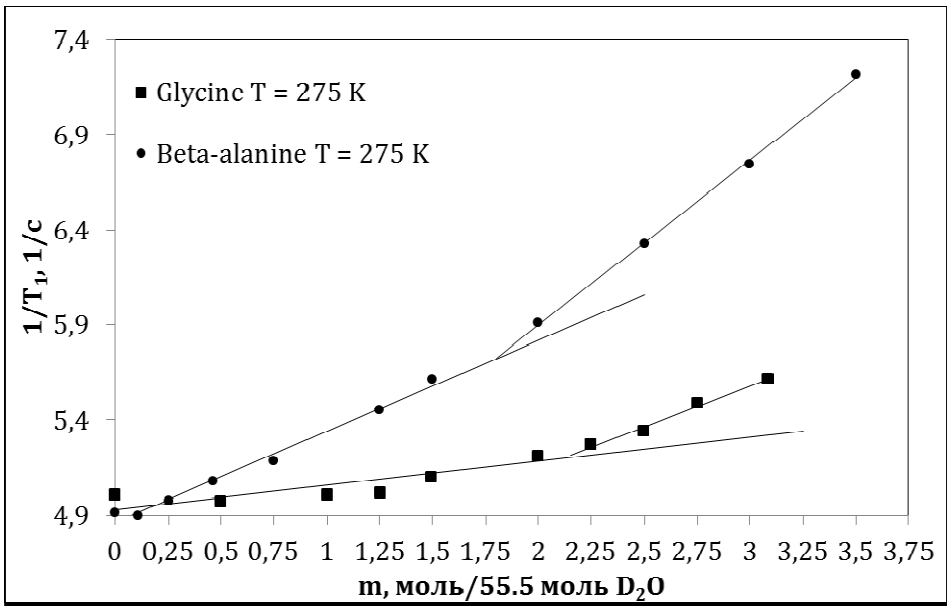


Рис. 1. Концентрационная зависимость скорости релаксации дейтронов воды в растворах бета-аланина и глицина

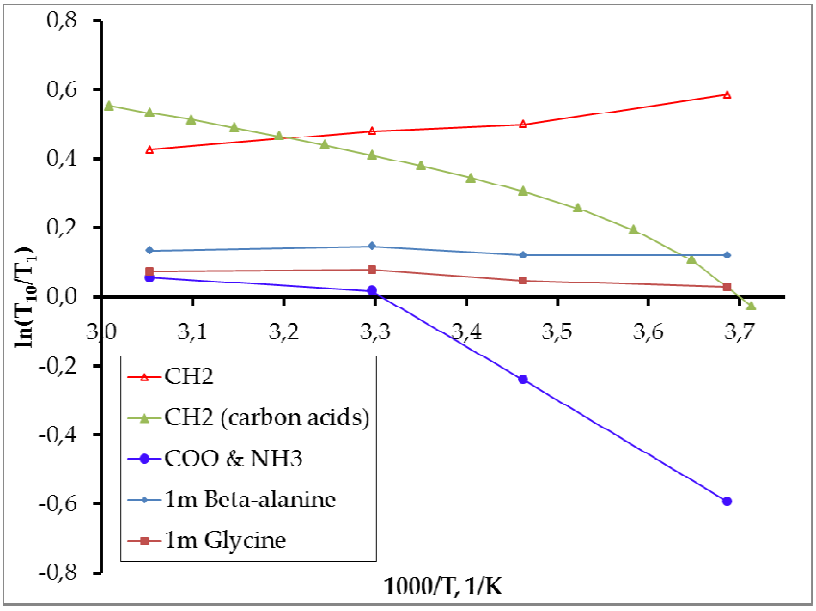


Рис. 2. Температурная зависимость скорости релаксации дейтронов воды в растворах бета-аланина и глицина и вблизи карбоксильной, амино и метиленовой групп

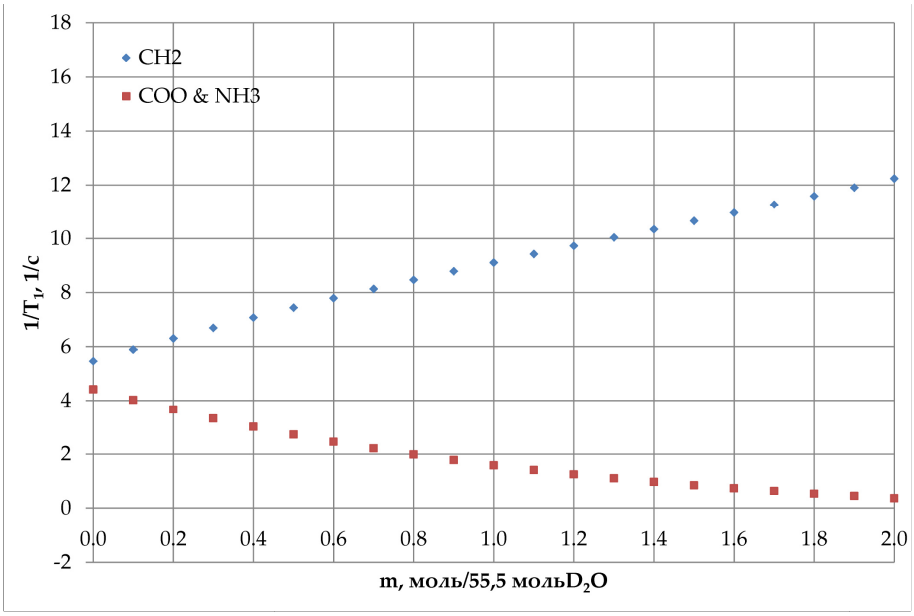


Рис. 3. Концентрационные зависимости скоростей релаксации дейтронов воды в растворах бета-аланина и глицина и вблизи карбоксильной, амино и метиленовой групп (T = 275˚C)

Теоретические расчеты

На основе квантово-химических расчетов проведено изучение микроструктуры водного окружения β-аланина и глицина методами Хартри-Фока и DFT. Модельная система приготавливалась за несколько этапов. На первом этапе проводилась оптимизация геометрии одной молекулы аминокислоты на уровне теории ROHF/6-31G. Затем, путем поэтапного добавления по 2 - 3 молекулы воды и оптимизацией геометрии, водное окружение было доведено до 57 H_2O и 70 H_2O для глицина и β-аланина, соответственно. На третьем этапе, геометрия [β-аланин + $(H_2O)_{39}$] оптимизирована на уровне теории DFT/6-311++G**.

Отмечены характерные изменения конформации молекул β-аланина, глицина и структуры их водного окружения при увеличении количества молекул воды в кластере:

- При добавлении молекул воды к аминокислотам карбоксильные группы поворачиваются относительно плоскости углеродного скелета и составляют с ней угол в 10-40°.
- При увеличении количества молекул воды в окружении β-аланина с 40 до 70, расстояния между углеродами метильных групп и кислородами ближайших к ним молекул H_2O увеличилось с 3,5-3,9 А до 4,2-4,5 А. Такие большие расстояния характерны также и для метильной группы α-аланина [8].

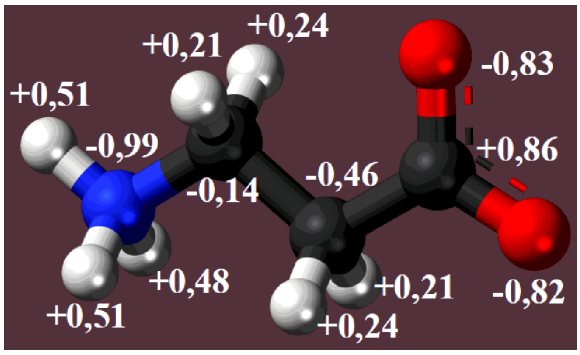


Рис. 4. Заряды (Милликен) атомов молекулы β-аланина в кластере из 70 молекул H_2O (ROHF/6-31G)

Карбоксильная группа образует от 4 до 6 водородных связей с ближайшими молекулами воды, аминогруппа – 3. Вблизи одной метиленовой группы располагается 7 молекул воды. Координационные числа, рассчитанные теоретически, находятся в хорошем согласии с определенными экспериментально. Значения констант квадрупольной связи (χ) дейтронов воды в гидратном окружении аминокислот отличаются от χ для дейтронов чистой воды на 1-20%. (см. Таблица 1). Важно отметить, что атомы гидрофобных метиленовых групп имеют меньшие частичные заряды, чем атомы гидрофильных карбоксильной и амино групп (см. Рис. 4).

Таблица 1. Абсолютные и относительные значения χ воды в гидратных оболочках функциональных групп аминокислот

Вещество	**$-COO^-$**	**$-CH_2-$**	**$-NH_3^+$**
χ[β-аланин], kHz	221	248	198
χ[β-аланин]/χ_0	0,90	1,01	0,80
χ[глицин]/χ_0	0,92	1,03	0,81

Заключение

В результате проведенного исследования определены параметры гидратации функциональных групп аминокислот: гидрофобной метиленовой группы и гидрофильных карбоксильной и амино групп. Оценены координационные числа, подвижность молекул воды, градиенты электрических полей в местах расположения дейтронов. Предложенная модель может быть использована для исследования гидратации сложных органических молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (№ 11.15.337.2010) и РФФИ (№ 10-03-01043а).

Литература

1. Chizhik V. I. *Molec. Phys.,* 1997, 90 (4), 653-659.
2. Bagno A., Lovato G., Scorrano G. et al. *J. Phys. Chem.,* 1993, 97 (18), 4601-460.
3. Uedaira, H., Ikura, M., Uedaira, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* 1989, 62, 1-4.
4. Nakahara M.,Yoshimoto Y. *J. Phys. Chem.,* 1995, 99, 10698-10700.
5. Ishimura, M., Uedaira, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1990, 63, 1–5.
6. Qvist, J., Halle, B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130 (31), 10345–10353.
7. Вовк, М., Павлова, М., Чижик, В. И., и др. *Ж. физ. хим.*, 2011, 85 (9), 1715–1720.
8. Mullin J. M., Gordon M. S. *J. Phys. Chem. B,* 2009, 113, 14413–14420.

Динамическое контрастирование в магнитнорезонансной томографии

Рябчун Ф. Н., Фролов В. В.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра квантовых магнитных явлений
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: fryabchun@gmail.com

Введение

Магнитнорезонансная томография (МРТ) — мощный современный метод медицинской диагностики, предоставляющий разнообразную информацию о характеристиках тканей человека. За годы клинической и исследовательской практики было выработано и оптимизировано множество импульсных последовательностей (режимов томографии), позволяющих при правильном их выборе в той или иной ситуации легко дифференциировать различные патологии и варианты нормы.

Однако нередки случаи, когда разные ткани и образования (например, доброкачественные и злокачественные опухоли) дают идентичный или слабо различимый магнитнорезонансный сигнал. В таких ситуациях для получения принципиально новой информации используют внутривенное введение специальных веществ — контрастных агентов. Как правило, это парамагнитные вещества, сокращающие время продольной релаксации (T1) тканей, в которых они накапливаются. Таким образом, сравнивая T1-взвешенные изображения до и после введения агента, можно отметить регионы его накопления, которое может быть обусловлено различными причинами, в первую очередь васкуляризацией ткани (насыщенностью капиллярами).

Следующий шаг — сравнение динамики накопления контрастного агента. Для такого сравнения необходимо получение нескольких изображений через разное время после введения инъекции. При этом, как и в обычной МРТ, как правило, используется качественный подход, когда просто сравниваются интенсивности сигнала различных регионов в разное время, а интерпретация основывается на эмпирических данных. Альтернативный, количественный подход предполагает, во-первых, построение расчетных карт и графиков концентрации контрастного вещества и во-вторых, интерпретацию этих данных на основе той или иной фармакокинетической модели.

Техника обследования

Любое МРТ-исследование с контрастным усилинием является дополнением к обычному МРТ-исследованию. Соответственно часть изображений всегда получается до введения контрастного агента. При этом агент может вводиться в вену пациента как обычным медицинским шприцом, либо с помощью специального аппарата — инжектора. В первом случае обследование приостанавливается и между введением контраста и первым изображением появляется неизбежная задержка в виде времени, требуемого медицинскому персоналу на то, чтобы завезти стол с пациентом в магнит томографа и покинуть комнату обследования.

Инжектор для динамического контрастирования представляет собой электромеханическое устройство с удаленным управлением, позволяющее производить инъекции препаратов с задаваемой скоростью введения через заранее установленный катетер. При достаточно высокой скорости введения (как правило, используется скорость 3-5 мл/с) контрастный агент образует локализованный сгусток, двигающийся по кровеносным сосудам. Такой сгусток называют болюсом, а сам метод — болюсным контрастированием.

За введением контрастного вещества следует снятие несколько идентичных по параметрам серий изображений (как минимум одна такая же серия должна быть получена до контрастирования). При необходимости применяется задержка дыхания.

Обработка и представление данных

Для большей наглядности и удобства диагностики полученная информация может быть представлена в виде графиков накопления контраста, а также параметрических карт.

На графике накопления контраста по оси абсцисс откладывается номер серии или время ее получения, по оси ординат — усредненная по некоторой области интереса интенсивность сигнала интереса либо расчетная концентрация контрастного вещества в данной области. При диагностике может сравниваться как общий вид графиков от нормальной и патологической ткани, так и самые разнообразные параметры (площадь под кривой, положение и амплитуда пика интенсивности, наклон кривой при накоплении и выведении контраста).

Если расчитать какой-либо из таких параметров попиксельно, можно получить картину распределения выбранного параметра — параметрическую карту. При удачном выборе параметра такое расчетное изображение может быть особенно наглядным.

Основные направления разработок

В настоящее время методы динамического контрастирования представляют собой широкое поле для исследований и разработок, при этом можно выделить несколько основных сфер:

- Получение новых контрастных агентов для различных специфических задач
- Разработка и совершествование фармакокинетических моделей для корректной интерпретации данных
- Разработка, оптимизация и стандартизация алгоритмов сбора данных, в том числе с целью повышения временного и пространственного разрешения.

Литература

1. Rinck P.A. Magnetic Resonance in Medicine, 5th edition. Vienna 2001
2. Padhani A.R. DCE MRI in Clinical Oncology. Journ. of MRI 16:407−422 (2002)
3. Tsao J. MRI Temporal Acceleration Techniques. Journ. of MRI 36:543−560 (2012)

К дифференциальной диагностике новообразований печени у больного спленозом

Симещенко П. И., Чернявская Т. М., Рожникова Н. Я., Камышанская И. Г.

Санкт-Петербургский Государственный Университет, курс лучевой диагностики и лучевой терапии, 21 линия, д.8
Городская Мариинская больница, рентгенологическое отд., Литейный пр., д. 56
E-mail: simeshchenko@gmail.com

Актуальность

Дифференциальная диагностика опухолевого поражения печени является первостепенной задачей лучевого исследования больных и направлена на определение характера поражения, его объёма. МР-исследованию отводится роль уточнения распространённости опухоли и стадирования процесса. Исключение опухоли является важной задачей МРТ поскольку коренным образом меняет врачебную тактику и лечение больного.

Цель исследования

Изучить и обобщить симптомы спленоза по данным магнитно-резонансного исследования и сопоставить их с результатами радионуклидного исследования.

Материал и методы

Проведен анализ результатов 10 больных с новообразованиями печени, у 5 из которых имели место метастазы печени, у 2 гепатоцеллюлярная карцинома, у 2 - цирроз печени и у 1 спленоз. Всем больным выполнили МРТ живота по стандартной методике.

Результаты

Для иллюстрации трудностей дифференциальной диагностики спленоза и других очаговых образований приводим следующее клиническое наблюдение. Больной К, 60 лет, поступил на лечение в городскую Мариинскую больницу с диагнозом: внебольничная очаговая пневмония в верхней и нижней долях правого легкого. При УЗИ органов брюшной полости выявлены очаговые образования печени и селезеночного ложа.

Пациент направлен на МР-исследование для уточнения диагноза.

По результатам МР-сканирования в париетальной брюшине пристеночно определяются овоидной формы образования: слева поддиафрагмально - 3,5х2,12 см и два размером до 1,7 см у боковой стенки; справа в количестве четырех, при этом крупное по наружному краю печени, примыкающее к 6-7 сегментам размером 5,0х3,0х4,7 см, здесь левее и ниже - два мелких 2,1 и 1,8 см в диаметре у заднего края печени поддиафрагмально. Все перечисленные очаги характеризуются однородным гипоинтенсивным МР-сигналом на Т1-ВИ изоинтенсивным печени при жироподавлении на Т1-ВИ и однородно гиперинтенсивным на Т2-ВИ (рис. 1).

Из анамнеза выяснено, что у больного по поводу травмы, 40 лет назад была удалена селезенка. С учетом этой информации и, учитывая характеристики МР-сигнала, было сделано заключение о возможном наличии у пациента диссеминированного спленоза.

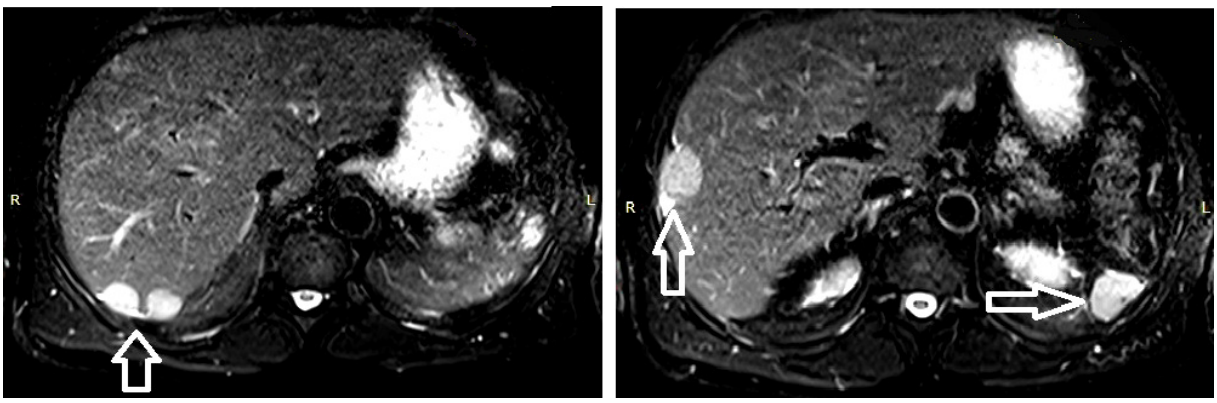


Рис. 1. Б. К., 60 лет. Диссеминированный спленоз печени и области ложа селезенки. На Т2 ВИ в аксиальной проекции определяются множественные гиперинтенсивные очаги с четкими контурами (стрелки)

Для подтверждения диагноза больному выполнено радионуклидное исследование - однофотонная эмиссионная компьютерная томография печени с использованием меченых эритроцитов in vivo, при которой в 6 сегменте правой доли печени определяется гиперфиксация препарата в виде очагов овальной формы с четкими контурами 3,5 х 4,0 см, несколько очагов гиперфиксации в брюшной полости в области ложа селезенки, самый крупный из которых 5,0х3,0 см (рис. 2).

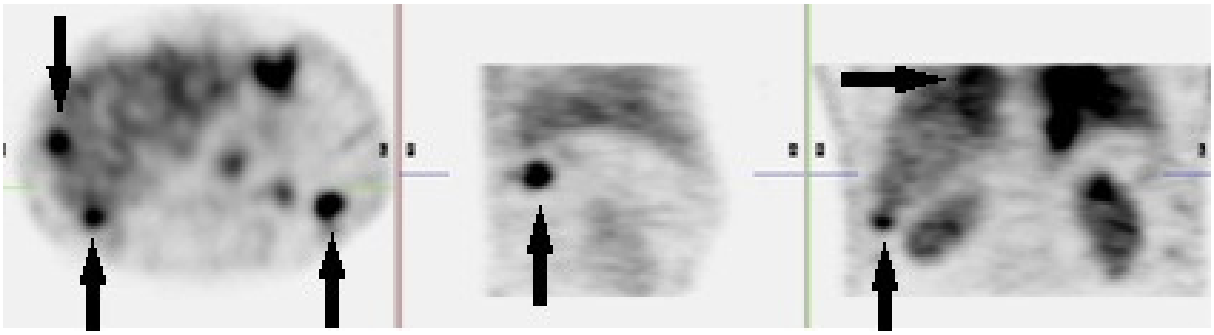


Рис. 2. Тот же больной. Диссеминированный спленоз печени и области ложа селезенки. Однофотонная эмиссионная компьютерная томография печени в трех проекциях с использованием меченых эритроцитов in vivo. Очаги гиперфиксации эритроцитов, меченных 99m Tc (стрелки)

Для сравнения приводим больного А., 47 лет, которому выполнено МР-исследование по направлению из поликлиники с целью уточнения диагноза очагового поражения печени.

На МР-томограммах отмечается увеличение печени, контуры её четкие, неровные, структура неоднородная, что обусловлено наличием множества разнокалиберных очагов, сливающихся между собой в конгломераты. Заключение: множественное очаговое поражение печени метастатического характера (рис. 3).

Заключение было подтверждено при гистологическом исследовании.

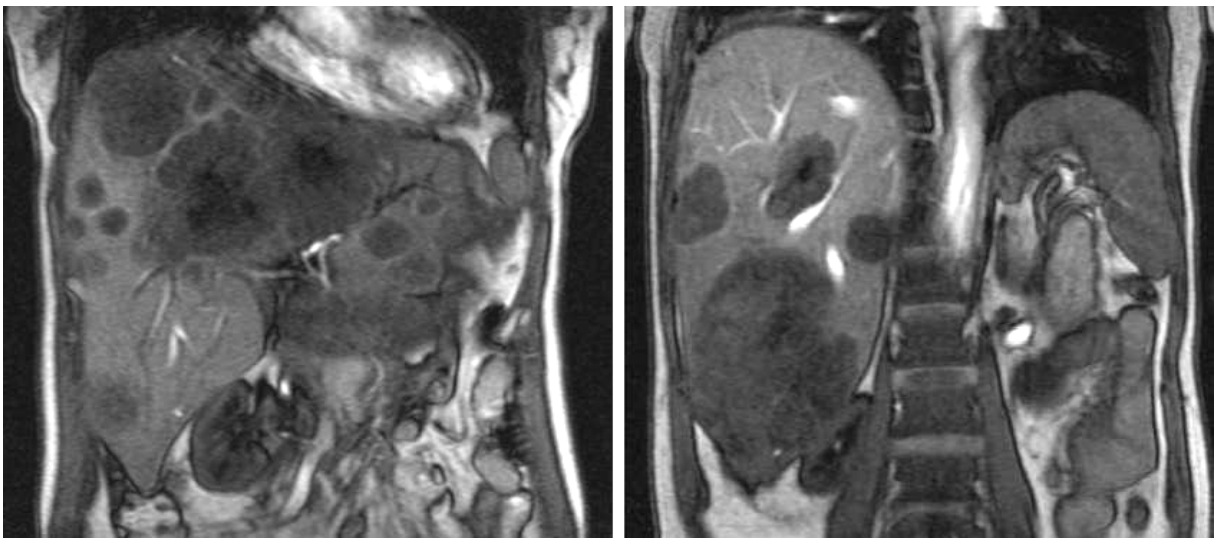


Рис. 3. Б. А., 47 л. Множественное метастатическое поражение печени. На МР-изображениях в режиме Т1 в корональной плоскости определяются множественные гипоинтенсивные очаги, различные по величине, с относительно четкими контурами, в том числе сливающиеся между собой в сегментах правой доли

Дифференциально-диагностическим критерием метастатического поражения в данном случае явились признаки множественного характера очагов их слияния в конгломераты, низкий сигнал на Т1 ВИ.

Выводы

МР-исследование позволяет не только уточнить локализацию и распространенность опухоли и тем самым уточнить диагноз и ее стадирование, но и иногда провести дифференциальную диагностику характера процесса. Радионуклидное исследование с использованием меченых эритроцитов в случае спленоза является эффективным методом дифференциальной диагностики его с опухолью.

Литература

1. Лучевая диагностика человека. Под ред. Т. Н. Трофимова.-СПБ.:Изд-во СПбМАПО, 2005, 496с
2. Michael P. Federle, P. Brooke Jeffrey, Diagnostic imaging. Abdomen. 2 ed., 2010, p.2000

Сверхпроводимость в кристаллах PbS_{1-x}

Синицин А. М.[1], *Зайнуллин Р. Р.*[1], *Уланов В. А.*[1,2]

[1]*Казанский государственный энергетический университет*
420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51
E-mail: sinicinalexey87@yandex.ru
[2]*Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН*

Халькогениды свинца (сульфид – PbS, селенид – PbSe и теллурид - PbTe) – полупроводники с узкой запрещенной зоной (0,29 эВ – PbSe, 0,32 эВ – PbTe, 0,41 эВ – PbS; T = 300K). Эти материалы относятся к числу перспективных термоэлектрических материалов, работающих в области температур 600 – 900 К. Они используются также как материалы для изготовления фоторезисторов, фотоприемников и излучателей, работающих в ИК диапазоне. В последние годы интерес к халькогенидам свинца возрос в связи с разнообразием свойств тонкопленочных многослойных гетероструктур, создаваемых из этих материалов различными способами. Начались комплексные исследования, связанные с изучением влияния технологических факторов (материала подложки, температуры подложки, состава шихты и т.д.) на механизм роста, структуру и термоэлектрические свойства полупроводниковых структур на основе халькогенидов свинца.

В последние годы интерес к халькогенидам свинца возрос в связи с обнаруженным разнообразием свойств тонкопленочных многослойных гетероструктур, создаваемых из этих материалов различными способами. Начались комплексные исследования, связанные с изучением влияния технологических факторов (материала подложки, температуры подложки, состава шихты и т.д.) на механизм роста, структуру и термоэлектрические свойства полупроводниковых структур на основе халькогенидов свинца. Была обнаружена сверхпроводимость двухслойных полупроводниковых гетероструктур, где за сверхпроводимость была ответственна граница раздела двух полупроводниковых слоев. Оказалось [1], что в зависимости от толщины слоев температура перехода в сверхпроводящее состояние изменяется в интервале от 3,2К до 6К. Сверхпроводимость при необычно высоких (для полупроводника) температурах была обнаружена в объемных образцах халькогенидов свинца, легированных элементами третьей группы (Tl, In) [2]. была обнаружена в ряде работ авторами

Настоящая работа, посвященная изучению сверхпроводимости кристаллов галенита (PbS), была стимулирована тем, что при изучении парамагнитных центров марганца в нестехиометричных кристаллах PbS_{1-x}:Mn нами были обнаружены эффекты, заключающиеся в аномальных зависимостях степени поглощения мощности электромагнитной волны кристаллами PbS_{1-x}:Mn, помещенными в резонатор спектрометра ЭПР, от величины внешнего магнитного поля (см рис. 1). Впоследствии было установлено, что магнитно-резистивные эффекты, представленные на рис. 1, наблюдаются также и в кристаллах, не содержащих парамагнитные примеси. Замечено, что вид наблюдаемой картины очень сильно зависит как от направления внешнего магнитного поля, так и от величины мощности сверхвысокочастотной (СВЧ) электромагнитной волны в резонаторе. Было обнаружено, что при температуре 4,2 К «всплески» поглощения наблюдаются только в ограниченном диапазоне значений магнитного поля (0 – 650 Гс). Однако верхняя граница этого диапазона увеличивалась при понижении температуры; при температуре T = 1,8 К верхней границе соответствовала величина $B_{верх}$ = 820 Гс. Повышение температуры приводило к смещению верхней границы в сторону малых полей так, что при температуре T = 8 К «всплески» поглощения СВЧ-мощности исчезали. В порошковых образцах вместо

отдельных «всплесков» поглощения, представленных на рис. 1 их первыми производными, $dP_{СВЧ}/dB_0$, на графиках наблюдалась широкая колоколообразная кривая.

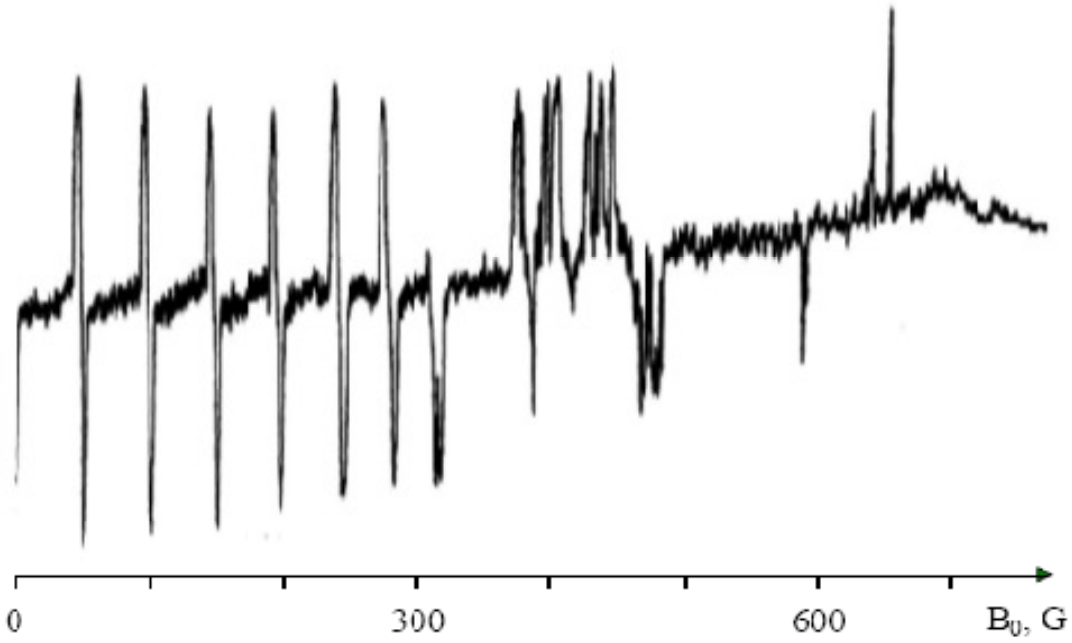


Рис. 1. Экспериментальная зависимость $dP_{СВЧ}/dB_0$, зарегистрированная в образце PbS_{1-x}:Mn ($x = 1 \cdot 10^{-4}$) в ориентации B_0 //<001> в X-диапазоне

Необходимо отметить то, что записываемые графики оказывались совершенно различными в разных образцах (даже в тех, что были вырезаны из одной и той же кристаллической були). Более того, даже в одном и том же образце картина резко изменялась, если образец нагревался до комнатной температуры, а затем снова охлаждался. Однако, было установлено точно, что записи, полученные в течение одной заливки криостата гелием, оставались неизменными достаточно долгое время, если при этом не менялась мощность СВЧ-излучения в резонаторе.

Наблюдаемые факты можно интерпретировать следующим образом. При температурах ниже 9 К в отдельных образцах кристаллов возникает сверхпроводящее состояние. Возможно, за сверхпроводимость ответственны частицы свинца, образовавшиеся из избыточных атомов свинца в процессе охлаждения выращенных кристаллов. Действительно, наблюдаемая критическая температура (которой соответствует исчезновение «всплесков» поглощения) близка к критической температуре чистого свинца. Более того, критическое магнитное поле, зафиксированное для исследуемых образцов при температуре 4,2 К ($B_{крит}$ = 650 Гс) практически совпадает с $B_{крит}$ для свинца. Изменения в графиках после повторных охлаждений образца могут быть объяснены нарушениями границ «металл – полупроводник» вследствие большой разницы в температурных коэффициентах сжатия. Однако могут быть и другие объяснения наблюдаемым эффектам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-02-31148.

Литература

1. О. И. Юзефович, М. Ю. Михайлов, С. В. Бенгус и др. ФНТ, 2008, Т. 34, с. 1249-1258.
2. И. А. Черник, С. Н. Лыков. Письма ЖТФ, 1981, Т. 7, с.94-101.

К МР оценке состояния наиболее важных функциональных центров головного мозга

Харабуга Н. Д.

СПБГБУЗ «Городская Маршинская больница»
Санкт-Петербург, Литейный пр. д.56
Санкт-Петербургский Государственный Университет, курс лучевой диагностики
E-mail: neurofixer@yaho.co.uk
www.spbra.ru

Актуальность

Оценка состояния функциональных центров головного мозга имеет важное значения для науки и практического здравоохранения и представляет собой одну из актуальных проблем современной медицины.

Известно, что в коре полушарий головного мозга локализуются участки, имеющие характерную цитоархитектонику и нервные связи, которые выполняют специфические функции — нервные центры. Повреждение данных участков приводит к утрате ими своей функции и развитию клиники, зависящей от локализации повреждения. Данные центры могут быть разделены на проекционные и ассоциативные.

Проекционные центры отвечают за первичную обработку поступающей сознательной афферентной информации и реализацию произвольных двигательных актов, обладая при этом морфофункциональной связью с нейронами подкорковых центров. Ассоциативные центры в отличие от проекционных не имеют прямой связи с подкорковыми центрами и взаимодействуют лишь с проекционными центрами; тем не менее именно ассоциативные центры играют первостепенную роль в осуществлении высшей нервной деятельности [3].

Цель

Уточнение важности визуализации функциональных центров и оценки состояния больного на основе сравнительных данных.

Материал и методы

Клинико-магнитно-резонансные сопоставления являются постоянной практикой при проведении магнитно резонансной томографии по поводу заболеваний головного мозга и проводятся у всех обследуемых больных. Нами проведено целенаправленное сопоставление и проаналированы данные магнитно-резонансного исследования с клиникой поражения характерной для различных центров у 10 больных.

Визуализация данных центров может быть осуществлена с помощью функциональной МР-томографии и оценена динамически, однако выполнение традиционной МР-томографии с применением различных типов последовательностей (Т1-ВИ, Т2-ВИ, FLAIR и пр.) также может быть весьма полезным в оценке состояния проекционных и ассоциативных центров коры головного мозга, в частности, для определения локализации повреждения по клиническому состоянию пациента и, наоборот, предсказать или объяснить развитие определенной клинической симптоматики по данным МР-исследования [1].

Как известно, кора головного мозга при МР-отображении визуализируется изогипоинтенсивной на Т1-ВИ, изогиперинтенсивной на Т2-ВИ и изоинтенсивной на FLAIR; как показало практическое сравнение, наиболее оптимально проводить оценку фунциональных зон коры головного мозга на Т2-взвешенных последовательностях;

однако, в ряде случаев все типы последовательностей должны быть оценены комплексно [2, 4].

Существует 9 проекционных центров и 8 ассоциативных, различающихся по своим функциям. К проекционным центрам относят проекционный центр общей чувствительности, двигательных функций (кинестетический), схемы тела, слуха, зрения, обоняния, вкуса, висцероцепции и вестибулярных функций. К ассоциативным центрам относятся такие центры, как ассоциативный центр стереогнозии, праксии, лексии, графии, зрения, слуха, сочетанного поворота головы и глаз, и речедвигательный центр.

Проекционные центры локализуются преимущественно в области парацентральных извилин и верхне-средних отделов височных извилин; ассоциативные же рассосредоточены по наружной поверхности извилин всех долей головного мозга. Также нельзя не упомянуть тот факт, что для более простых типов чувствительности наиболее характерна перекрестная контрлатеральная проекция, в то время, как проецирование более сложных центров является гомолатеральным, причем продублированным с противоположной стороны.

Поражение нейрональных центров высшей нервной деятельности, является разносторонним и многообразным, тем не менее удается проследить определенную зависимость клинических проявлений от типа пораженного центра.

Для поражения проекционного центра общей чувствительности характерны гипоанестезии и анестезии по контрлатеральному типу, а при раздражении вплоть до Джексоновской сенсорной эпилепсии.

Для поражения проекционного центра двигательных функций характерны центральные параличи (рис. 1), а при раздражении также Джексоновская, но двигательная эпилепсия.

При поражении проекционного центра схемы тела у пациентов обычно развивается аутотопагнозия (неузнавание частей собственного тела), псевдополимиелия (ощущение лишних конечностей) и нарушение определения положения отдельных частей тела в пространстве.

Если происходит одностороннее повреждение проекционного центра слуха, то последний снижается; при двухстороннем поражении развивается полная глухота. Однако при раздражении могут быть слуховых галлюцинаций.

Повреждение проекционного центра зрения весьма схоже с таковым для проекционного центра слуха; однако будет страдать зрение, и галлюцинации будут, соответственно, зрительными.

Поведение проекционного центра обоняния и проекционного центра вкуса при повреждении или раздражении аналогично двум вышеописанным; следует отметить, что галлюцинации при раздражении центра вкуса могут быть не только вкусовыми, но и обонятельными, а при двухстороннем его поражении происходит соответствующая утрата обоняния вне зависимости от повреждения проекционного центра обоняния.

Для поражения проекционного центра висцероцепции наиболее характерным является контрлатеральное нарушение болевой чувствительности; также искажается ощущение внутренних органов и их функции.

При повреждении проекционного центра вестибулярных функций наиболее характерным является спонтанное головокружение (возможны приступы системных головокружений), ощущение неустойчивости, появление чувства проваливания, ощущение движения окружающих предметов, деформации их контуров; при раздражении - аналогичная симптоматика, правда, не столь выраженная.

Ассоциативные центры являются более сложно устроенными, и их повреждение затрагивает проявления высшей нервной деятельности. Существует определенное

мнение о односторонней локализации некоторых из них, однако изучение и описание данной проблемы является темой отдельной научной работы.

При повреждении ассоциативного центра стереогнозии происходит потеря пациентом способности с закрытыми глазами создавать целостное впечатление об ощупываемом предмете, но определение отдельных характеристик данного предмета (таких, как вес, форма и т.д.) не страдает.

При поражении ассоциативного центра праксии развивается апраксия – утрата произвольных, целенаправленных, произведенных практикой движений (игра на скрипке, вязание, стенографирование и пр).

Для повреждения ассоциативного центра зрения характерно развитие полной или частичной зрительной агнозии (предметной, прозопагнозии, цветовой, слабости оптических представлений, симультанной или синдрома Балинта – невозможности направить взгляд в нужную сторону при общей сохраненной функции движения глазных яблок).

Если происходит поражение ассоциативного центра слуха, развивается сенсорная афазия (нарушение сформировавшейся речи, по причине размыкания связи слух-речь). Поражения подобного рода могут быть при различных состояниях, в том числе при инсульте (рис. 2); ее характерным признаком является словоохотливость без членораздельности речи. Также афазия может быть моторной, что происходит при поражении ассоциативного речедвигательного центра (затрудненная, замедленная, скандированная, бессвязная речь). На восприятие речи поражение данного центра влияния не оказывает.

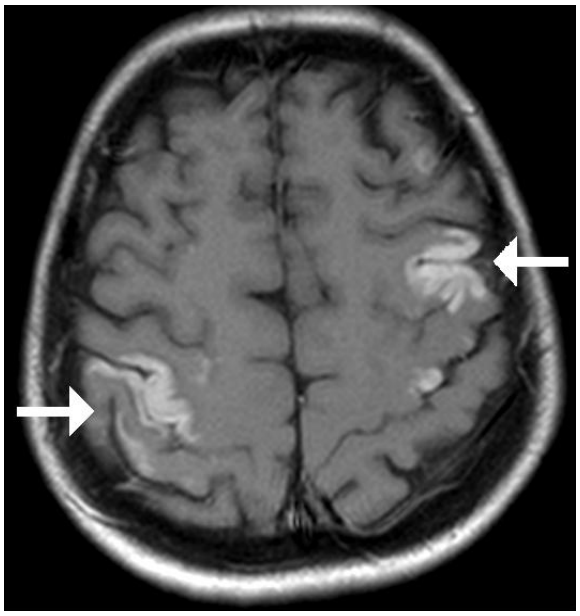


Рис. 1. Аксиальное Т1-ВИ у больного с центральным парезом по гемитипу (правосторонним)

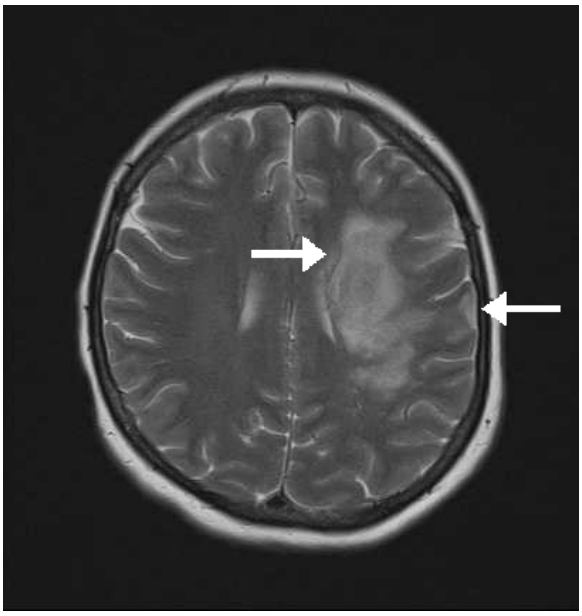


Рис. 2. Аксиальнное Т2-ВИ у больной с нарушениями речи по типу сенсорной афазии

Повреждение ассоциативного центра лексии приводит к развитию дизлексии (нарушению понимания письменной речи) различной степени, вплоть до алексии.

Для поражения ассоциативного центра графии характерно развитие аграфии (невозможности воспроизведения осмысленных письменных знаков).

При поражении ассоциативного центра сочетанного поворота головы и глаз у пациента развивается характерное нарушение положения глаз («больной смотрит на очаг поражения»), сочетанный поворот головы и глаз также нарушен. При раздражении

данного центра обычно возникают насильственные адверсивные припадки в здоровую сторону [3].

Выводы

1. Знание анатомической локализации проекционных и ассоциативных центров головного мозга в совокупности с клиникой их повреждения или раздражения способно ориентировать МР-специалиста в локализации патологического процесса и выборе методики МР-исследования.

2. Адекватная клинико-магниторезонансная оценка состояния пациента позволяет правильно оценить и морфологически локализовать причины нарушения высшей нервной деятельности, что имеет важное значение в лечении подобных больных.

Литература

1. Магнитно-резонансная томография при заболеваниях центральной нервной системы. А.В. Холин, СПб.: Гиппократ, 2007.-256с.
2. Нейрорадиология. Под ред. Т.Н. Трофимовой, СПб.: Издательский дом СПбМАПО, 2005.-288с.,ил.
3. Скоромец А.А. Нервные болезни: Учебн. пособие / А.А. Скоромец, А.П. Скоромец, Т.А. Скоромец. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: МЕДпресс-информ, 2008. - 552 с. : ил.
4. Fuller G. Neurological examination made easy / G. Fuller. - Third edition. - Churchill livingstone, 2004.-250c.

К вопросу МР-диагностики изменений головного мозга при острой алкогольной энцефалопатии

Хвастовский В. М., Черемисин В. М., Камышанская И. Г.

СПбГБУЗ "Городская Мариинская больница", Санкт-Петербург, Литейный пр., д. 56
Санкт-Петербургский Государственный Университет, курс лучевой диагностики
Санкт-Петербург, 21 линия В.О., д.8
E-mail: xvm-mail@mail.ru

Актуальность

Значимость экстренной диагностики острой алкогольной энцефалопатии, нередко связанной с геморрагическим поражением среднего и промежуточного мозга, в том числе с использованием МРТ, определяется высокой летальностью и инвалидизацией больных, особенно при запоздалой диагностике и несвоевременном оказании квалифицированной медицинской помощи.

Выделяют острые и хронические алкогольные энцефалопатии. К острым относится энцефалопатия Гайе - Вернике, чаще всего встречающаяся в клинической практике, реже наблюдается сверхострая (молниеносная) форма. К хроническим относят алкогольный псевдопаралич и корсаковский психоз. При последнем отмечается снижение и потеря памяти на недавние события, нарушения ориентировки во времени, конфабуляции (замещения провалов в памяти вымышленными событиями) и псевдореминисценции (ложные воспоминания).

Энцефалопатия Вернике - поражение головного мозга в результате дефицита тиамина (витамин В1), обычно возникающее при хроническом алкоголизме, реже при неукротимой рвоте, несбалансированном парентеральном питании. Клинически проявляется нарушением сознания, офтальмоплегией (паралич глазных мышц), атаксией (нарушение координации движений).

Сложность клинической и магнитно-резонансной картины при алкогольных энцефалопатиях требуют их уточнения и дальнейшего изучения.

Цель исследования

Обобщить имеющийся в отделении МРТ Мариинской больницы опыт диагностики и дифференциальной диагностики острой алкогольной энцефалопатии.

Материалы и методы

За период с 01 января 2012 по 01 ноября 2012 года 2456 пациентам было проведено исследование головного мозга, среди которых у 7 были выявлены признаки острой алкогольной энцефалопатии, из которых 6 женщин, 1 мужчина. Средний возраст пациентов составил 46,3 года.

В клинической картине преобладали неврологические симптомы: глазодвигательные расстройства, носящие двусторонний и несимметричный характер (офтальмопарез, косоглазие, наружная офтальмоплегия, снижение фотореакций, горизонтальный и ротаторный нистагм), выраженная мозжечковая атаксия. Менее выражены были психические расстройства. Одна пациентка находилась в состоянии комы.

Всем обследуемым выполняли магнитно-резонансную томографию головного мозга на аппарате SIEMENS "Magnetom Avanto" напряженностью магнитного поля 1,5 Тл, с использованием стандартной головной катушки, *рис. 1*. Срезы делали в трех плоскостях (аксиальной, корональной, сагиттальной). В ходе исследовании получали Т-1, Т-2 и диффузионно взвешенные изображения структур головного мозга. Применялись TIRM –последовательность и GRE- последовательность.

Рис. 1. Высокопольный (1,5 Тл) магнитно-резонансный аппарат "Magnetom Avanto"

Результаты

Характерным морфологическим (МРТ) признаком энцефалопатии Вернике, указывающим на ее наличие в отсутствие явных клинических симптомов, является множественное поражение мамиллярных тел, околоводопроводного (а в ряде случаев – и коркового) серого вещества, медиальных отделов зрительного бугра, стенок третьего желудочка, моста, продолговатого мозга и базальных ганглиев. У лиц с болезнью Гайе-Вернике при хроническом употреблении алкоголя наблюдается дегенерация мозжечка с его атрофией, расширением субарахноидальных пространств задней черепной ямки.

При МРТ отмечали повышение сигнала на Т2-ВИ от указанных структур и слабое снижение его на Т2-ВИ. Лучше эти изменения по нашим данным, также как и Gallucci M. et al., 1990, выявляются в режиме FLAIR. Вследствие вазогенного и цитотоксического отека на ДВИ в острую фазу отмечается высокий сигнал, *рис.2 ,3, 4.*

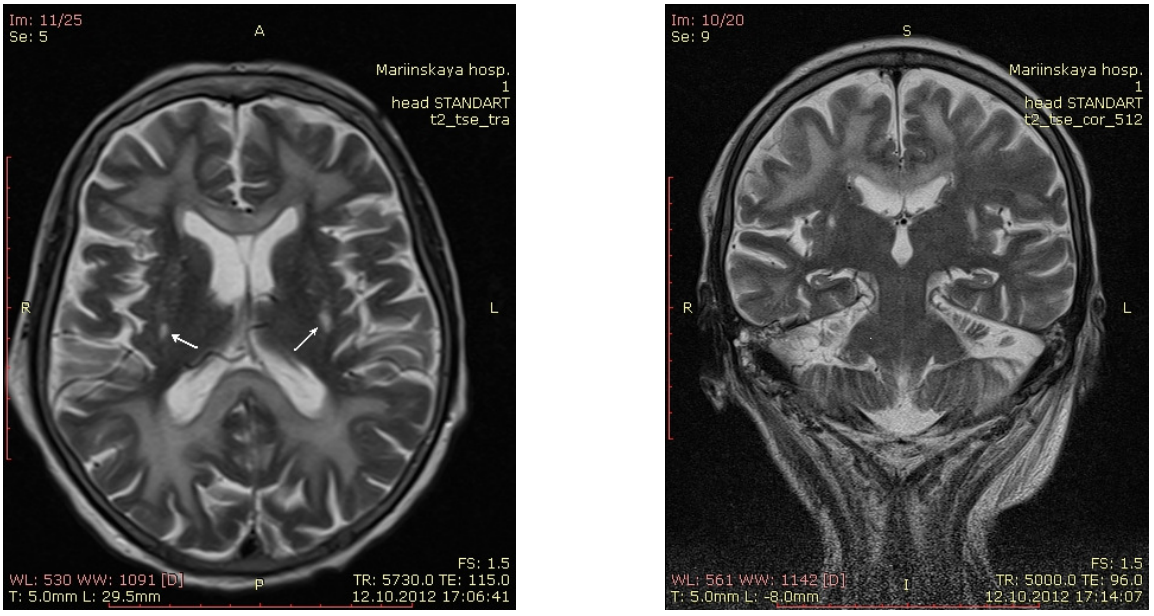


Рис. 2. Больная Ф, 39 лет. Страдает хроническим алкоголизмом, поступила в Мариинскую больницу в крайне тяжелом состоянии, в коме. Признаки обширного повреждения белого и серого вещества головного мозга

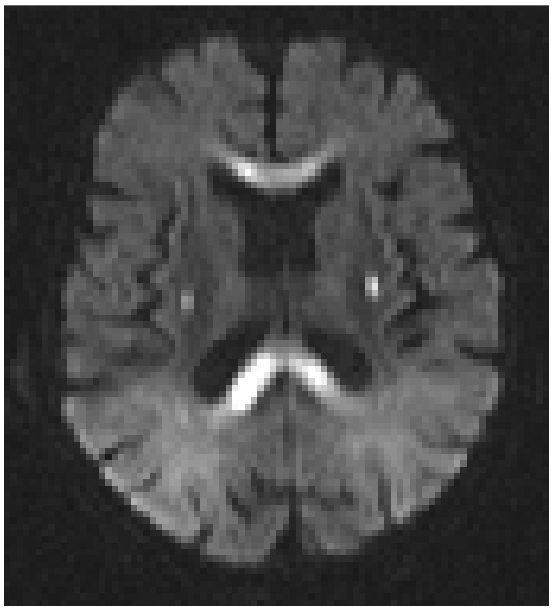


Рис. 3. Та же больная. На ДВИ определяются зоны повышенного сигнала в области колена и валика мозолистого тела и в области базальных ядер

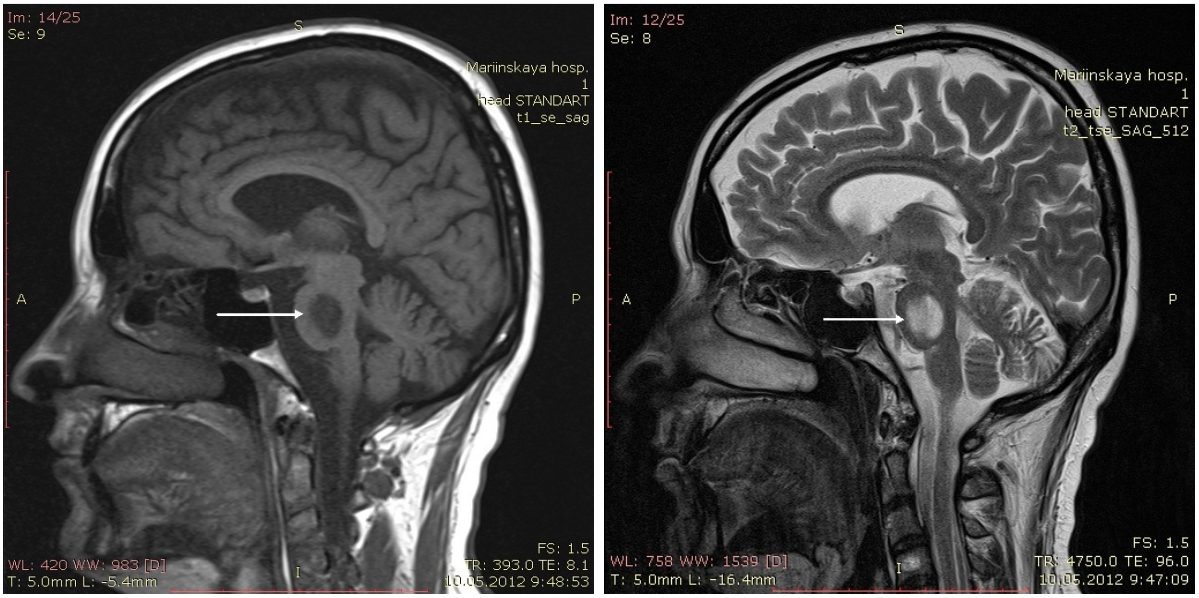


Рис. 4. Больная Г., 39 лет, в течение более 10 лет злоупотребляет алкоголем. Истощена. Сознание – на уровне сопора. Признаки центрального понтинного миелинолиза, проявляющиеся в виде округлой формы участка в центре моста мозга, имеющего высокий сигнал на Т2-ВИ, и пониженный – на Т1-ВИ

Выводы

1. МРТ позволяет с высокой точностью выявлять изменения головного мозга при алкогольной энцефалопатии, помогает при проведении дифференциального диагноза, особенно у больных со стертой симптоматикой.

2. Режимы Т-2 и FLAIR более чувствительны для выявления поражения белого вещества.

3. Диффузионно-взвешенная МРТ способна улавливать ультраструктурные изменения вещества головного мозга, когда на Т2-ВИ сигнал изменен незначительно.

Исследование методами ЯМР структурных особенностей аммонийной соли фосфорвольфрамовой кислоты

Черняк А. В., Чикин А. И., Барзилович П. Ю.

Институт проблем химической физики РАН
142432, Черноголовка, пр-т акад. Н.Н. Семенова, д. 1
E-mail: sasha_cherniak@mail.ru

Гетерополисоединения (ГПС) – обширный класс устойчивых высокоорганизованных неорганических полимеров с разнообразными свойствами. Несмотря на то, что история исследований ГПС насчитывает уже более полутора столетий, исключительное разнообразие их структур и свойств до сих пор обеспечивает актуальность различных исследований в этой области. ГПС обладают уникальными свойствами: они являются весьма прочными, термически устойчивыми соединениями, обладают высокими значениями ионной проводимости, обладают большой поверхностью при относительно небольшом отрицательном заряде. ГПС имеют разнообразное практическое применение в различных областях науки и техники.

В настоящей работе методом МАС ЯМР ^{1}H и ^{31}P и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) исследовались структурные особенности и молекулярная динамика аммонийной соли фосфорвольфрамовой кислоты (ФВК) - $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$. На рис. 1 изображен спектр ^{1}H МАС ЯМР $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}\cdot 10H_2O$. На рисунке виден сигнал молекул воды (4,4 м.д.) и два сигнала протонов аммонийных групп NH_4. Один из сигналов (5,2 м.д.) представляет собой триплет с характерной константой непрямого спин-спинового взаимодействия ядер ^{1}H-^{14}N - 54 Гц, а второй сигнал (около 6 м.д.) широкий синглет. Показано, что по мере уменьшения влажности окружающей среды, при которой выдерживалась соль, сигнал атомов водорода молекул воды уменьшается по интенсивности и смещается в сторону сильного поля. Это логично объясняется уменьшение количества молекул сорбированной воды по мере уменьшения влажности. Аналогичным образом происходит смещение сигнала атомов водорода аммонийных групп, которые на спектре проявляются в виде широкого синглета, тогда как положение триплета не зависит от количества сорбированной в соли воды.

Известно, что микроструктура аммонийной соли ФВК образована частицами размером 100 нм – 1 мкм, которые в свою очередь состоят из более мелких частиц размером около 10 нм. Из полученных по результатам настоящей работы данных предполагается, что в аммонийной соли ФВК присутствует два типа аммонийных групп. Одна из которых связана водородными связями с молекулами воды, а другая не учувствует в формировании сетки водородных связей. Вероятнее всего, первый тип «поверхностные» NH_4-группы (находятся на поверхности 10 нм частиц), а второй тип «объемные» NH_4-группы. Отношение интенсивностей сигналов протонов аммонийных групп соответствует отношению, рассчитанному из размера частиц – 10нм.

Методом ЯМР с ИГМП изучены коэффициенты самодиффузии $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$, выдержанной при разных влажностях. Коэффициент самодиффузии при влажности больше 32% составляет величину $\sim 2\cdot 10^{-10}$ м^2/с. При выдерживании соли во влажности ниже 32% происходит резкое падение величин коэффициентов самодиффузии. Связано это с резким снижением количества молекул воды сорбированной в $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$.

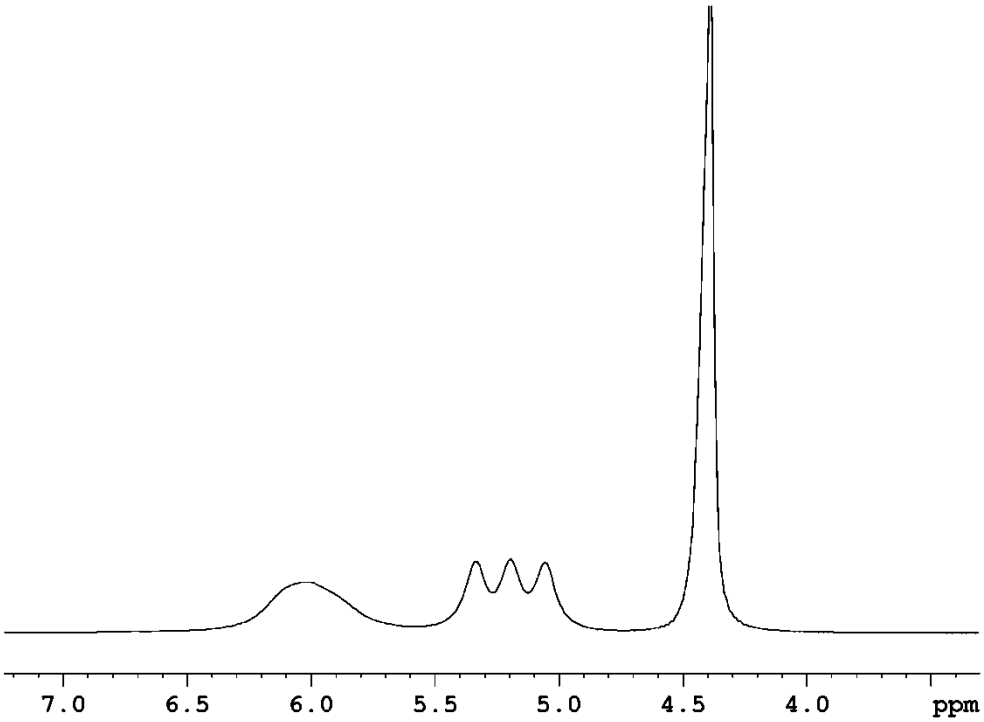


Рис. 1. ^{1}H МАС ЯМР спектр $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$

Стендовые доклады

О предельной разрешающей способности спиновых генераторов с лазерной накачкой

Баранов А. А., Ермак С. В., Смолин Р. В., Семенов В. В.

Санкт-Петербургский государственный Политехнический университет
194064, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29
E-mail: smolin_roman@inbox.ru

Рассмотрены характеристики спинового генератора с лазерной оптической накачкой щелочных паров в режиме насыщения атомов рабочего вещества. На основе анализа стохастических уравнений получены выражения для естественной и технической ширины линии колебаний спинового генератора, определяющие его разрешающую способность. Полученные зависимости сравниваются с аналогичными для спинового генератора с ограничением колебаний за счет нелинейности усилителя в цепи обратной связи.

В практике самогенерирующих магнитометров с оптической накачкой их предельная чувствительность, как известно, ограничивается действием принципиально неустранимых дробовых шумов приемного фотодетектора и оценивается за время измерения τ по эмпирической формуле:

$$\Delta B_{min} = k_F N \Gamma / S\sqrt{\tau}. \quad (1)$$

Оценки этого параметра как правило носят дидактический характер, поскольку в реальных условиях эксплуатации при значительных временах измерений метрологические характеристики измерительного устройства определяются так называемыми техническими шумами его элементов, связанными с медленным дрейфом параметров этих элементов (изменением спектрального состава и интенсивности света накачки, температурными вариациями рабочей камеры поглощения и т. п.) Подобная ситуация характерна для всех типов квантовых устройств, в том числе и КСЧ, где аллановская девиация номинальной частоты устройства растет со временем при превышении времени измерений порядка сотни секунд.

В настоящей работе анализируется влияние естественных (дробовых) и технических шумов на спектр колебаний самогенерирующего устройства с лазерной оптической накачкой, который и определяет прецизионные характеристики измерительного устройства. При этом проводится сопоставление результатов расчета естественной и технической ширины линии автоколебаний для двух случаев ограничения колебаний в цепи обратной связи: за счет нелинейности усилителя обратной связи и в режиме насыщения спиновой системы.

Учет дробовых шумов приемного фотодетектора приводит к следующему выражению для естественной ширины линии спинового генератора

$$\Delta\omega_E = \pi e I_0 (R\tau_2)^{-2}, \quad (2)$$

где e - элементарный заряд, I_0 - постоянная составляющая тока через фотодетектор, R - безразмерная стационарная амплитуда колебаний спинового генератора, определяемая выражением:

$$R = (\gamma k)^{-1} (2\tau_1\tau_2)^{-1/2}(\gamma k M_0\tau_2 - 2)^{1/2}. \quad (3)$$

В выражении (3) M_0 – равновесное значение намагниченности в сверхтонкой структуре основного состояния щелочных атомов, взаимодействующих с полем накачки, γ – гиромагнитное отношение, k – коэффициент передачи усилителя обратной

связи, τ_1 и τ_2 – эффективные времена продольной и поперечной релаксации, учитывающие действие света накачки.

Особенность режима заключается в резком смещении в большую сторону оптимального темпа при незначительном увеличении коэффициента обратной связи.

Поправка к частоте, определяющая разрешающую способность магнитометра, имеет следующий вид зависимости:

$$\Delta\omega = (4+3\ M_0^2)(8\omega_0\tau_1\tau_2)^{-1}. \quad (4)$$

Также как и в режиме электронного ограничения она обратно пропорциональна рабочей частоте и поперечному времени релаксации. Однако в режиме насыщения она меньше в меру отношения τ_1/τ_2 независимо от коэффициента передачи, темпа накачки, вклада накачки во времена релаксации.

Учет технических низкочастотных шумов определяет техническую ширину линии спинового генератора следующим образом

$$\Delta\omega_T = (\pi A_\phi t)^{1/2}\,(\tau_1^2+\tau_2^2)(\omega\tau_2\tau_1^3)^{-1}, \quad (5)$$

где γ – гиромагнитное отношение, ω – частота генерации, A_ϕ – постоянная, характеризующая интенсивность фликкерных шумов со спектральной плотностью вида $A_\phi/2\pi\omega^2$, t – время наблюдения.

Было выявлено, что:

- техническая ширина линии тем меньше, чем больше разбаланс продольной и поперечной времен релаксации;
- увеличение вклада продольного времени релаксации приводит к существенному ухудшению разрешающей способности магнитометра;
- существует оптимальный темп накачки, при котором техническая ширина линии достигает минимального значения
- незначительное изменение вклада темпа накачки в продольное время релаксации не приводит к изменению положения минимума, но изменяет характер зависимости технической ширины линии для относительно высоких и низких темпов накачки.

Для кремниевых фотодетекторов, используемых в технике оптической накачки, значение A_ϕ составляет величину $2{,}5 \cdot 10^{-14}$ Гц [1]. Для этого случая значение $\Delta\omega_T$ вычисленное по формуле (1) для спинового генератора на парах рубидия-87 в магнитном поле 1170 nT составляет 10^{-9} Гц за время измерения 100 секунд, что на несколько порядков меньше наблюдавшегося в эксперименте [2] дрейфа частоты самогенерирующего магнитометра. Подобное расхождение можно объяснить более резким ростом спектральной плотности технических шумов в сравнении с использованной квадратичной зависимостью от частоты.

Литература

1. Р.А.Житников, В.В.Семенов, П.А.Клюшкин Влияние технических шумов на работу системы из двух спиновых генераторов с оптической накачкой атомов Cs^{133} и He^3 , помещенных в одну ячейку, *ЖТФ*, **XLIV**, 873-875, (1974).
2. Е.Б.Александров, М.В.Балабас, А.К.Вершовский, А.С.Пазгалев Экспериментальная демонстрация разрешающей способности квантового магнитометра с оптической накачкой, *ЖТФ*, **74**, вып.6, 118-122, (2004).

Исследование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации дистиллированной воды

Васильев Н. С.[1,2], *Кашаев Д. В.*[1]

[1]*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»*
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149
[2]*Южный научный центр Российской академии наук*
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149
E-mail:nikolasvs@mail.ru

Введение

В данной работе представлены результаты исследования времени спин-решеточной релаксации (T_1) дистиллированной воды под воздействием электромагнитного поля низкочастотного диапазона. Исследования проводились в диапазоне температур от 30 до 60 ºС.

В настоящее время проявляется интерес к исследованию воды, ее спин-решеточной релаксации в растительных и животных клетках [1]. Установлено, что введенный авторами [1] новый параметр ЯМР - коэффициент релаксационной эффективности клеточных структур, с помощью которого можно количественно характеризовать влияние различных клеточных структур, с которыми взаимодействует тканевая вода, на время спин-решеточной релаксации протонов воды, достаточно эффективен при описании данного влияния. В связи с этим необходимо отметить, что значения коэффициента релаксационной эффективности в животных тканях и в запасающих тканях некоторых растений мало различаются между собой, что может быть обусловлено протекающим с большой скоростью постоянным трансмембранным обменом воды в живых клетках. Следовательно, имеет место определенное сходство в состоянии воды в растительных и животных клетках.

Методами ЯМР [2], адсорбции и сравнительным анализом изучено влияние воды на релаксационные процессы в полисахаридах. Показано, что релаксационный переход стеклования в полисахаридах, происходящий при образовании адсорбционного слоя толщиной около двух молекул воды, вносит наибольший вклад в процессы спин-решеточной релаксации в системе полимер – вода.

Экспериментальная часть

Для исследований применяли дистиллированную воду, ионный состав и электропроводность которой контролировали с помощью pH-метра-иономера и кондуктометра (Эксперт-001 и Эксперт-002). Воздействие низкочастотным магнитным полем (электрическая составляющая была пренебрежимо мала) проводилось в диапазоне 1 – 9 Гц при напряженности магнитного поля 0,01 А/м с помощью катушки индуктивности с числом витков 2500. Электрический сигнал подавался на катушку с низкочастотного генератора Г3-118. Воздействие магнитным полем осуществлялось в заземленной металлической, многослойной камере для экранирования фонового электромагнитного излучения. Измерение и контроль индукции и частоты магнитного поля проводили с помощью измерителя индукции Ш1-8 и частотомера Ч3-54. Погрешность при определении частоты и индукции не превышала 0,5 %. Перед обработкой магнитным полем исследуемые образцы термостатировались с помощью жидкостного ТСЖ-2-03 и воздушного ТС-1/80 термостатов. ЯМР исследования проводились на импульсном спектрометре JNM-ECA400. Измерения проводились на ядрах дейтерия (D) природного содержания в дистиллированной воде. Время спин-решеточной релаксации (T_1) определялось с помощью метода «инверсии восстановления», состоящего из импульсной последовательности (180°– τ –90°–Acq).

Погрешность при измерении времени спин-решеточной релаксации не превышала 3 %. Измерения проводились в диапазоне температур 30 – 60 °С. Погрешность температуры в экспериментах составляла ±0,1 °С. Контрольные образцы воды и растворов подвергали тем же манипуляциям, что и опытные, только без подачи низкочастотного сигнала на катушку. Содержание дейтерия в дистиллированной воде составляло 150 ppm. Измерения проводились с погрешностью ±2 ppm.

Результаты

На рисунке 1 представлены результаты экспериментальных исследований в виде зависимости времени спин-решеточной релаксации D природного содержания дистиллированной воды от частоты воздействующего магнитного поля. На графике кривая 1 соответствует температуре 60 ºС, а кривая 2 – температуре 30 ºС. Пунктирными линиями представлены контрольные значения времени спин-решеточной релаксации образцов воды, которые не подвергались воздействию низкочастотного магнитного поля. При температуре 30 ºС значение времени спин-решеточной релаксации дистиллированной воды составляло 560 мс, при температуре 60 ºС – 1031 мс.

Необходимо отметить, что в зависимости от частоты воздействующего магнитного поля время спин-решеточной релаксации изменяется волнообразно, т.е. в интервале частот 1 – 9 Гц наблюдался ряд максимумов и минимумов. При изменении температуры максимумы и минимумы имеют тенденцию смещаться в область низких частот по шкале воздействующего магнитного поля или в область высоких частот в зависимости от характера изменения температуры. В данном случае при увеличении температуры максимум времени спин-решеточной релаксации дистиллированной воды сместился в область низких частот, что отчетливо видно на рисунке 1.

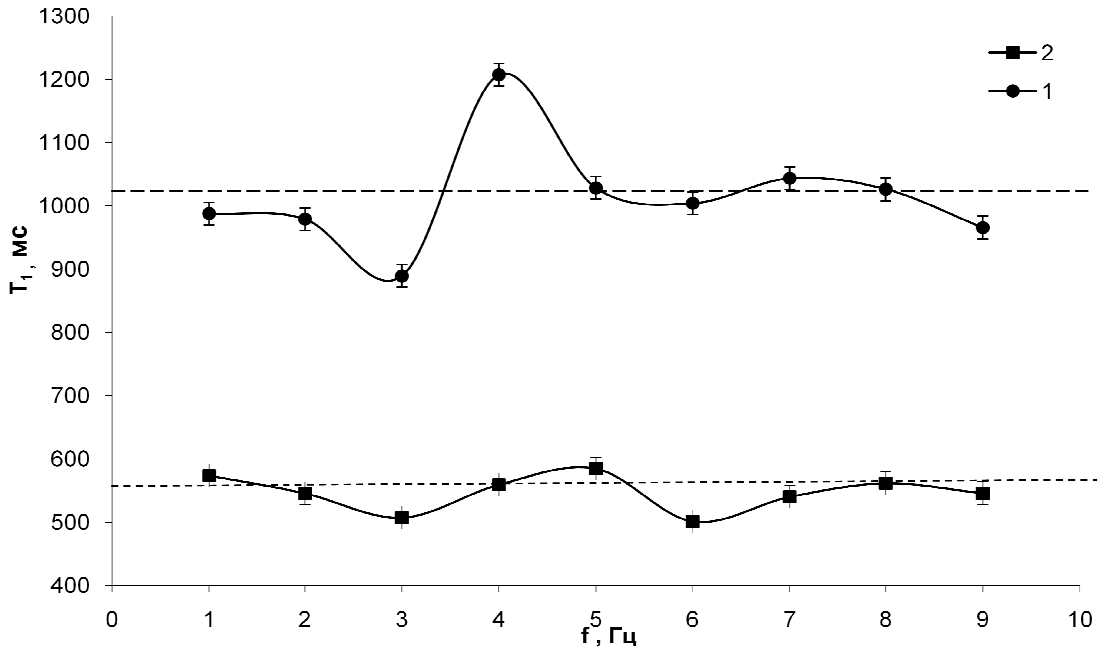


Рис. 1. Зависимость времени спин-решеточной релаксации воды от частоты воздействующего магнитного поля

При увеличении температуры процессы, связанные с низкочастотным магнитным воздействием, интенсифицируются, что проявляется в виде более амплитудных максимумов и минимумов.

Установленные изменения во времени спин-решеточной релаксации соответствуют нескольким релаксационным процессам, которые индуцируются или интенсивность которых меняется под воздействием низкочастотного магнитного поля. Эти процессы можно разделить на две группы: первая группа соответствует процессам, которые приводят к существенному уменьшению времени релаксации (рис. 1, точка 3 Гц) по сравнению с контрольными значениями (штрихпунктирные линии) при повышении температуры с 30 ºС до 60 ºС, вторая группа – это процессы, изменение интенсивности которых под воздействием низкочастотного магнитного поля приводит к увеличению времени спин-решеточной релаксации (рис. 1, точки 4 и 5 Гц для кривых соответствующих 30 и 60 ºС). Очевидно, что процессов второй группы больше процессов первой группы, что также видно из рисунка 1 по характеру изменения времени спин-решеточной релаксации. Следовательно, воздействие низкочастотного магнитного поля на различных частотах интенсифицирует различные механизмы релаксации ядер дейтерия природного содержания в дистиллированной воде.

Установленные закономерности соответствуют термодинамическому представлению температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер дейтерия в воде, отраженному в работах [3, 4]. Согласно данным работам это термодинамическое представление может быть выражено в виде

$$\ln T_1 = a + b\cdot\ln T + c/T + dT, \qquad (1)$$

где a,b,c,d – термодинамические постоянные, связанные с энергией активации и теплопроводностью.

Необходимо отметить, что в данное выражение (1) входят два процесса приводящие к увеличению времени релаксации при увеличении температуры и одни процесс – к уменьшению времени спин-решеточной релаксации при увеличении температуры. Причем указанное выражение (1) отражает релаксационные процессы, связанные с изотропной вращательной диффузией молекул т.н. «несвязанной» воды и разрывом водородных связей [3].

Заключение

Таким образом, установлено, изменение времени спин-решеточной релаксации ядер дейтерия природного содержания в дистиллированной воде под воздействием низкочастотного магнитного поля в интервале температур 30 – 60 ºС. Достаточно подробно рассмотрены характерные изменения времени спин-решеточной релаксации при увеличении температуры при воздействии низкочастотного магнитного поля.

Литература

1. Самуилов Ф.Д., Никифоров Е.А., Никифорова В.И. Биофизика, 2012, Т. 57, № 4, С. 665-669.
2. Смотрина Т. В., Смирнов А. К., Попова Т. В., Щеглова Н. В. Журнал физической химии, 2008, Т. 82, № 6, С. 1045-1048.
3. Hindman A.J. and etc. The Journal of Chemical Physics, 1971, Vol. 54, №2, p. 621-634.
4. Conway B.E. Can. J. Chem., 1959, Vol. 37, p.613.

Температурный эффект изменения гидратации иона Br^- в водных растворах по данным ЯМР-релаксации

Вовк М. А., Донец А. В., Чижик В. И.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1

Для изучения свойств гидратации аниона брома в водных растворах электролитов используется метод определения параметров микроструктуры растворов, основанный на изучении температурных и концентрационных зависимостей скоростей ядерной магнитной релаксации ядер растворенных веществ [1].

В водных системах температурная зависимость времени корреляции молекулярного движения хорошо описывается Аррениусовым законом:

$$\tau = \tau' * \exp(Ea/kT), \qquad (1)$$

где E_a - энергия активации для какого-либо типа движения. Константа τ' слабо зависит от температуры. Учитывая, что скорость релаксации прямо пропорциональна времени корреляции [1], из температурной зависимости скорости релаксации можно вычислить энергию активации, той формы молекулярного движения, которая определяет изучаемый механизм релаксации. Для рассматриваемого ядра (^{81}Br) основным механизмом релаксации во всем температурном диапазоне является квадрупольное взаимодействие. Изгиб экспериментальных кривых на графиках температурных зависимостей скоростей спин-решеточной релаксации ядер брома в водных растворах бромида натрия указывает (см. рис. 1), но то, что при 30°C происходит скачкообразное изменение энергии активации в структуре анионов брома.

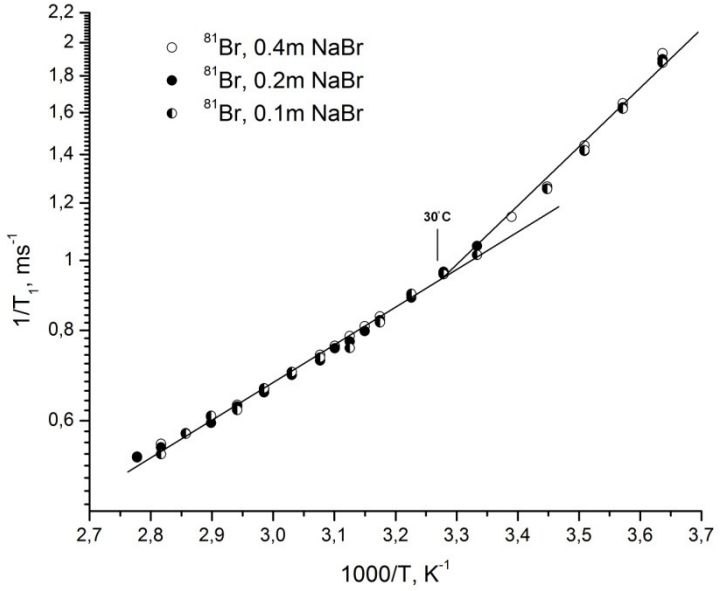


Рис. 1. Скорости спин-решеточной релаксации ^{81}Br в растворах 0,1-0,4 моля NaBr на 55,5 моль воды

В работе [1] показано, что скорость спин-решёточной релаксации ядер растворителя в растворах электролитов определяется выражением:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{10}} + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{m n_i \alpha^{\pm}}{M} \left[\frac{1}{T_{1i}} - \frac{1}{T_{10}} \right], \qquad (2)$$

где m – моляльность раствора; M – число молей в 1000 г растворителя; T_{10} и T_{1i} - времена релаксации ядер растворителя в структуре чистого растворителя и в i–й подструктуре; n_i - число молекул растворителя в i–й подструктуре раствора, приходящееся на один ион; $\alpha^{\pm}$ - число ионов, на которые распадается молекула растворённого вещества; N - число возможных подструктур в растворе. Выражение 2 справедливо при условии быстрого обмена молекул растворителя между всеми подструктурами и высокой степени диссоциации электролита.

На рис. 2 показаны изотермы концентрационных зависимостей скоростей релаксации дейтронов при $t < 30^oC$. Изгиб при соотношении [соль : растворитель = 1:34], указывает на полное заполнение всех гидратных оболочек ионов и исчезновение зоны свободного растворителя. Принимая во внимание температурную устойчивость гидратной оболочки иона Na^+ и учитывая формулу (2), можно сделать вывод, что в этом температурном интервале анион брома координирует вокруг себя координатную оболочку, состоящую из 16 молекул растворителя. Такое значение для однослойной оболочки велико, поэтому можно предположить, что окружающие анион 16 молекул воды составляют двухслойную оболочку, состоящую из $n_1 = 4$ и $n_2 = 12$ молекул соответственно. Таким образом, координационное число иона Br^- равно четырем.

Стоит отметить, что при $t = 5^oC$ (см. рис. 2) наблюдается участок с отрицательным наклоном концентрационной зависимости скорости релаксации ($0 < m < 1.5$). Скорость спин-решеточной релаксации уменьшается при увеличении концентрации, т.е. средняя подвижность молекул воды в гидратных оболочках ионов увеличивается по сравнению с чистым растворителем.

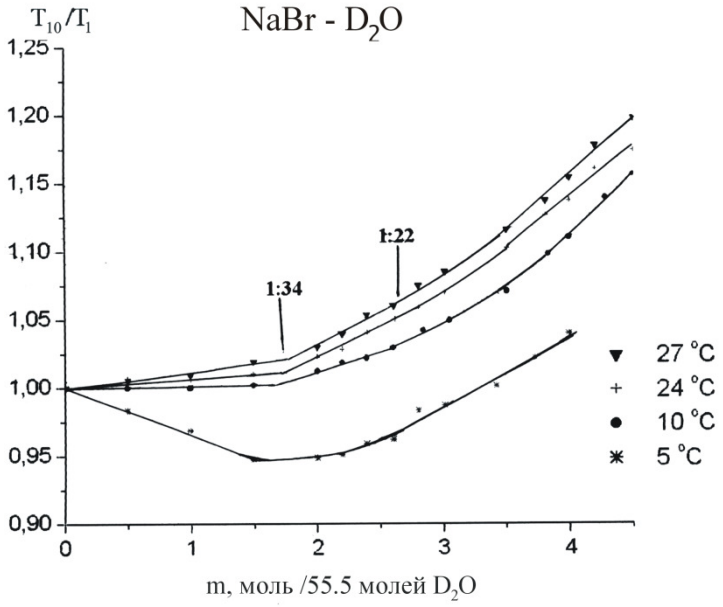


Рис. 2. Концентрационные зависимостей относительной скорости релаксации дейтронов в растворах NaBr-D_2O при температурах меньше 30ºC

При возрастании температуры ($t > 35°C$, рис. 3 – 4) изгиб смещается в область более высоких концентраций: $m = 2,1$ моля (соотношение [NaBr]:[D_2O] = 1:26). Также как и в низкотемпературном интервале, исходя из устойчивости гидратной оболочки иона Na^+ и формулы (2) следует, что анион Br^- координирует 8 молекул растворителя. Изгиб при соотношении [NaBr]:[D_2O] = 1:14 соответствует полному разрушению второй гидратной оболочки катиона Na^+.

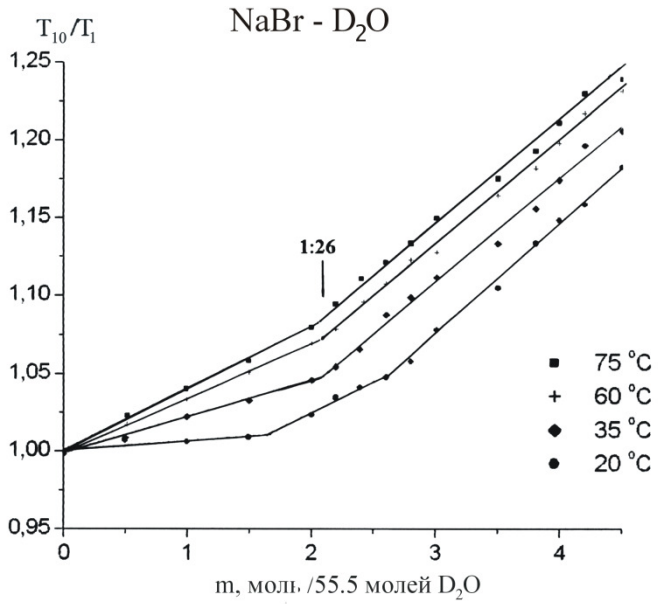


Рис. 3. Концентрационные зависимости относительной скорости релаксации дейтронов в растворах NaBr-D_2O

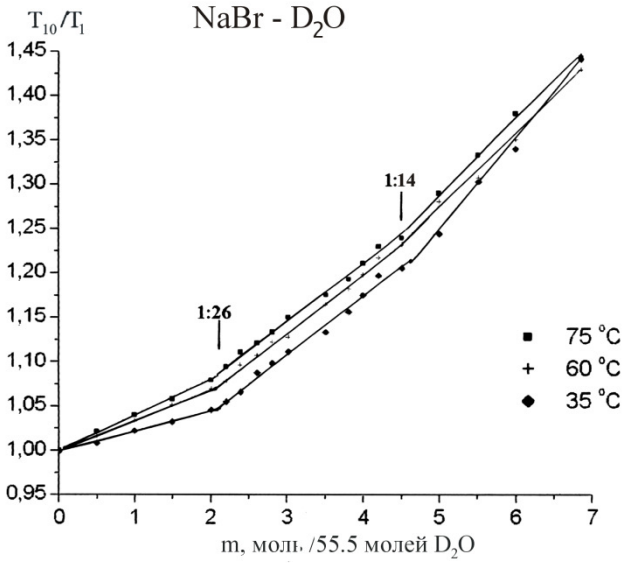


Рис. 4. Концентрационные зависимости относительной скорости релаксации дейтронов в растворах NaBr-D_2O при температурах больших 35^oC

На основе ЯМР-исследования на резонансах ядер ионов и растворителя подтвержден, зарегистрированный ранее эффект скачкообразного изменения координации анионов брома с 4-х до 8-ми в водных растворах при температурах 30-40^{o}C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (№ 11.15.337.2010) и РФФИ (№ 10-03-01043а).

Литература

1. Chizhik V. I. Molec. Phys., 1997, Vol. 90, № 4, p. 653-659.

Резонансные свойства допированного Dy^{3+} ферробората неодима $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$

Дергачев К. Г., Кобец М. И., Хацько Е. Н.

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины.
61103, Харьков, пр. Ленина, д. 47
E-mail: dergachev@ilt.kharkov.ua
http://www.ilt.kharkov.ua

В настоящее время интенсивно проводятся исследования магнитных, электрических и магнитоэлектрических свойств редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, которые относятся к тригональной пространственной группе *R32*, и, в которых существуют одновременно две взаимодействующие упорядоченные подсистемы – магнитная и электрическая. [1]. Спины ионов Fe^{3+} упорядочиваются антиферромагнитно при температурах 30-40 К, а на их взаимную ориентацию влияет парамагнитная подсистема редкоземельных ионов (*R*). Обменное взаимодействие между *R–Fe*, в зависимости от анизотропии редкоземельных ионов, стабилизирует либо легкоплоскостные магнитные состояния в плоскости *ab* кристалла, или одноосные состояния вдоль оси *c* [2]. Замещение редкоземельных ионов изовалентными ионами, которые конкурируют и вносят разные вклады в анизотропию ферроборатов, могут приводить к появлению как спонтанных, происходящих при изменении температуры, так и индуцированных магнитным полем спин-переориентационных магнитных фазовых переходов [3], и изменению магнитоэлектрического взаимодействия.

Поэтому, целью настоящего сообщения является обнаружение и изучение магнитных фазовых переходов, и поведение магнитных колебаний антиферромагнитной структуры ферробората сложного состава $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ с помощью метода антиферромагнитного резонанса. Динамические свойства этого кристалла будут, определяются как антиферромагнитной *Fe*-подсистемой, так и парамагнитными редкоземельными ионами двух типов, которые находятся во внешнем магнитном поле *H* и в обменном поле спинов ионов железа.

Исследования проведены при помощи радиоспектрометра проходного типа в интервале частот 25-130 ГГц и магнитных полей 0-80 кЭ при различных температурах. Резонансное поглощение возбуждалось перпендикулярно поляризованным СВЧ полем.

Ранее в работе [4] были изучены резонансные свойства чистого кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$ в упорядоченном состоянии. Частотно-полевые зависимости АФМР, позволили заключить, что они соответствуют колебаниям антиферромагнитной структуры с анизотропией типа «легкая плоскость» со слабой анизотропией в базисной плоскости кристалла $NdFe_3(BO_3)_4$.

На рис. 1 представлены полевые записи вида спектра для частоты 43.89 ГГц. Видно, что резонансный спектр отсутствует, а наблюдаются две аномалии в виде скачков, которые близки по магнитному полю и имеют гистерезисный характер. Величины магнитных полей, где происходят скачки (H_{CR1}=14.7 кЭ, H_{CR2}=16.3 кЭ) соответствуют спин-переориентационным магнитным фазовым переходам через промежуточную фазу. Этот результат не противоречит литературным данным [5]. Ориентационные переходы являются переходами первого рода. Величина промежуточной фазы по магнитному полю в нашем эксперименте равна 0.93 кЭ. При T=4.2 К обнаруженные спин-переориентационные переходы, индуцированные внешним магнитным полем, переводят магнитную структуру из легкоосного в легкоплоскостное состояние. Увеличение магнитного поля до 75 кЭ, которое

направленно вдоль главной оси кристалла при данной температуре не приводит к наблюдению новых аномалий в резонансных измерениях.

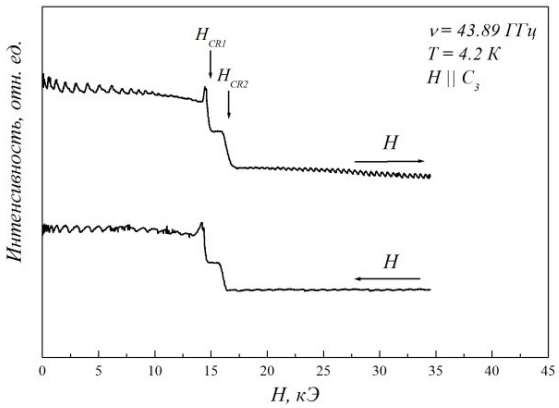


Рис. 1. Вид фазового перехода в $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$. $H||C_3$. T = 4.2 K

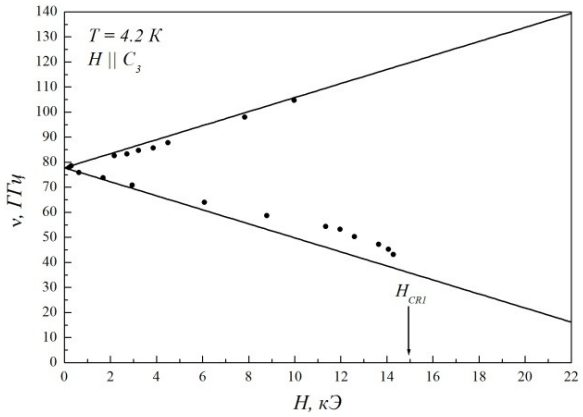


Рис. 2. Частотно-полевая зависимость спектра АФМР $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ при $H||C_3$. T = 4.2 K. Сплошная линия – теория, точки – эксперимент

Доказательством легкоосной магнитной структуры системы $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ является обнаружение в нашем эксперименте двух ветвей колебаний с начальным расщеплением 77.2 ГГц. Частотно-полевые зависимости линейны и хорошо описываются уравнением для одноосных антиферромагнетиков:

$$\vartheta = \sqrt{H_e H_a} \pm H \,,$$

где ϑ – частота СВЧ-излучения, H_e – обменное поле, H_a – поле анизотропии, H – внешнее магнитное поле.

Резонансные линии исчезают, если величина магнитного поля становится больше 15 кЭ (см. рис. 2).

Таким образом, в данной области магнитных полей и температур магнитная структура кристалла $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ является одноосной с легкой осью анизотропии, параллельной главной оси кристалла C_3 и энергетической щелью величиной 77.2 ГГц. Наблюдение спин-переориентационного перехода в магнитном поле подтверждает предположение о конкуренции вкладов редкоземельных магнитных подсистем в результирующее поле анизотропии такого ферробората.

Известно [3, 5], что в соединении $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ происходят спонтанные спин-переориентационные магнитные переходы при температурах T_{CR1}=25 К, T_{CR2}=16 К со сменой магнитного состояния и предполагалось образование легкоплоскостной магнитной структуры выше 25 К.

Частотно-полевые зависимости АФМР в легкоплоскостном АФМ сильно отличаются от АФМ с одноосной анизотропией. По ним мы можем судить о магнитной структуре кристалла и типе анизотропии.

На рис. 3 представлена частотно-полевая зависимость квази-ферромагнитной моды спектра АФМР кристалла $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$, которая характерна для магнитной структуры типа «легкая плоскость».

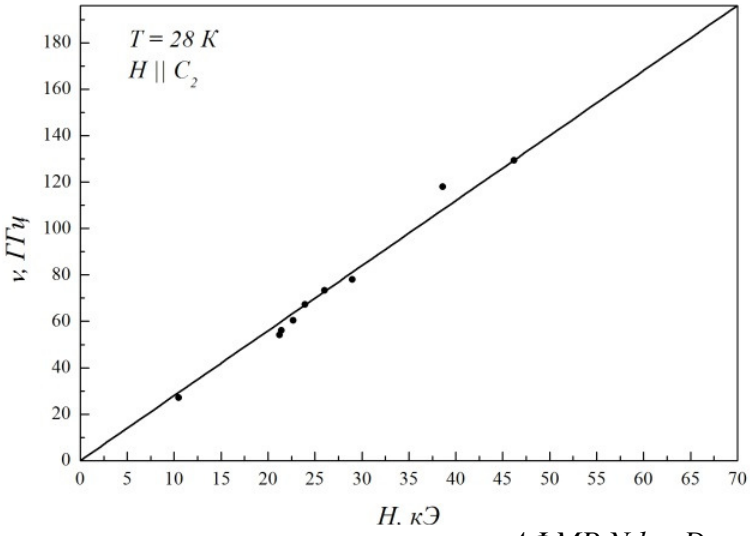


Рис. 3. Частотно-полевая зависимость спектра АФМР $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ для магнитной структуры типа «легкая плоскость». T = 28 K. $H||C_2$. Сплошная линия – теория, точки – эксперимент

В результате проведенных резонансных исследований получены следующие данные:

1. Обнаружен спин-переориентационный фазовый переход, индуцированный внешним магнитным полем, через промежуточную фазу (H_{CR1}=14.7 кЭ, H_{CR2}=16.3 кЭ) из легкоосной магнитной структуры в легкоплоскостную.

2. Обнаружены две ветви колебаний, имеющие линейный характер с начальным расщеплением 77.2 ГГц при T=4.2 K, что характерно для одноосных антиферромагнитных структур.

3. При температурах выше 25 K частотно-полевая зависимость АФМР кристалла $Nd_{0.75}Dy_{0.25}Fe_3(BO_3)_4$ соответствует магнитной структуре с анизотропией типа «легкая плоскость».

Литература

1. Звездин А. К., Кротов С. С., Кадомцева А.М. и др., Письма в ЖЭТФ, 2005, т. 81, с. 335.
2. Попова Е. А., Тристан Н. А., Хесс Х. и др., ЖЭТФ, 2006, т. 132, с. 121.
3. Попов Ю. Ф., Кадомцева А. М., Воробьев Г. П., Мухин Ф. Ф. и др., Письма в ЖЭТФ, 2009, т. 89, с. 405.
4. Kobets M. I, Dergachev K. G., Khatsko E. N., Gnatcyenko S. L., Bezmaternykh L. N., Temerov V. L., Physica B, 2011, Vol. 406, Issue 18, p. 3430-3435.
5. Звягина Г. А., Жеков К. Р., Билыч И. В., Звягин А. А., Безматерных Л. Н., Гудим И. А., ФНТ, 2010, т. 36, № 3, с. 352-355.

ЯМР-диагностика техногенеза природного топлива с различной реакционной способностью

Зимина С. В., Трачевский В. В.

Технический центр НАН Украины
04070, Киев, ул. Покровская, д. 13
E-mail: zymina@mail.ru

Введение

В химии твердого топлива нет однозначного представления о молекулярном строении и реакционной способности углей [1]. Отсутствие корректной модели их строения на микроуровне не позволяет эффективно решать практические задачи, связанные с добычей дефицитных энергоносителей и безопасностью горных работ. Поэтому изучение атомно-молекулярной архитектуры угольного вещества в настоящее время актуально для понимания процессов, происходящих в угольных пластах разного генезиса, в том числе на больших глубинах.

Материалы и методы

Исследованы образцы углей различной степени метаморфизма, газоносности и выбросоопасности. Часть образцов отобрана в спокойных зонах и зонах геологических разломов, а часть — непосредственно из зоны внезапного выброса.

Спектры ЯМР MAS на ядрах ^{1}H и ^{13}C для вышеперечисленных образцов углей получены на ЯМР-спектрометре серии Avance 400 фирмы “Bruker”. Измерения проводились при вращении образцов под магическим углом со скоростью до 14 kHz. Отбор проб угля в шахтах осуществлялся естественным способом (~309 К) и с замораживанием в жидком азоте (~77К). Перед измерениями образцы предварительно измельчались и упаковывались в ротор диаметром 4 мм. Для получения спектров на ядрах ^{13}C использовался также режим кросс-поляризации (CP MAS). Контактное время было постоянным (1 мс), дополнительно получены спектры с его изменением от 40 мкс до 10 мкс. Для каждого типа угля приведены статистически обоснованные параметры ЯМР. Характер перераспределения атомов водорода и углерода после выброса уточнен разделением сигналов ЯМР спектров на компоненты с помощью программы MagicPlot [2].

Результаты и обсуждение

Использование методики CP MAS позволило значительно повысить (в 2 и 10 раз соответственно) интегральную интенсивность сигналов ЯМР ^{13}C, соответствующих атомам углерода с sp^2-гибридизацией (ароматические и полисопряженные фрагменты) и с sp^3-гибридизацией (линейные или циклические насыщенные связи) (рис. 1), связанных с атомами водорода.

Обнаружены структурные ситуации с одновременной принадлежностью атомов водорода как минимум двум полисопряженным фрагментам. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов ЯМР, вычисленных при корректном выборе временных характеристик многоимпульсных последовательностей, позволило установить взаимосвязь между выбросоопасностью угля и общим содержанием, а также соотношением атомов углерода с различным типом гибридизации валентных электронов (рис. 2).

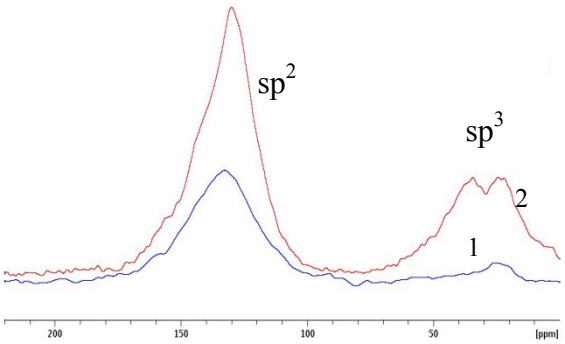


Рис. 1. ЯМР ^{13}C MAS (1) и CP MAS (2) спектры угля (зона выброса шахты им. Г.Скочинского)

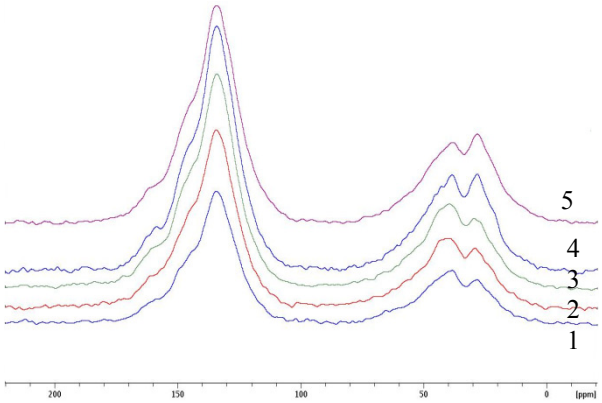


Рис. 2. ЯМР ^{13}C CP MAS спектры углей различной выбросоопасности: 1-2-спокойнвя зона; 3-5 –зона выброса (шахта им.Г.Скочинского)

Для серии образцов углей обнаружена прямая зависимость между отношением интегральных интенсивностей сигналов ЯМР ^{13}C ароматических и алифатических групп и расстоянием до тектонического разлома (r=0,55) (Рис. 3). Выявленная зависимость может быть обусловлена изменением вкладов в общее содержание атомов углерода ароматических и алифатических групп, как в процессе формирования (метаморфизма) угольного пласта, так и в результате механо-химических реакций.

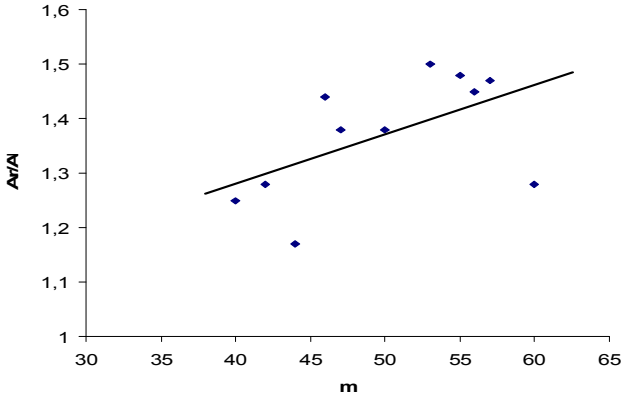


Рис. 3. Зависимость между соотношением C_{Ar}/C_{Al} (данные ЯМР ^{13}C) и расстоянием до тектонического разлома

Характеристичные спектры ЯМР ^{1}H угля выбросоопасной и спокойной зон представлены на Рис. 4. в Сравнение этих спектров указывает на уменьшение содержания атомов водорода в выбросоопасных образцах, что согласуется с отмечаемой генерацией метана в угольной матрице согласно схеме: $R_1{\equiv}CH{+}CH_3{-}R_2{-}{\rightarrow}CH_4{\uparrow}{+}{-}R_1{\equiv}R_2{-}$ т.е. часть атомов водорода вовлекается в реакцию образования метана, а другая часть перераспределяется между структурными фрагментами макромолекулы угля.

Результаты дифференциации массива экспериментальных данных свидетельствуют о том, что кроме трех основных устойчивых полимерных модификаций углерода — трехмерный (sp^3, алмаз), двумерный (sp^2, графит) и одномерный (sp, карбин), в природном угле имеются достаточно устойчивые переходные гибридные формы углерода.

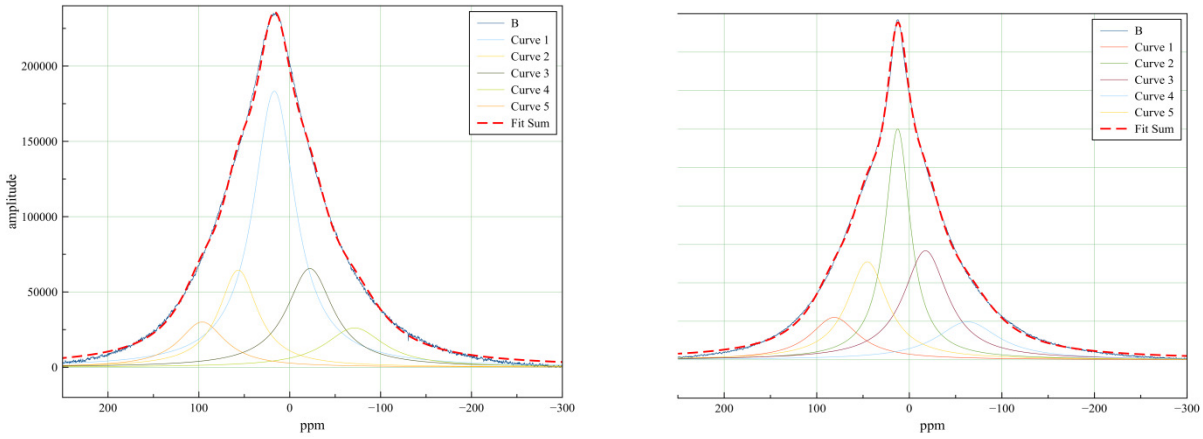


Рис. 4. ЯМР ^{1}H спектры угля из спокойной зоны (1) и зоны выброса (2) (шахта «Краснолиманская»)

Это структуры с максимальным размером областей делокализированной электронной плотности, которые образовались при метаморфизме из первичных углеводных фрагментов растительной ткани. Значительная часть атомов углерода, формирующая структуру, находится в sp^2 состоянии, что обеспечивает существование полисопряженных систем и делокализацию электронов в π-системе. sp^2 углерод представлен в углеродных цепях, сшитых либо мостиками с атомами углерода в sp^3 состоянии, либо гетероатомами (O, N). Преобладание тех или иных аллотропных форм углерода в структуре угольной матрицы (как показывают данные ЯМР) определяет ее реакционную способность – склонность к преобразованиям, в том числе в режиме с обострением. В спектрах ЯМР ^{13}C на фоне сигнала, обусловленного фрагментами с кратными связями углерод-углерод, установлено увеличение содержания =CH– групп (атомы углерода в составе ароматических фрагментов и сопряженных цепочек в состоянии sp^2-гибридизации) в углях выбросоопасной зоны в сравнении со спокойными пластами.

Сопоставление литературных данных [3] с результатами проведенных исследований позволяет сделать предположение о том, что при метаморфизме наряду с процессом графитизации угольной структуры, происходит стабилизация мартрицы за счет увеличения размеров областей делокализации электронов по схеме сопряженного характера.

Заключение

Несмотря на то, что отдельнне вопросы, касающиеся особенносте атомно-молекулярной архитектуры угольной композиции, остаются открытыми, результаты, полученные с помощью твердотельной ЯМР спектроскопии, в сочетании с результатами других спектроскопических исследований (КР, ИК, ЭПР), позволяют уточнить характер эволюции угольной структуры, а также сформулировать модель метаногенерации в пластах.

Литература

1. Булат А. Ф. Метаногенерация в угольных пластах/А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов.– Днепропетровск: «Лира ЛТД», 2010. – 328 с.
2. http://magicplot.com/
3. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГУ, 2003. 556 с.

Изучение структуры и магнитных свойств димеров железа в кристаллах BaF_2:Fe методом ЭПР

Житейцев Е. Р.[1], Зайнуллин Р. Р.[2], Синицин А. М.[2], Уланов В. А.[2,1]

[1]Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН
420029, Казань, ул. Сибирский тракт, д.10/7
E-mail: evg@kfti.knc.ru
[2]Казанский государственный энергетический университет
420066, Казань, ул. Красносельская, д. 51

Одиночные центры железа в кристаллах структурного типа флюорита (CdF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2) были предметом изучения многих групп исследователей. В легированных кристаллах наблюдались в основном центры одиночных примесных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}. Однако в работе [1] сообщалось о присутствии в поликристаллических образцах CdF_2: Fe также комплексов одиночных ионов Fe^{3+}, ассоциированных с дефектами зарядовой компенсации, и димеров ионов Fe^{2+}. Как оказалось [1], концентрация примесных димеров железа значительно отклоняется от пуассоновского распределения. Этот факт, очевидно, свидетельствовал об энергетической выгодности «конденсации» одиночных центров железа в кластеры. Как показано нашими предыдущими исследованиями [2], коэффициенты диффузии примесных ионов железа в кристаллах BaF_2 при температурах, близких к температуре их плавления, являются столь высокими, что позволяют осуществлять синтез примесных кластеров с регулярной структурой. Так же, как и в CdF_2:Fe [1], в исследуемых нами кристаллах была обнаружена тенденция к конденсации комплексов одиночных ионов железа в многоядерные кластеры. Но изученный в работе [2] случай отличается от [1] тем, что синтез примесных кластеров оказался возможным не только в поликристаллах, но и в монокристаллических образцах. В результате, в работе [2] методом ЭПР с большими подробностями были изучены структура и магнитные свойства димеров железа после их облучения рентгеновскими лучами. Было показано, что образовавшиеся в процессе выращивания димеры железа в результате облучения оказываются в состояниях, характеризуемых суммарным спиновым моментом S = 7/2. Это означало, что между ионами железа, образующими димер, действует ферромагнитное обменное взаимодействие. В спектрах ЭПР наблюдалась суперсверхтонкая структура, возникающая вследствие взаимодействия электронного магнитного момента димера с восемью эквивалентными ионами втора. Было высказано предположение, что в исследуемом димере ионы железа находятся в состояниях с переменной валентностью. Была предложена модель структуры, представленная на рис. 1.

В работе [2] было отмечено, что в исследуемых образцах (еще до их облучения) наблюдаются дополнительные линии, не имеющие суперсверхтонкой структуры. Эти же линии наблюдались и после облучения образцов. Но было замечено, что после облучения их интенсивности заметно уменьшаются. Было сделано предположение, что за появление этих линий ответственных те же димеры железа, но только в других валентных состояниях. Однако в работе [2] свойства и структура «необлученных» димеров не были изучены. Целью данной работы явилось дальнейшее изучение природы димеров железа в кристаллах BaF_2:Fe. Прежде всего нас интересовало исходное состояние димеров, которое реализовалось в кристаллах в процессе их выращивания. Для изучения данного вопроса были выращены кристаллы BaF_2:Fe с различным уровнем легирования. Для выращивания был использован метод Бриджмена. Рост кристаллов происходил в графитовых тиглях в атмосфере гелия.

Железо вводилось в виде мелкого порошка металлического железа. Методом ЭПР в образцах выращенных кристаллов были обнаружены линии, происходящие от двух видов парамагнитных центров: 1) орторомбические центры примесных ионов Fe^{3+} (S = 5/2); 2) центры с тетрагональной симметрией магнитных свойств, обладающих целочисленным значением спинового момента. После рентгеновского облучения интенсивности линий спектра, принадлежащих центрам второго типа, уменьшались, но появлялись линии, которые соответствовали димерам, представленным на рис.1. Спектр ЭПР облученных образцов BaF_2:Fe приведен на рис.2. Здесь группа линий B соответствует димерам, подвергшимся облучению (возбужденным димерам), линии D представляют слабополевые компоненты тонкой структуры спектра ЭПР центров Fe^{3+}, а линии A и D принадлежат димерам, состояния которых не были возмущены облучением.

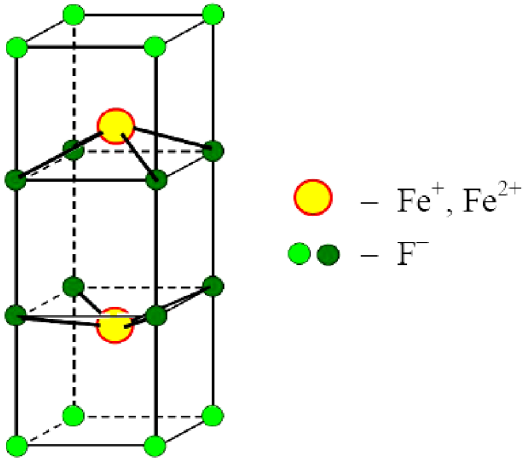


Рис. 1. Модель структуры димера меди в кристалле BaF_2, образовавшегося в процессе рентгеновского облучения

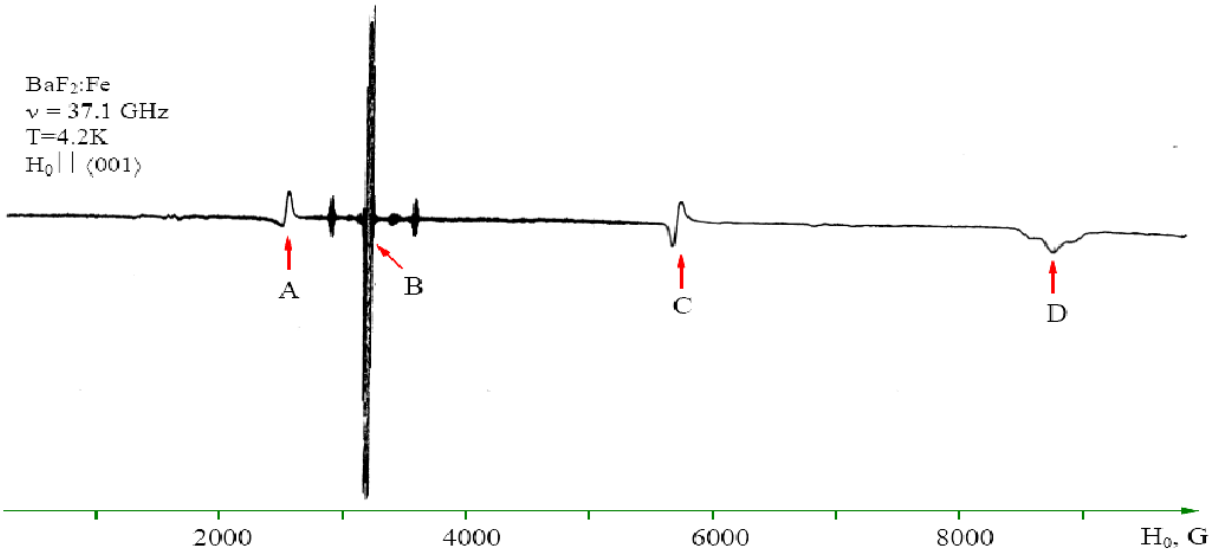


Рис. 2. Спектр ЭПР кристалла BaF_2:Fe, подвергшегося частичному рентгеновскому облучению

Изучение угловых зависимостей привело к выводу, что невозмущенные димеры характеризуются суммарным спиновым моментом S = 4, имеют тетрагональную симметрию и соответствуют ферромагнитно-связанным ионам Fe^{3+} и Fe^{+}. Их возможная молекулярная и электронная структуры обсуждаются.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 12-02-31148.

Литература

1. J. Steger, E. Kostiner. J. Chem. Phys., 1973, Vol. 58, p. 3389-3400.
2. Е.Р. Житейцев, В.А. Уланов, М.М. Зарипов, Е.П. Жеглов. ФТТ, 2005, Т. 47, с. 1212-1216.

Оценка эффекта сопутствующих градиентов в слабопольных ЯМР-изображениях

Ильина О. Г., Фролов В. В.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: oxana.iljina@gmail.com

Введение

В последнее десятилетие возобновился интерес к получению в слабом магнитном поле, что связано в первую очередь с экономическими соображениями и возможностью использовать специфические особенности магнитнорезонансной томографии (МРТ) при решении некоторых задач [1-3]. Представленное сообщение посвящено рассмотрению особенностей, связанных с возникновением сопутствующих градиентов при получении.

Возникновение сопутствующих градиентов

Появление «сопутствующих градиентов» объясняется общими свойствами электромагнитного поля [4]. При получении магнитнорезонансных изображений для кодирования пространственных координат используется линейная зависимость частоты элемента объема от координаты в поле с постоянным в пространстве градиентом *z*-компоненты. Однако, согласно уравнениям Максвелла, создание градиента лишь одной компоненты поля в одном направлении невозможно. Поскольку скалярный потенциал магнитостатического поля удовлетворяет уравнению Лапласа, то при создании z-компоненты градиента поля B_z, $G_{zz} = \frac{\partial B_z}{\partial z}$, неизбежно возникнут ещё и другие диагональные компоненты $G_{xx} = \frac{\partial B_x}{\partial x}$ и $G_{yy} = \frac{\partial B_y}{\partial y}$, причем $G_{xx} + G_{yy} = -G_{zz}$. Симметрия внедиагональных компонент ($G_{pq} = G_{qp}$,. *p,q=x,y,z*) приведет к появлению поперечных по отношению к статическому компонент поля. Так как частота пропорциональна модулю вектора поля, то это приведет к искаженному отображению координат на томограмме.

В случае «продольного» градиента частота ЯМР в точке с координатами *x,y,z* будет выражаться следующей формулой:

$$\omega = \gamma \sqrt{\left(B_0 + \frac{\partial B_z}{\partial z} * z \right)^2 + \left(\frac{\partial B_x}{\partial x} * x \right)^2 + \left(\frac{\partial B_y}{\partial y} * y \right)^2} \quad . \qquad (1)$$

В сильных полях добавки незначительны, ими обычно пренебрегают, получая линейную зависимость частоты от координаты: $\omega \approx \gamma B_0 + \gamma \frac{\partial B_z}{\partial z} * z$. В слабых полях они существенны, и не учитывать их уже нельзя. Если разложить (1) в ряд Тейлора, ограничившись квадратичным членом, то получится выражение:

$$\omega = \gamma \left(B_0 + \frac{\partial B_z}{\partial z} * z \right) \left(1 + \frac{\left(\frac{\partial B_x}{\partial x} * x \right)^2 + \left(\frac{\partial B_y}{\partial y} * y \right)^2}{B_0 + \frac{\partial B_z}{\partial z} * z} \right) . \qquad (2)$$

Формулу (2) можно практически использовать вплоть до весьма слабых полей.

Влияние поперечных компонент на вид томограммы

В сообщении с помощью компьютерного моделирования количественно оценивется влияние поперечной компоненты на магнитнорезонансное изображение на примере конкретной градиентной системы.

Литература

1. Ринк П.А. Магнитный резонанс в медицине. М.: «ГЭОТАР-МЕД». 2003. 248 с.
2. Андреев Н.К. Методы и приборы низкочастотной релаксационной ЯМР-интроскопии. Казань:Казан.гос.энерг.ун-т,2003. 288 с.
3. Бородин П.М. и др. Ядерный магнитный резонанс в земном поле. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1967. 232 с.
4. Bernstein M.A., King F.K., Zhou X.J. Handbook of MRl Pulse Sequences. Elsevier Academic Press. 2004. 1017 p.

Time-resolved EPR study of cation linked porphyrins

Iyudin V. S.[1], *Kandrashkin Yu. E.*[1], *Voronkova V. K.*[1], *Tyurin V. S.*[2], *Mikhalitsyna E. A.*[2]

[1]*Institution of the Russian Academy of Sciences Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute, Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation, 420029, Kazan, Sibirsky tract, 10/7*
[2]*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, 119991, Moscow, Leninskiy prosp. 31*
E-mail: vasilius@yandex.ru

Multiporphyrin systems can be considered as a biomimetic models which are carrying out various functions, for example catalytic, and to find application as the phototransform devices, transferring materials, molecular wires, molecular switches, photon tubes and molecular elements for information storage in electronics [1].

Formation of supramolecule is based on the phenomenon of molecular recognition and is characteristic for crown-connections. Ability of molecules to self-organizing is provided mainly by "staking" interaction between aromatic rings.

Materials and Method. We studied a number of molecules of metalloporphyrins with the different deputies, presented on fig. 1: meso-porphyrin-Br (H2P-Br), copper-porphyrin-Br (CuP-Br), monomer of aza-crown-zinc-porphyrin ZnPA15C5, monomer of aza-crown-copper-porphyrin CuPA15C5, dimmer of aza-crown-copper-porphyrin CuPA15C5, which is formed at KSCN salt addition.

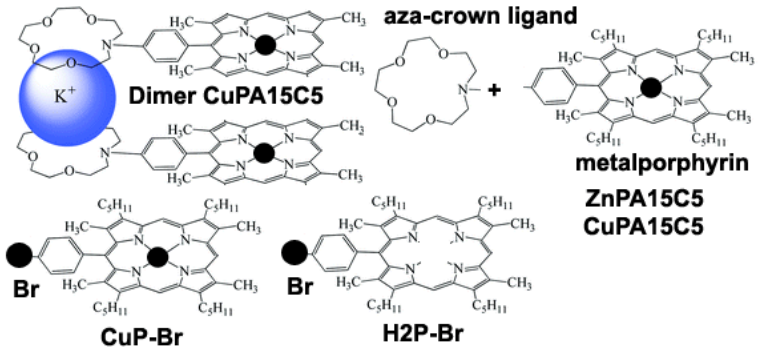


Fig. 1. meso-porphyrin-Br (H2P-Br), copper-porphyrin-Br (CuP-Br), monomer of aza-crown-zinc-porphyrin ZnPA15C5, monomer of aza-crown-copper-porphyrin CuPA15C5, dimmer of azacrown-copper-porphyrin CuPA15C5

Dimerization. As cations of alkaline metals K and Na as a part of NaCl, KCl and KSCN salts were chosen. Addition of salts solution to crown-metalloporphyrin solution leads to aggregation of molecules. It is supposed that, the molecules are aggregated in so-called «a sandwich form», from the interaction of cations of alkaline metals with crown-ether macrorings, thereby forming a dimmer of a crown-metalloporphyrin (see fig. 1.). Concentration of KSCN salt and concentration of crown-metalloporphyrin CuPA15C5 was 10^{-3} M/1.5*10^{-3} M respectively.

EPR spectroscopy. The of steady-state (CW EPR) and time-resolved EPR (TR EPR) methods were used to study magnetic and spin properties of the supramolecule systems, constructed of metalloporphyrins molecules, before and after photoexcitation. The sample was irradiated by the solid-state Nd:YAG laser with energy in a bunch of 2,8 mJ. TR EPR spectra were received by summation of data in different time windows directly after laser pulse. The CW EPR method allowed us to establish the fact of dimerization, and also to make the assumption of a relative position of molecules in a dimmer. As a solvent we used a mix of solvents chloroform - toluene in the ratio 1:1 respectively.

Results and discussions. In fig. 2 the CW EPR spectra from porphyrins complexes at temperature 80K are shown, also in these figures theoretical spectra of these samples are presented. The stationary EPR spectra of porphyrins complexes have a typical line form presented in [2, 3]. The type of spectra, in case of dimerization, has distinct from monomer. In spectra from fig. 3B additional resonance lines are shown. The HFI constant in that case decreases in 2 times in relation to porphyrin monomer (A= ~ 100 Gs). As it is known from literature, in case of dimerization, the ΔMs =±2 transition at g=4 in half fields is shown in EPR spectra also . This statement was also confirmed and shown in fig. 3A.

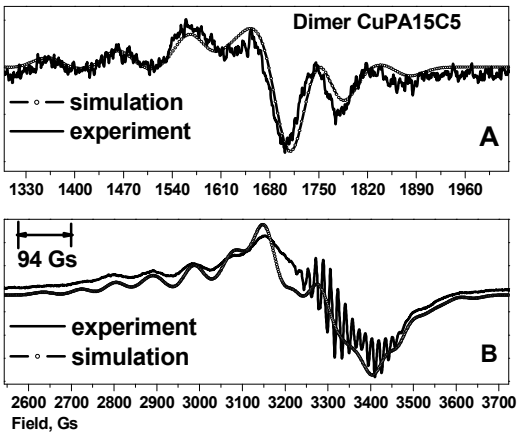


Fig. 3. CW EPR spectra of dimmer crown-copper-porphyrin CuPA15C5 at 80K. Comparison of experimental (experiment) and theoretical (simulation) spectra. A) spectra from ΔMs=±2 transition at g=4, B) allowed transitions, main spectra

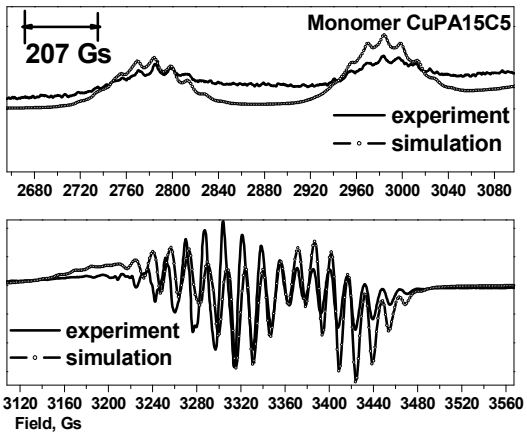


Fig. 2. Low field (upper) and high field (lower) region of experimental and theoretical CW EPR spectra from monomer of crown-copper-porphyrin CuPA15C5 at 80K

For simulation of spectra we assumed that two magnetic isotopes of copper have identical hyperfine structure and for the model of nitric isotopes the most connected isotope 14N with nuclear spin I_N=1 is taken.

Spin Hamiltonian of the system in the main condition includes Zeeman interaction of electrons by a magnetic field and a hyperfine interaction with copper and nitrogen:

$$H = \mu \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{\mathrm{Cu}} \cdot \mathbf{S}_{\mathrm{Cu}} + \mathbf{S}_{\mathrm{Cu}} \cdot \mathbf{A}^{\mathrm{Cu}} \cdot \mathbf{I}_{\mathrm{Cu}} + \sum_i \mathbf{S}_{\mathrm{Cu}} \cdot \mathbf{A}^{\mathrm{N}} \cdot \mathbf{I}_{\mathrm{N},i} \qquad (1)$$

where g_{Cu} is a g-tensor of an ion of copper; A_{Cu} and A_N – tensors of a hyperfine interaction (HFI) of noncoupled electron of an copper ion with own nucleus and a nitrogen nucleus. We also assumed that the spin Hamiltonian (1) has axial symmetry and both its g-tensor and A-tensor of hyperfine coupling are collinear. The fitting of experimental data with numerical processing give the following parameters: $g_{xx}=g_{yy}=2.049$, $g_{zz}=2.19$, $A^{Cu}{}_{xx}=A^{Cu}{}_{yy}=0.0021$ cm^{-1}, $A^{Cu}{}_{zz}=0.0204$ cm^{-1}, $A^{N}{}_{xx}=A^{N}{}_{yy}=0.00146$ cm^{-1}, $A^{N}{}_{zz}=0.00166$ cm^{-1}.

CW EPR spectra of crown-copper-porphyrin exhibits properties, that is characteristic for dimmer of a copper ion, after addition of KSCN salt (fig. 3). From comparison of fig. 2 and 3 it is visible that dimerization of molecules led to increase the number of lines of HFI, and the HFI constant at dimerization in 2 times is less (A=94Gs) than in monomer of this molecule (A=207Gs). Also in half fields (g=4) the spectra from ΔMs =±2 transition (fig. 3A) was established. This fact also indicates formation of a dimmer of a crown-copper-porphyrin

in our case. Spin Hamiltonian of the system includes a dipole - dipolar and isotropic exchange interaction and written as follows:

$$H = \mu_e \sum_{j=1,2} \left(B g_j S_j + S_j A_j I_j \right) + J S_1 S_2 + \mu_e^2 r^{-3} \left\{ \left(g_1 S_1 \right) \left(g_2 S_2 \right) - 3 r^{-2} \left(g_1 S_1 r \right) \left(g_2 S_2 r \right) \right\}. \qquad (2)$$

Numerical processing of experimental spectra gives the following parameters: $g_{xx}=g_{yy}=2.049$, $g_{zz}=2.19$, $A^{Cu}{}_{xx}=A^{Cu}{}_{yy}=0.0021$ cm^{-1}, $A^{Cu}{}_{zz}=0.0204$ cm^{-1}, $A^{N}{}_{xx}=A^{N}{}_{yy}=0.00146$ cm^{-1}, $A^{N}{}_{zz}=0.00166$ cm^{-1}, J=0.213 cm^{-1}, distance between copper ions - 5A, angle $\theta = 40^o$. Good coincidence of theoretical calculation to experimental data shows at fig. 2 and 3.

Time-resolved EPR of the photoexcited compounds. It is known that after photoexcitation, the porphyrin molecule passes from the nonmagnetic S=0 state to the exited S=1 state with nonequilibrium distribution of spin sublevels population. This process is called polarization of electron spins. Spectra typical for such states were observed at photoexcited H2PA15C5 and ZnPA15C5. The situation changes at photoexcitation of copper-porphyrin molecules for which the polarized states are formed by interacting of porphyrin p-systems with paramagnetic copper. The spin states for this case are: the main state with S=1/2 and the exited states with S=1/2 and S=3/2. More difficult picture is expected at photoexcitation of CuPA15C5 dimmer. TR EPR spectra for monomer and dimmer crown-copper-porphyrin CuPA15C5 are presented on fig. 4.

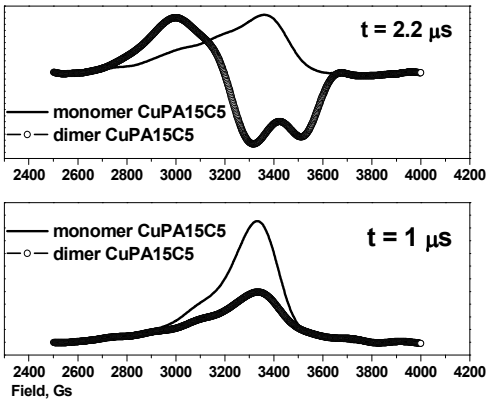


Fig. 4. TR EPR spectra of monomer and dimmer of crown-copper-porphyrin CuPA15C5 at 80K, wavelength 532 nm. Time integration after laser pulse 1 and 2.2 μs

Conclusion. The CW EPR method proved dimerization process of crown-copper-porphyrin adding 1.5 mM solution of the salt KSCN to the solution of crown-copper-porphyrin. Of agreement between the experimental and simulated spectra the parameters of the monomer fragment is established, estimated the value of the isotropic exchange interaction and the angle between the direction of g_z and Cu-Cu. According to the time-resolved spectroscopy the spin-polarized absorption spectra of ground state after photoexcitation is observed. The excitation of dimmer system leads to the absorption spectra at early times (0.6 ms) and is due to an admixture of monomer fragments. At later times (2.2 ms), in our opinion exhibits the spectrum of spin-polarized state with S = 2, arising from the interaction between the triplet states of copper dimmer and photoexcited triplet state of one of the porphyrin dimmers. Also, there may be the spectrum of S = 1. Mathematical model of photoexcited states of the dimmer complex and description of the data is currently underway.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grants no. 12-03-31294 and 12-03-97078), the grant of the President of the Russian Federation (MK-6407.2012.2).

References

1. Цивадзе А. Ю. Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения., 2002, № 9.
2. Iyudin V. S., Kandrashkin Yu. E., Voronkova V. K., Tyurin V. S. and Kirichenko E. N. Appl. Magn. Reson., 2009, Vol. 40, № 1, p. 75-89.
3. Rozenshtein V., Berg A., Levanon H., Krueger U., Stehlik D., Kandrashkin Y., Van der Est A. Israel J Chem., 2003, Vol. 43, p. 373-381.

ЭПР спектроскопия гуматов

Калабин Г. А.[1], Васильев Н. С.[2,3], Шлапаков М. М.[2]

[1]Российский университет дружбы народов
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.6[1]
[2]ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149
[3]Южный научный центр Российской академии наук
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149
E-mail:nikolasvs@mail.ru

Введение

В работе представлены результаты исследований гуминовых веществ посредством ЭПР спектроскопии. Интерес, проявляемый к гуматам и гуминовым веществам обусловлен, достаточно широким использованием и применением данных веществ в различных сферах деятельности человека.

Например, в работе [1] методами ^{13}С-ЯМР и ЭПР спектроскопии изучен состав гумусовых веществ почв таежной зоны, определены основные функциональные группы и молекулярные фрагменты. Установлено, что основу молекулы гуминовых кислот образует ядро, сформированное ароматическими и гетероциклическими кольцами. Ядро окружено периферическими однозамещенными и двузамещенными алифатическими цепочками, более гидрофильными по сравнению с ядром.

В работе [2] методами элементного, структурного и спектрального (ИК-, УФ-, ЯМР ^{13}С, ЭПР) анализов изучены состав и свойства гуминовых веществ и остаточных углей, выделенных из природно и искусственно окисленных 20%-ной азотной кислотой, 30%-ным пероксидом водорода и 4.8%-ным перманганатом калия проб бурого угля месторождения Улаан-Овоо, различающихся по исходной степени гумификации.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования в данной работе выступали следующие гуминовые вещества: Гумат - 80, Гуми – 90. Гуминовые вещества предоставлялись в виде сухого порошка, при исследовании производились навески по 0,0005 г. с помощью электронных весов с точностью $\pm 10^{-6}$ г. Исследование проводилось на спектрометре электронного парамагнитного резонанса JES FA 300. Измерения проводились на частоте $9{,}15 \cdot 10^{9}$ Гц, диапазон развертки по магнитному полю составлял 320 – 340 мТл с шагом 0,0024 мТл.

Результаты

На рисунке 1 представлены ЭПР спектры исследуемых гуминовых веществ. Кривая 1 характеризует Гумат - 80, кривая 2 - Гуми – 90. Для первого гуминового соединения g-фактор составил 2,0044, для второго – 2,0043. При сравнительном анализе видно (рисунок 1), что g-факторы обоих гуминовых веществ практически одинаковы. Однако содержание органического вещества в первом гумате составляло 4,14%, во втором – 1,29%. Общее содержание гуминовых кислот для первого и второго гумата составляло 4,11% и 1,19% соответственно. Это выражается в том числе в различных интенсивностях сигналов для Гумат – 80 и Гуми – 90 (рисунок 1). Было установлено, что спиновое число первого гумата в 2,5 раза больше второго.

Следовательно, можно предположить, что Гумат – 80 будет более эффективен по сравнению с Гуми – 90 при применении, например, в сельском хозяйстве. Очевидно, что при оценке почв и удобрений для сельского хозяйства метод ЭПР спектроскопии

представляет собой один из достаточно быстрых и относительно доступных методов. Кроме того, важнейшим на взгляд авторов является проведение подобных анализов, а также картирование почв нашей страны по составу гуминовых соединений.

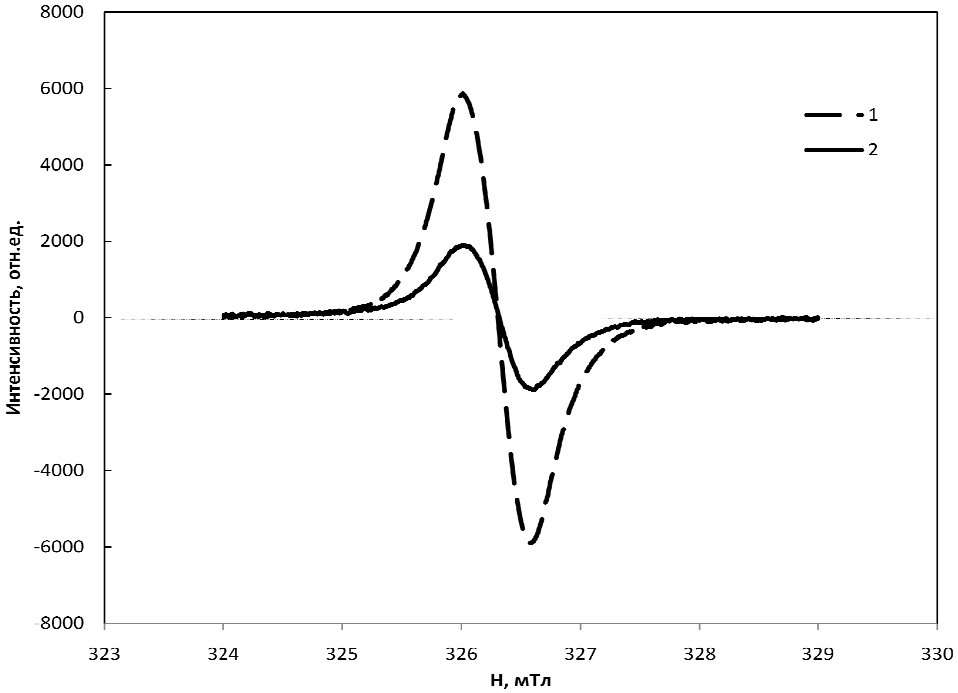


Рис. 1. ЭПР спектры гуминовых веществ

Заключение

Таким образом, установлено, что проведение исследований двух гуминовых веществ методом ЭПР анализа достаточно эффективно, однако требуется определить ряд основных параметров, например, спиновое число, g-фактор, сравнительный анализ которых давал бы максимальную информацию о гуминовых соединениях и их эффективности при практическом применении.

Литература

1. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Известия Коми научного центра УрО РАН, 2010, № 1, С. 24-30.
2. Новикова Л.Н., Эрдэнэчимэг Р., Пурэвсурэн Б., Вакульская Т.И., Кушнарёв Д.Ф., Рохин А.В. Химия твердого топлива, 2010, № 2, С. 14-24.

Исследование стабильности постоянного магнитного поля низкочастотного ЯМР-томографа

Карлина Н. А., Тютюкин К. В.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: n.i.k.o.l.e@mail.ru

Введение

Основным узлом магнитнорезонансных томографов является источник магнитного поля. Как правило, в современных томографах используются сверхпроводящие магниты, которые характеризуются высокой стабильностью магнитного поля во времени. Но такие магниты являются крайне дорогостоящими. Для разработки более бюджетных версий томографов используются другие источники магнитного поля: постоянные магниты, электромагниты, соленоиды. Магнитное поле двух последних источников зависит от следующих факторов: величины питающего тока и температуры окружающего пространства. Если эти факторы могут неконтролируемо изменяться, то поле, создаваемое этими источниками, будет иметь временну́ю нестабильность и если не производить контроля величины магнитного поля, то получаемые магнитнорезонансные изображения будут иметь характерные артефакты.

Целью данной работы является написание программы для обработки результатов экспериментов и мониторинга стабильности магнитного поля в ходе получения ЯМР-изображения исследования временно́й стабильности величины магнитного поля. Задача состояла из нескольких частей: создание программ для получения данных, построение изображений и оценка стабильности поля, разработка методов автокоррекции изображения и экспериментальные проверки этих методов.

Алгоритм

Для решения данной задачи была использована среда Mathcad 14, в которой была написана программа, позволяющая путём снятия серии тестовых изображений, за определённый интервал времени, вычислять величину среднего значения основного магнитного поля и его разбросов (дисперсию).

Задача состояла из трех этапов – была написана программа (в среде Lab View), которая записывала спад свободной индукции и эхо в отдельный файл, программа, которая разделяла полученные данные и программа для построения изображений и показателей стабильности поля

На вход этой программы подаются экспериментальные результаты (матрицы к-пространств). На выходе можно видеть, в виде численных результатов и графиков, насколько стабильным является данное магнитное поле,а также сами изображения.

Методы автокоррекции

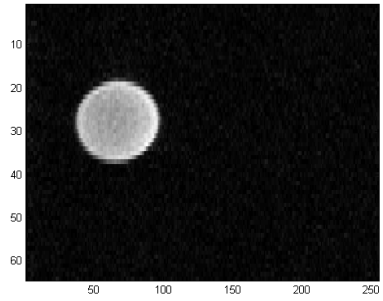
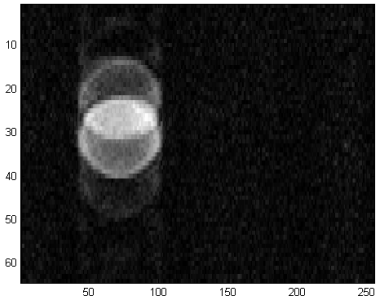
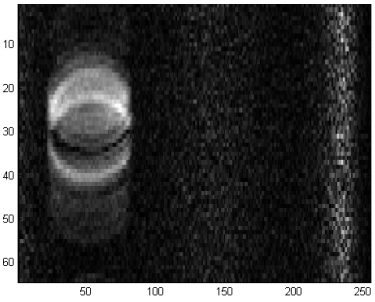
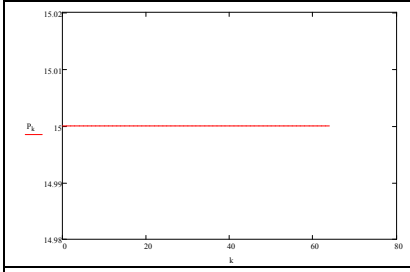
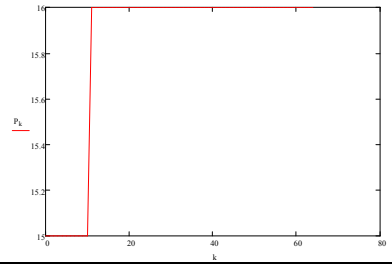
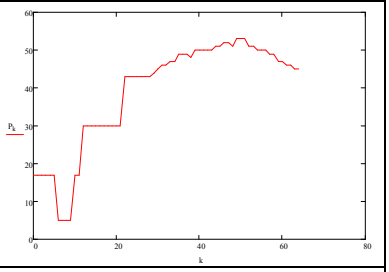
В первом случае предлагается для каждой строки матрицы изображения делать поправку с соответствующей ей несущей частотой. В этом случае, при нестабильности поля и «правильные» и «неправильные» строки будут исправлены. В итог7е получим картину, в которой каждой строке матрицы изображения в к-пространстве соответствует своя несущая частота.

Во втором случае предлагается выявить строки, снятые при нестабильном поле и не учитывать их вовсе. А для построения изображения использовать симметричные строки в матрице, предварительно проделав комплексное сопряжение. Тогда, в конечном итоге получим правильное изображение, без артефактов.

Экспериментальные проверки

Программа была протестирована для 3-х случаев:

1. полностью стабильного поля,
2. поля с незначительным уходом величины,
3. сильно нестабильным.

Поле стабильно	*Незначительные отклонения*	*Нестабильное поле*
		
		
графиком является прямая	*отчётливо виден скачок*	*виден большой разброс значений*

Изображения снимались за определённый интервал времени (20 минут), в течение которого нестабильность поля влияла на результаты. (В установке использовалась колба с водой).

Эти ситуации были искусственно созданы для тестирования данной программы.

Вывод

В ходе работы написана соответствующая программа. Программа исследована для 3-х вариантов изменения поля во времени. Написана программа для записи, разделения и обработки сигнала свободной индукции и эха, построения изображений, получена серия изображений для разных вариантов стабильности поля, разработаны и исследованы методы автокоррекции изображений, в случае нестабильности поля. Таким образом, результаты работы могут быть использованы как проверка стабильности магнитного поля непосредственно во время эксперимента.

В перспективе планируется улучшение программы, для автоматического реконструирования неточных изображений (полученных при нестабильном поле). Проведение серии экспериментов и отладка программ и алгоритмов.

Литература

1. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. Под ред. В. И. Чижика. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009.
2. Лекции по МРТ (http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/)
3. http://faculty.ifmo.ru
4. http://xray.rusmedserv.com/tomograf/magnit/
5. www.physics.harvard.edu
6. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса

Магнитно-релаксационная эффективность Gd(3+) и Ho(3+) в ионной жидкости гексафторофосфате 1-бутил-3-метилимидазолия по данным метода ЯМР ^{19}F и ^{31}P

Кашаев Д. В.[1], *Бузько В. Ю.*[2], *Сухно И. В.*[2]

[1]*Кубанский государственный университет,*
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, тел. (861) 219-95-7
E-mail: den_kashaev@mail.ru
[2]*Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений,*
РМЦ "Югтехинформ", Краснодар
E-mail: Buzkonmr@mail.ru

Введение

Благодаря фактам успешного применения низкотемпературных ионных жидкостей в качестве селективных экстрагентов ионов лантаноидов при переработке облученного ядерного топлива, особый интерес представляет изучение парамагнитной магнитно-релаксационной эффективности лантаноидов в низкотемпературных ионных жидкостях. Поскольку *a priori* известно, что в ионных жидкостях сольватация ионов лантаноидов происходит за счет координации анионов самой ионной жидкости с катионом металла [1], то нас интересовали характеристики спектров ЯМР и скоростей магнитной релаксации ядер в таких системах [2].

Методика эксперимента

Нами методом ЯМР на ядрах ^{19}F и ^{31}P была изучена динамика сольватации ионов Gd(3+) и Ho(3+) в гидрофобной ионной жидкости гексафторофосфате 1-бутил-3-метилимидазолия ($BmimPF_6$).

Съёмка спектров ЯМР и релаксационных данных производилась на импульсном ЯМР-спектрометре JEOL JNM-ECA 400. Измерения времен спин – спиновой релаксации $\boldsymbol{T_2}$ осуществлялись методом CPMG. Точность определения $\boldsymbol{T_2}$ составляла не хуже 3%.

Величины магнитно-релаксационной эффективности парамагнитного иона Ln(3+) для разных ядер рассчитывались по общепринятой формуле

$$\boldsymbol{КРЭ_{1,2} = R_{1,2}^{ПИ}/C_{ПИ} = (R_{1,2}^{exp} - R_{1,2}^{Solv})/C_{ПИ}} \quad (1)$$

где $\boldsymbol{R_{1,2}^{exp}}$ – скорость магнитной релаксации [3] для образца в присутствии парамагнитного иона (ПИ), $\boldsymbol{R_{1,2}^{Solv}}$ – скорость магнитной релаксации ядер чистого растворителя, $\boldsymbol{C_{ПИ}}$ – молярная концентрация парамагнитного иона.

Результаты и обсуждения

Рассчитанные величины энергии активации процессов парамагнитной спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F и ^{31}P в $BmimPF_6$ под влиянием парамагнитного иона Gd(3+) для диапазона 298-403 K составили 19.9±0.1 кДж/моль и 20.1±0.1 кДж/моль соответственно при моноэкспоненциальном характере кривых (рис. 1(а)). Можно предполагать, что эти близкие и относительно невысокие энергии активации процессов парамагнитной спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F и ^{31}P в сольватной оболочке иона Gd(3+) в $BmimPF_6$ свидетельствуют о единственности характеристического корреляционного времени для обоих ядер которым, по видимому, является время жизни в сольватной оболочке парамагнитного иона $\boldsymbol{\tau_B}$.

Температурная зависимость $КРЭ_2$ ядер ^{19}F гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия в присутствии Ho(3+) является биэкспоненциальной, а на

температурной зависимости КРЭ$_2$ ядер ^{31}P наблюдается выраженный минимум (рис. 1(б)). Рассчитанные величины энергии активации процессов парамагнитной спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F и ^{31}P в BmimPF$_6$ под влиянием парамагнитного иона Ho(3+) для диапазона 298-333 K составляют 39±1 кДж/моль и 30±3 кДж/моль соответственно, а для диапазона 343-383 K составляют соответственно 27±2 кДж/моль и 48±2 кДж/моль. Столь высокие значения энергии активации процессов парамагнитной спин-спиновой релаксации ядер ^{19}F и ^{31}P в сольватной оболочке иона Ho(3+) в BmimPF$_6$ могут свидетельствовать как об отличии в структурах сольватированных ионов Gd(3+) и Ho(3+) так и о важной роли спин-кюри магнитно-релаксационных процессов вносящих вклад в парамагнитную релаксационную эффективность иона Ho(3+) в BmimPF$_6$.

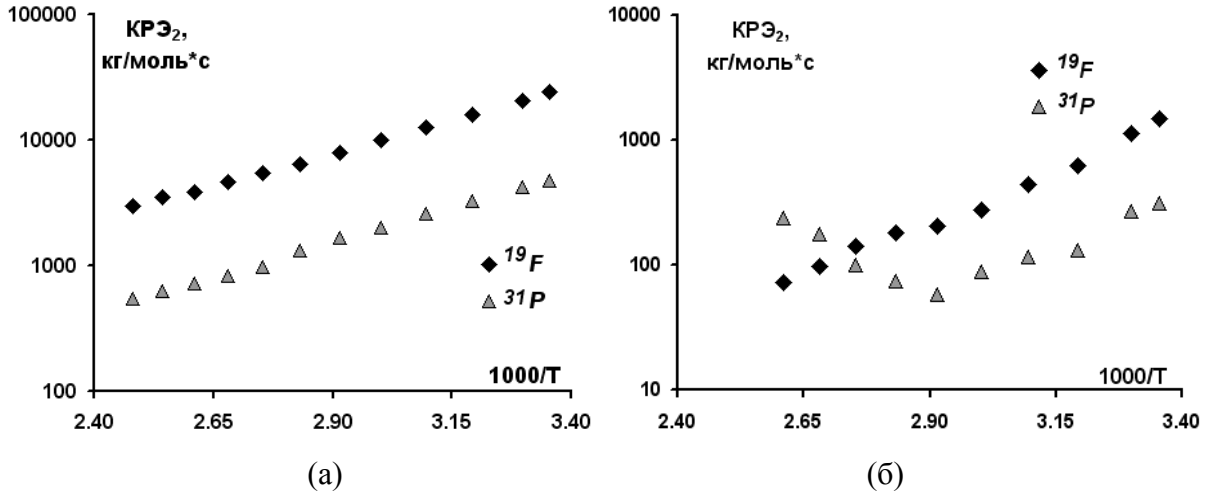


Рис. 1. Коэффициенты спин-спиновой парамагнитной релаксационной эффективности ядер ^{19}F и ^{31}P в сольватной оболочке иона Gd(3+) (а) и Ho(3+) (б) в гексафторофосфате 1-бутил-3-метилимидазолия

Вывод

Данные о коэффициентах парамагнитной магнитно-релаксационной эффективности ионов Gd(3+) и Ho(3+) для ядер ^{19}F и ^{31}P могут иметь практическое применение для определения концентрации лантаноидов, а также для разделения редкоземельных элементов при использовании ионной жидкости гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве комплексообразующего экстрагента.

Литература

1. C. Gaillard, I. Billard, A. Chaumont, S. Mekki, A. Ouadi, M. A. Denecke, G. Moutiers, G. Wipff. Europium(III) and Its Halides in Anhydrous Room-Temperature Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Combined TRES, EXAFS, and Molecular Dynamics Study. // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – N 23. – P. 8355-8367
2. A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M.A. Gonzalez, H. Grimm. Relaxation Processes in Room Temperature Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-MethylImidazolium Hexafluorophosphate. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – P. 22061-22066.
3. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. – СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та. – 2004. – 388 с.

Идентификация жидких запрещённых веществ с помощью ЯМР

Конов А. Б., Салихов К. М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им.Е.К.Завойского
Казанского научного центра Российской Академии наук (КФТИ КазНЦ РАН)
420029, г.Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7
E-mail: andrey654@yandex.ru
http://www.kfti.knc.ru

В данном сообщении мы хотим представить результаты по модельным экспериментам, в которых мы сделали попытку различить разнообразные жидкие вещества с помощью методов ЯМР. О чём именно идёт речь? Речь идёт о том, чтобы различать различные жидкие вещества, наблюдая их продольную и поперечную релаксацию, а также измеряя эффективный коэффициент самодиффузии (КСД).

Интерес к ней возник в связи с нашумевшими попытками терактов: в 2006 году в прессе появились сообщения о разоблачении заговоров. Злоумышленники планировали совершить подрыв нескольких авиалайнеров, курсировавших между Англией и США. В тех случаях они планировали использовать так называемые «жидкие бомбы». Согласно их планам, они собирались пронести на борт самолётов несколько жидкостей под видом обычных «бытовых» жидкостей. Эти жидкости при смешивании образовывали вещества, способные подорвать самолёт. После этих попыток пассажирам было запрещено проносить на борт любые жидкости.

Фактически сейчас в аэропортах нет приборов, способных распознавать, что за жидкости находятся внутри бутылок. В то же время существует метод ядерного магнитного резонанса, который является мощным инструментом для анализа строения и динамики различных жидких веществ. В частности метод ЯМР высокого разрешения вместе с методами квантовой химии позволяет определить структуру сложных веществ. Однако этот метод требует дорогостоящего оборудования, затрат значительных средств на поддержание его в работоспособном состоянии (жидкий азот, жидкий гелий), специальных методик приготовления образцов, а также затраты значительного времени на проведение исследований. Но существует возможность для идентификации жидкостей использовать метода ЯМР без высокого разрешения, без сильных полей и сверхпроводящих магнитов и получения разрешённых спектров. Есть возможность отличать одно вещество от другого по временам релаксации (продольной и поперечной) и коэффициенту самодиффузии молекул. При этом измерения не требуют сильных магнитных полей, большой однородности магнитного поля, специальной подготовки образца и могут выполняться достаточно быстро (секунды и десятки секунд).

В данной работе мы ставили себе целью разрешить вопрос: возможно ли отличать одну жидкость от другой, измеряя её релаксационные характеристики и КСД молекул методами ЯМР на ядрах водорода.

Для этой цели нами были выбраны несколько жидких веществ. Среди образцов были обычные «бытовые» жидкости: вода, coca-cola, зубная паста blend-a-med 3D white, шампунь для волос Head & Shoulders, крем для бритья Nivea For Men для чувствительной кожи; так и необычные жидкости, которые в ручной клади обычного человека встретить затруднительно: изопропанол, водный раствор перекиси водорода, этанол.

Таблица 1. Измеренные параметры T_1, T_2 и КСД D для исследуемых жидкостей

	T_1, [с]	**КСД, [10^{-9} м^2/с]**	**T_2, [с]**
Этанол	2.29	0.925	0.3
Вода	1.25	2	1.02
Водный раствор H_2O_2	3.27	2.28	0.01
Изопропанол	3.28	0.57	0.47
Coca-Cola	1.93	1.76	0.637
Nivea крем для бритья	1.97	0.078	0.037
Head&Shoulders шампунь	1.83	1.27	0.09
blend-a-med – зубная паста	0.391	0.72	0.077

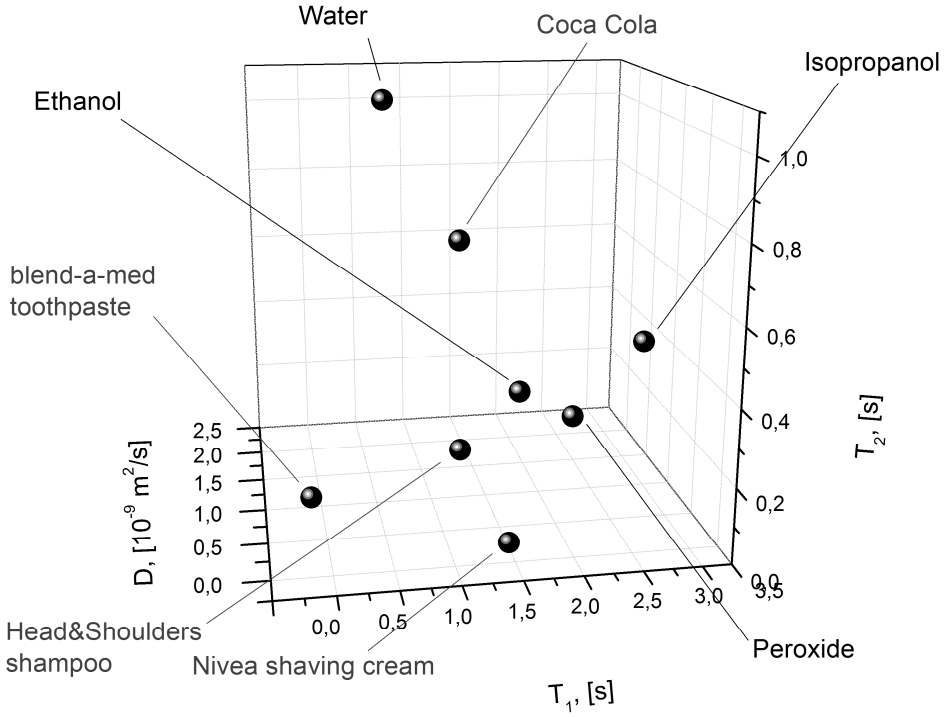


Рис. 1. 3D-представление полученных экспериментальных параметров {T_1, T_2, D} для исследованных жидкостей

Измерения проводились на импульсным спектрометре фирмы BRUKER – AVANCE 400 с резонансной частотой для протонов – 400 МГц. Время продольной релаксации T_1 измерялось с помощью импульсной последовательности «инверсия – восстановление». Время поперечной релаксации T_2 измерялось с помощью импульсной последовательности Карра-Парселла-Мейбума-Гилла (КПМГ); величина задержки между последовательными рч-импульсами составляла 1 мс. Коэффициент самодиффузии молекул D измерялся импульсной последовательностью на основе

стимулированного эха с импульсными биполярными градиентами магнитного поля синусоидальной формы; в большинстве экспериментов время между градиентными импульсами составляло 50 мс. Результаты экспериментов представлены в таблице 1. Визуальное представление полученных результатов представлено на трёхмерном графике (рис. 1).

Результаты, представленные в табл. 1 и на рис. 1 можно назвать обнадёживающими. Различные жидкости занимают на трёхмерном графике разные области. Принципиальная возможность различать жидкости по трём параметрам T_1, T_2 и D может считаться доказанной. Однако у данного метода есть некоторые проблемы. Релаксационная динамика сигнала ЯМР в экспериментах по изучению поперечной релаксации не всегда является экспоненциальной. Многие из исследованных жидкостей являются смесями других жидкостей (например, coca-cola, шампунь head-&-shoulders и др.). Молекулы каждой из этих жидкостей релаксируют со своими собственными временами релаксации T_2. Более того, некоторые вещества в наших экспериментах показали различную релаксационную динамику на разных ядрах. Например, наиболее ярко это было выражено у этилового спирта. Таким образом, временна́я динамика намагниченности в экспериментах по изучению поперечной релаксации во многих случаях представляла себя сумму экспонент. В случае этилового спирта не описывалась одной экспонентой. И более того – динамика сигнала была промодулирована периодической функцией (рис. 2).

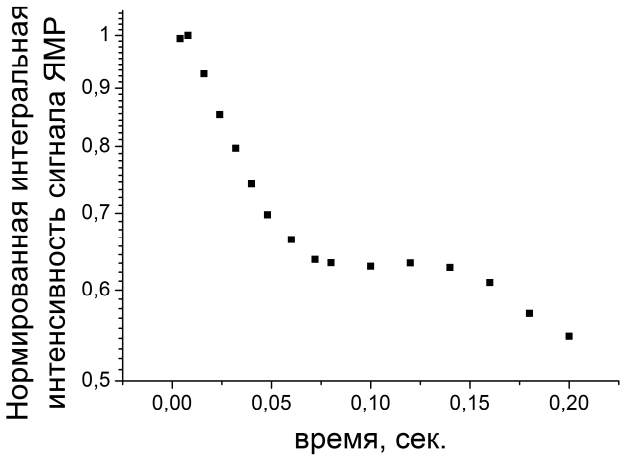


Рис. 2. Динамика сигнала ЯМР в зависимости от времени для эксперимента по измерению времени релаксации T_2 с помощью последовательности КПМГ для этилового спирта

В связи с тем, что во многих случаях динамика сигнала ЯМР не описывается одной экспонентой, возникает идея использовать разложение по экспонентам. В таком случае получается набор экспонент. Однако такое разложение не является однозначным, поскольку экспоненты – не ортогональные функции. Вследствие этого результаты разложения для различных экспериментальных данных одного и того же вещества могут отличаться – разложение не однозначное. Мы предлагаем для описания времéнной динамики сигнала использовать разложение по другим наборам функций, но при этом функции должны образовывать ортогональный базис. Конечно, физический смысл получаемых параметров теряется, и они выступают в роли лишь некоторых коэффициентов, по которым возможно различать вещества. Однако для тех целей, которые мы преследуем (различение/идентификация жидкостей), физический смысл получаемых параметров оказывается неважным.

Электронный парамагнитный резонанс центров Ce^{3+} в монокристаллах иттрий алюминиевого граната

Крамущенко Д. Д., Асатрян Г. Р., Успенская Ю. А.[1]

194021, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26
E-mail: dorota@rambler.ru
[1]*190013, СПбГТИ (ТУ), Московский пр., д. 26, Санкт-Петербург, Россия*

Введение

Среди твердотельных лазерных материалов кристаллы иттрий алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), привлекают особое внимание рядом уникальных особенностей [1, 2]. В частности, возможно одновременное вхождение в кристаллическую решётку $Y_3Al_5O_{12}$ как редкоземельных ионов, так и ионов группы переходных металлов в больших концентрациях и осуществление за счёт этого сенсибилизированной люминесценции, а, следовательно, повышения эффективности оптической накачки. За последние несколько лет интерес к таким объектам, активированных ионами церия, значительно возрос в связи с перспективой использования кристаллов, активированных церием, как эффективных и быстродействующих сцинтилляторов, применяемых в позитронно-эмиссионной томографии (PET-imaging) в медицине. Одним из прямых и наиболее информативных методов исследования свойств таких материалов является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), позволяющий определить спин и валентность примесного иона, его локальную симметрию и состав ближайшего окружения, структуру энергетических уровней, особенности взаимодействия с кристаллической решёткой, наличие различных дефектов структуры и т.д.

Экспериментальные результаты

Спектры ЭПР монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$ с примесью ионов Ce^{3+} регистрировались нами на стандартном радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона JEOL. Низкотемпературные измерения в интервале 4 – 30К проводились с помощью криостата проточного типа.

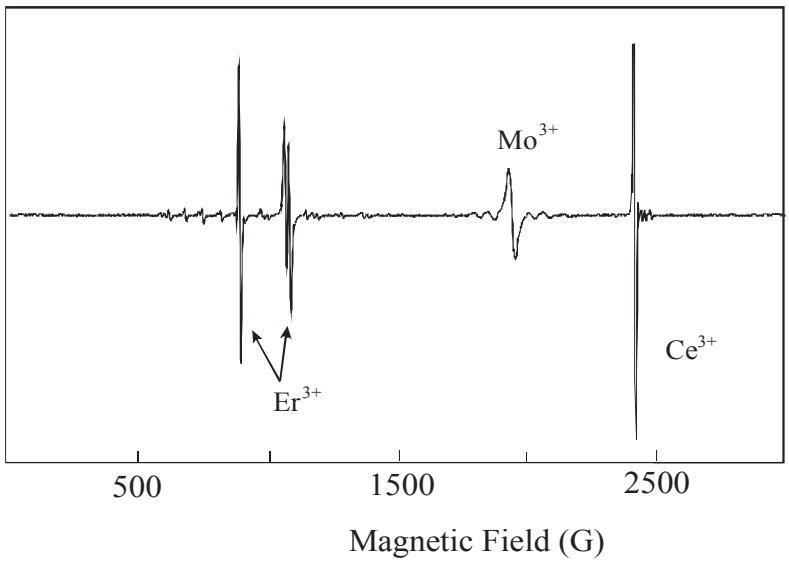


Рис. 1. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$, при $\boldsymbol{B} \parallel [100]$ и $T = 4.2K$

В $Y_3Al_5O_{12}$ ионы Ce^{3+}, как и большинство редкоземельных ионов замещают ионы Y^{3+}. В этой позиции Y^{3+} координирован восемью ионами O^{2-} с локальной симметрией D_2 (додекаэдрические *c*-узлы). Парамагнитный ион, локализованный в *c*-

узлах, имеет 6 магнитно-неэквивалентных положений, с локальными магнитными осями *x* вдоль одного из направлений [001], а оси *y* и *z* совпадают с кристаллографическими направлениями типа [110]. При вращении внешнего магнитного поля **B** в плоскости (110) картина упрощается тем, что в спектре ЭПР иона в *c*-узлах, из-за попарной эквивалентности, вместо 6 наблюдаются только 4 линии. Эти линии затем сливаются в 2 сигнала при **B**‖[001] и **B**‖[111] и в 3 сигнала при ориентации **B**‖[110].

Впервые об ЭПР ионов Ce^{3+} в $Y_3Al_5O_{12}$ сообщалось в работах [1, 2]. На рис. 1 приведен спектр ЭПР иона Ce^{3+}, в плоскостях **B**‖[001]. Ориентационные зависимости спектров хорошо описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии. Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР нами получены следующие значения параметров *g*-тензора: $g_x = 2.74\pm0.05$, $g_y = 1.87\pm0.05$ и $g_z = 0.91 \pm0.05$, совпадающие с данными работы [1].

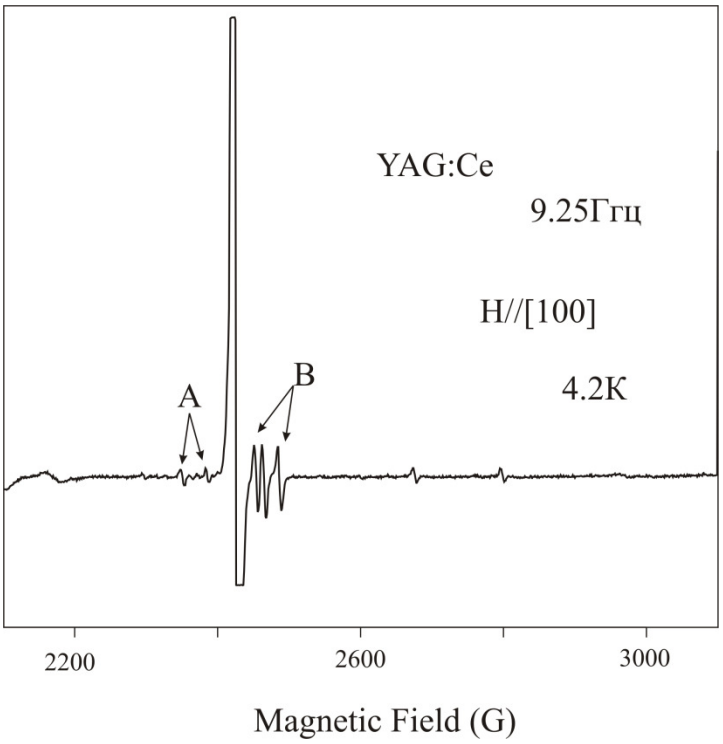


*Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната при **B**‖[001] и ν = 9.25ГГц*

В монокристаллах $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} в X-диапазоне и при низких температурах наряду с обычными спектрами нами обнаружен ряд новых линий меньшей интенсивности, примерно на 2 – 3 порядка. Часть линий малой интенсивности сгруппирована вокруг интенсивных линий от шести магнитно-неэквивалентных позиций. Эти линии также приписаны нами к ионам Ce^{3+} на основании подобных ориентационных, температурных зависимостей и средних значений *g*-факторов. На рис. 2 приведен фрагмент спектра ЭПР, наблюдавшийся в низких магнитных полях в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} в ориентации **B**‖[001] и при T = 4.2K, где видна интенсивная и линии малой интенсивности. Линии малой интенсивности можно разделить, по крайней мере, на две группы A и B (рис. 2). Природный церий, имеет только два четных изотопа ^{140}Ce и ^{142}Ce с ядерным спиновым моментом I = 0. Интенсивная линия на рис. 2 обусловлена именно этими изотопами церия. Из-за отсутствия нечетных изотопов с $I \neq 0$ в спектрах ЭПР иона Ce^{3+} не наблюдается сверхтонкая структура. Поэтому зарегистрированные линии малой интенсивности могут быть обусловлены

такими ионами церия, локализованными в тех же *c*-узлах, в ближайшем окружении которых есть нарушения регулярности кристаллической решетки.

В $Y_3Al_5O_{12}$ стехиометрического состава такими нарушениями могут быть несвойственные замещения ионами Y^{3+} ионов Al^{3+} в октаэдрических узлах, так называемые “антисайт” дефекты. О возможности таких замещений в пределах 1 – 1.5% в процессе высокотемпературного выращивания кристаллов сообщалось в работе [3]. О замещении ионов Y^{3+} ионами Al^{3+} в додекаэдрических узлах не имеется данных, тем не менее, по нашему мнению возможны также такие замещения. Из-за отличия ионных радиусов (R_{Al}^{3+}=0.53Å, R_Y^{3+}=1.02Å), это приведет к изменению межатомных расстояний. В результате будут смещаться ионы кислорода, одновременно входящие также в состав окружения Ce^{3+}. Это приведет к образованию неодинаковых кристаллических полей для тех ионов церия, в катионном окружении которых образовался такой дефектный узел.

В ближайшем катионном окружении ионов Y^{3+}, замещаемых ионами Ce^{3+}, в кристаллической решетке $Y_3Al_5O_{12}$ находится четыре октаэдрических иона Al^{3+} на расстояниях 3.36Å, образующих тетраэдр. Имеется также два тетраэдрически координированных иона Al^{3+} на расстояниях 3.00Å, расположенных на направлениях [001] кристалла. Ближайшее иттриевое окружение иттрия также образует тетраэдр из ионов Y^{3+} с вершинами, удаленными от центра (Y^{3+} или Ce^{3+}) на расстояния 3.68Å. Таким образом, число и тип образованных дополнительных центров церия будут зависеть от того, какой из ближайших узлов Ce^{3+} замещен. Очевидно, что при замещениях $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ или $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ искажения ближайшего окружения Ce^{3+} будут отличаться, сжатием и разжатием соответственно. При этом будут отличаться также параметры спектров ЭПР в том или другом случае. По видимому, спектры A и B обусловлены именно таким изменениям окружения парамагнитного центра Ce^{3+}. Как показывает предварительный анализ, спектр A соответствуют замещениям $Al^{3+} \rightarrow Y^{3+}$, а замещениям $Y^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ соответствует спектр B. Концентрация центров $Ce^{3+}_{Al \rightarrow Y}$ значительно меньше центров $Ce^{3+}_{Y \rightarrow Al}$, из-за меньшей вероятности нахождения ионов алюминия в восьмерном окружении. Отметим, что при искажении ближайшего окружения парамагнитного центра Ce^{3+} и изменении значений g-факторов, тем не менее, как показывают ориентационные зависимости спектров, направление оси z остается неизменным.

Как видно из рис. 1, в спектре ЭПР YAG:Ce^{3+}, со стороны высоких магнитных полей, кроме сателлитных линий в группах A и B, наблюдается еще ряд линии малой интенсивности. Предположительно такие линии приписаны нами ионам Ce^{3+}, локализованным в октаэдрических позициях (*a – узлах*), решетки иттрий алюминиевого граната. Подробное исследование таких центров является предметом наших дальнейших исследований.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по ГК № 8017, ГК 8568, Программами Российской академии наук: «Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника», «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов», а также грантом РФФИ № 12-02-01011 и НШ-5602. 2012.

Литература

1. H.R. Lewis. J. Appl. Phys., 1966, v.37, N 2, p.739-741.
2. R.L. White, T.G. Phylips and R.A. Lefever. J. Appl. Phys. 1967, v. 38, N 1, p. 408-409.
3. S. Geller, G.P. Espinoza, L.D. Fullmer, P.B. Grandall. Mater. Res. Bull. V. 7, 1219 (1972).

Исследование кристаллов флюоритов, допированных двухвалентным европием, методами ЭПР и люминесценции (обзор)

Лошицкий А. А., Сухаржевский С. М.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: abrunoss@mail.ru, stas@nmr.phys.spbu.ru

Кристаллы флюоритов, допированные редкоземельными ионами, и в частности Eu^{2+} , представляют большой практический и научный интерес для создания новых устройств с уникальными свойствами, например, суперионные кристаллы, миниатюрные конденсаторы большой емкости, сенсорные датчики и т. д. Такие свойства обусловлены характером вхождения редкоземельных ионов в кристаллическую решетку флюоритов. Наиболее информативными методами исследования этих свойств являются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и люминесценция. Целью данной работы является сравнение результатов, полученных этими методами.

Исследование структуры элетронных состояний в запрещенной зоне кристаллов CaF_2 представляет большой интерес. Кристаллы CaF_2, активированные Eu^{2+}, являеются сцинтилляторами (время затухания 940 нс), обладают довольно большим световым выходом , по сравнению с остальными щелочно-земельными кристаллами. Однако серьезным препятствием в их использовании является большое время затухания люминесценции и низкое температурное разрешение. На эти факторы, в том числе, влияют различные центры, которые захватывают возбуждаемые электроны, что приводит к затягиванию сцинтилляций и уменьшению эффективности переноса заряда на центр люминесценции. Одним из широко используемых методов исследования структуры центров захвата является метод термолюминесценции (ТЛ) и электронной термодеполяризации (ЭТДП) при низкоэнергетическом возбуждении. В работе [1] показано, что различная концентрация кислорода в кристаллах CaF_2, активированных Eu^{2+} (табл. 1) по-разному влияет на вид спектров ТЛ (рис. 1).

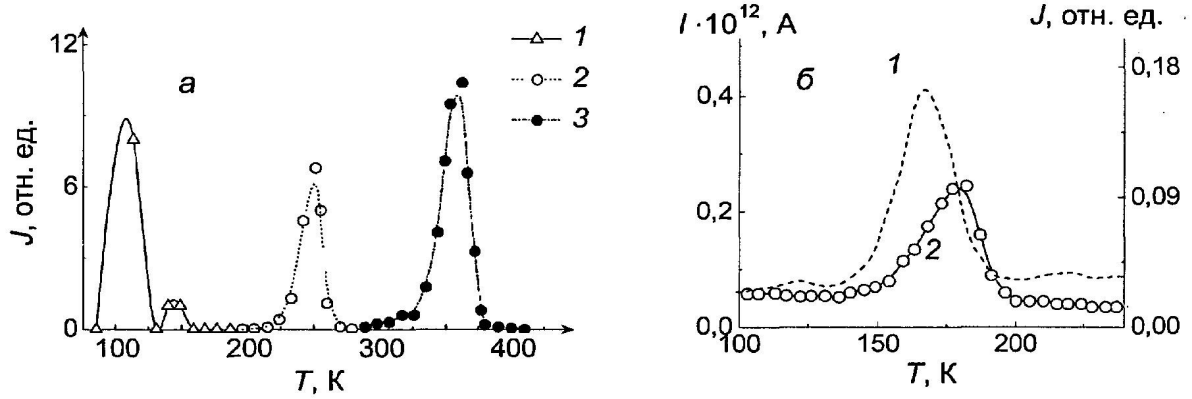


Рис. 1. ТЛ в кристалле CaF_2-Eu^{2+} (образец 2) – кр. I увеличена в 10 раз по сравнению с кр. 2 и в 100 раз по сравнению с кр. 3 (а); ТЛ (кр.1) и ЭТДП (кр. $_a$) в кристалле CaF_2-Eu,O^{2-} (обр.4) (б)

Из приведенных данных видно, что самая интенсивная термолюминесценция происходит в отсутствии Eu^{2+}. Соответствующий спектр поглощения и люминесценции Eu^{2+} приведен на рис 2.

Таблица 1.Концентрация O_2 и Eu^{2+} в исследованных кристаллах фторида кальция

Образец	Концентрация кислорода, мол. %	Концентрация европия, мол. %
Условно чистый		
Образец 1	0,001	0,3 (0,01 Eu^{2+})
Образец 2		0,1 Eu^{2+}
Образец 3	0,01	
Образец 4	0,01	0,01

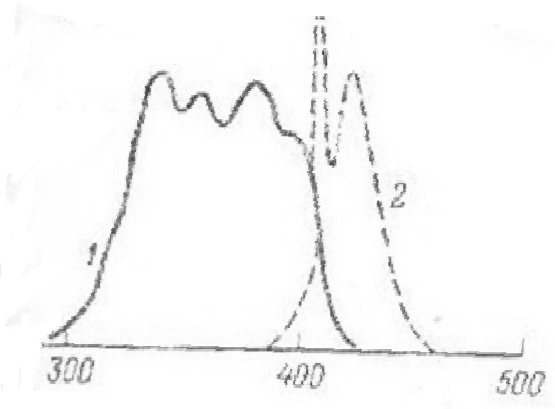


Рис. 2. Спектры люминесценции и поглощения (пунктирная линия) Eu^{2+} в кристаллах флюорита. По оси y – длина волны λ(нм) [2],[3]

Не менее важная информация может быть получена из спектров ЭПР Eu^{2+} в кристаллах CaF_2 . (Рис. 3 и 6). Спектр ЭПР CaF_2:Eu^{2+} (с массовой долей европия 0,05 %) на рисунке 3 получен на спектрометре с диапазоном 5,2-11 ГГц [4]. Измерения были проведены при комнатной температуре. Основное состояние Eu^{2+}: ($^8S_{7/2}$, ^{151}Eu - I=5/2, 47,82%;^{153}Eu – I=5/2, 52,18%) расщеплено кубическим кристаллическим полем CaF_{2_a} на два дуплета Γ_6 и Γ_7 и квартет Γ_8. Для определения константы свертонкой структуры (СТС) исследовалось ΔH между центрами двух линий, принадлежащих сверхтонким переходам Eu^{151}, m_I=5/2→5/2 и m_I=-5/2→-5/2 для перехода (m_S →-1/2 - 1/2). (Рис. 3)

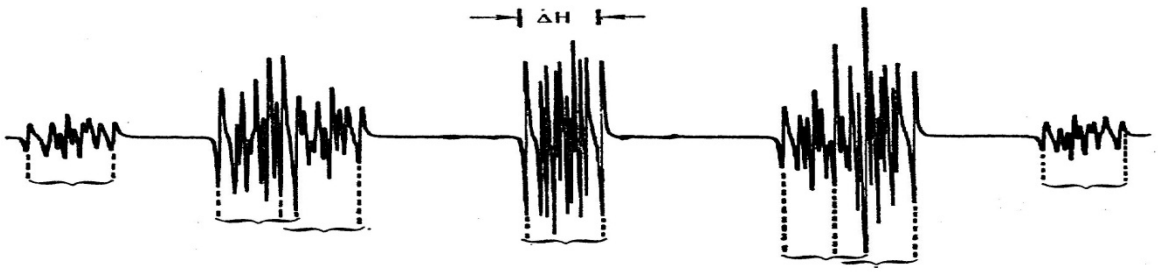


Рис. 3. Спектр ЭПР Eu^{2+} в CaF_2 (X-диапазон) при B//[100]

Результаты определения зависимости константы сверхтонкой структуры (СТС) от температуры представлены на рис. 4 и 5.

Спектр ЭПР CaF_a с концентрацией Eu^{2+} 0,01 %. [5], представленный на рисунке 6, сделан в нашей лаборатории на спектрометре X-диапазона на частоте 9,4 ГГц и при комнатной температуре показывает идентичность кубических центров Eu^{2+} и наличие некубических центров Eu^{2+}, причиной появления которых вполне может являться O_2.

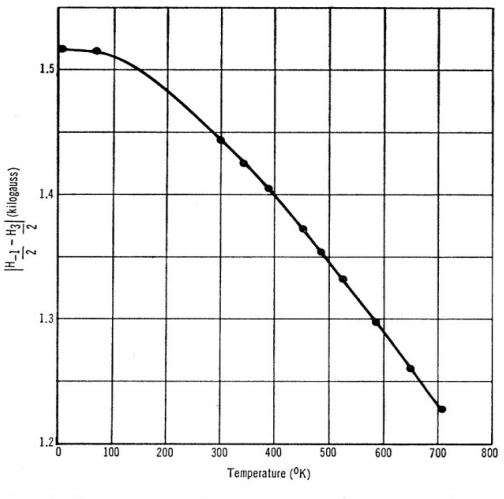


Рис. 4. Зависимость расстояния между линиями ТС с m_S = -(-3/2)-(-1/2) от температуры T

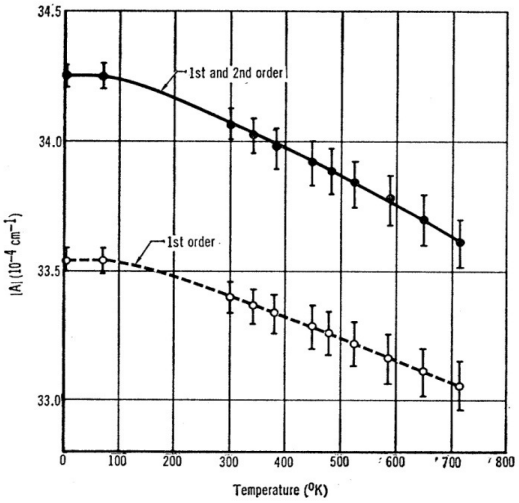


Рис. 5. Зависимость сверхтонкой константы A от температуры T

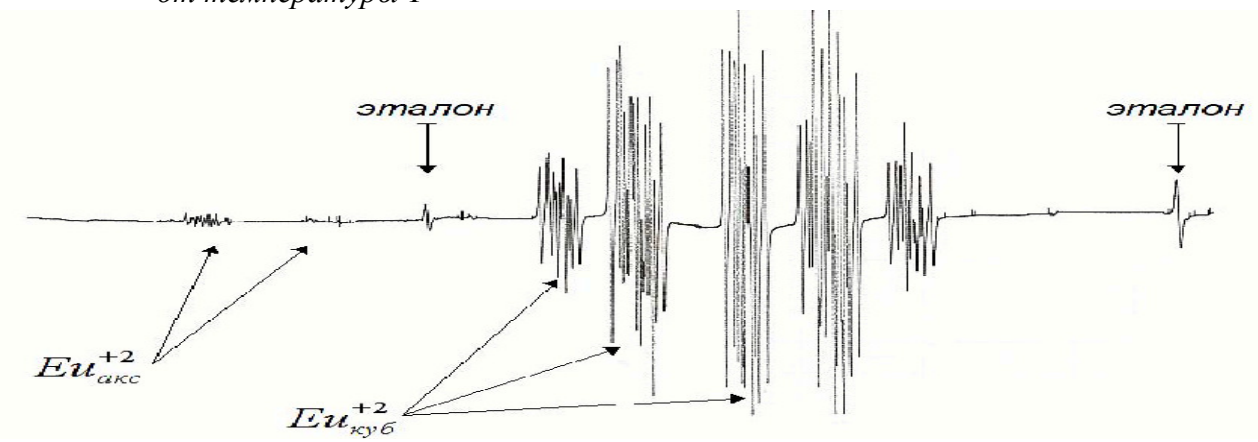


Рис. 6. Спектр ЭПР образца CaF_a с концентрацией Eu 0,1%

Анализ приведенных данных показывает, что совместное исследование электронных свойств кристаллов методами ЭПР и люминесценции позволяет получить достоверную информацию о параметрах активных центров в кристаллах флюорита с различными физическими свойствами.

Литература

1. Р. Ю. Шендрик, В.В. Пологрудов. Известия Высших Учебных Заведений. Физика. №12/3, 2009. Низкотемпературная термолюминесценция к кристаллах фторида кальция, активированных европием и кислородом.
2. А.Н. Таращан. Люминесценци минералов. 1978.
3. А.С. Марфунин. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры минералов
4. T.J. Menne, D. P. Ames and Sook Lee Physical Review, Volume 169,Number 2, 10 may 1968. Temperature Dependence of the Hyperfine Coupling of rare-Earth S-State Ions in Cubic Crystals.
5. Винокуров А. А., Сухаржевский С. М. ЭПР суперионных кристаллов CaF_2 , легированных ионами двухвалентного европия.

Анализ температурной зависимости структуры карбосиланового дендримера с цианбифенильными концевыми группами. Молекулярно-динамическое моделирование

Маркелов Д. А.[1,2], *Мазо М. А.*[3], *Балабаев Н. К.*[4], *Готлиб Ю. Я.*[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет*
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН*
199004 Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, д. 31
[3]*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,*
119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4
[4]*Институт математических проблем биологии РАН*
142290 Пущино, ул. Институтская, 4
E-mail: markeloved@gmail.com

Результаты

Проведено молекулярно-динамическое моделирование равновесных свойств карбосиланового дендримера четвертой генерации с концевыми цианбифенильными группами в сильно разбавленном растворе хлороформа в интервале температур 213 К – 323. Для моделирования дендримера была использована модель макромолекулы, в которой учитывался широкий спектр взаимодействий, в том числе электростатические и стерические взаимодействия.

Было установлено, что при высоких температурах плотность сегментов дендримера равномерно распределена внутри макромолекулы. При этом часть алифатических спейсеров концевых сегментов проникает внутрь дендримерной матрицы. При понижении температуры концевые мезогенные группы образуют кластеры на поверхности дендримера, это приводит к вытягиванию алифатических спейсеров из дендримерной матрицы, вследствие чего свободный объем внутри дендримера заполняется молекулами растворителя. Было установлено, что максимальное увеличение числа молекул растворителя внутри дендримерной матрицы составляет 45 %. Такая структурная перестройка приводит к небольшому изменению размера и радиуса инерции дендримера, примерно на 5 %.

Для исследования причин изменений в ЯМР спектре рассматриваемого дендримера [1] была исследована статистика соотношений гош-транс конформаций для внутренних сегментов. Было установлено, что в рассматриваемом температурном диапазоне сегменты находятся, в основном, в транс конформации и существенного изменения в соотношении гош и транс конформеров не происходит. В связи с этим изменения в ЯМР спектре, наблюдаемые в работе [1], скорее всего, являются следствием увеличения Ван-дер-ваальсового взаимодействия между внутренними сегментами дендримера и молекулами растворителя, число которых внутри дендримерной матрицы зависит от температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-33155.

Литература

1. Markelov D.A., Matveev V.V., Ingman P., Nikolaeva M.N., Lahderanta E., Shevelev V.A., Boiko N. I. // J. Phys. Chem. B. 2010, Vol. 114. No. 12, p. 4159.

Холангиография – метод исследования в магнитно-резонансной томографии

Паршина В. Л.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: parshenn@mail.ru

Введение

Заболевания желчного пузыря и желчевыводящих путей весьма распространенны в настоящее время. Холангиография - (cholangiography) – рентгенологическое или магнитно-резонансное исследование желчных протоков; применяется для определения места и природы закупорки протоков, а также для выявления наличия в них камней. Ранее для диагностики заболеваний использовалась ретроградная холангиопанкреатография (РХПГ), это была сложная, инвазивная процедура (рис. 1). С развитием ультразвуковых методов исследования стало возможным применение этого метода в изучении наличия конкрементов в желчном пузыре, однако протоки, при таком исследовании, практически не видны. Магнитно-резонансная томография предоставила возможность получить полную информацию о состоянии желчного пузыря и протоков неинвазивно и без введения контраста (рис. 2).

Рис. 1. Рентгенограмма, полученная при чрескожной чрезпеченочной холангиографиию

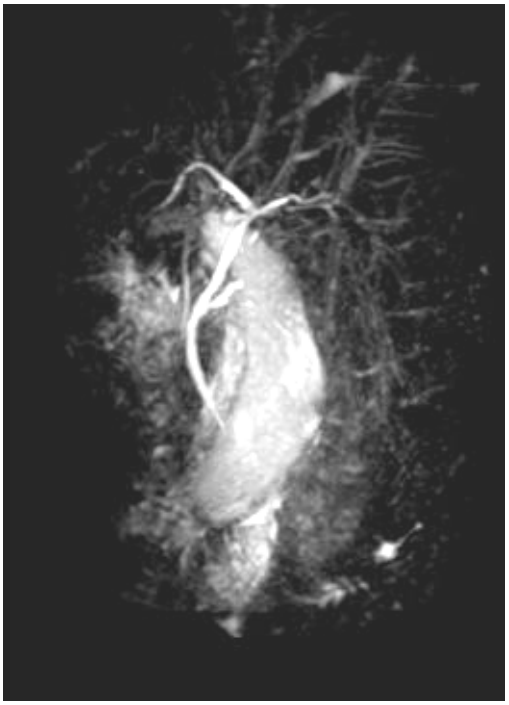


Рис. 2. 3D реконструкция МР холангиография. В поле 1,5 Т

Метод исследования

1. Процедура должна выполняться на голодный желудок. Пациенту на тело прикрепляется датчик дыхания. Приемные контура – spine-coil и Atlas (много элементная поверхностная катушка).
2. Для сканирования используется последовательность 3D FASE (Fast Advanced Spin Echo - быстрое усовершенствованное спин-эхо) с большим

временем TE (250mc). Поскольку желчь имеет большое, относительно других тканей, время поперечной релаксации, то на полученных томограммах - гиперинтенсивна (выглядит яркой) (Рис.4).

3. Предварительно получают аксиальные срезы интересующей области, что бы правильно поставить корональные срезы для холангиографии (рис. 3). Последовательность синхронизирована с дыханием при помощи датчика и предварительной настройки, что бы избежать артефактов дыхания.
4. После сканирования томограммы при помощи метода MIP (maximum intensity projection) строится 3D реконструкция.
5. При удачном сканировании на ней хорошо видны протоки, степень их расширения. Конкременты в желчном пузыре лучше видны на 2D изображениях, поскольку 3D реконструкция показывает его поверхность.

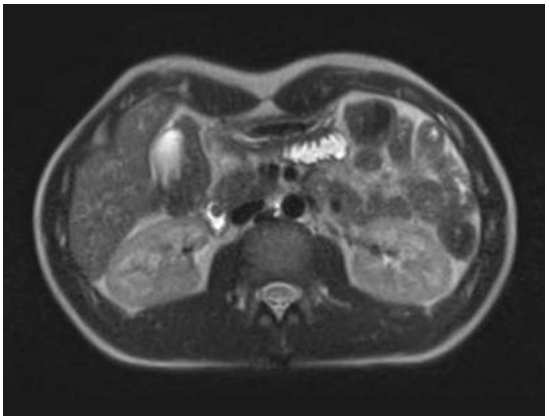


Рис. 3. Пример аксиального среза для планирования MRCP

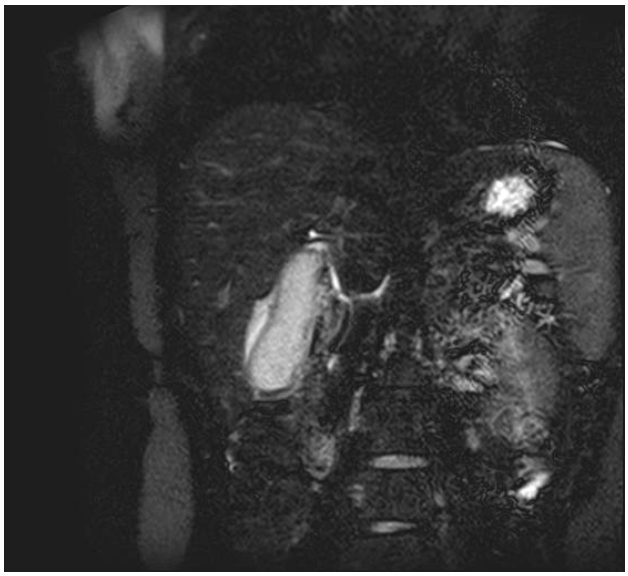


Рис. 4. Томограмма желчного пузыря, для последующей 3D реконструкции

Аппаратура и томограммы

Приведенные МР томограммы были получены на МР томографе Toshiba Exelart Atlas Vantage, установленном в Детской Городской Больнице №5 им. Н.Ф.Филатова.

Геометрическая фаза Берри в спин-зависимых процессах

Пичугина Е. С.

460018, Оренбургский государственный университет, Оренбург, пр. Победы 13
E-mail: fragrance.essential@gmail.com
http://www.osu.ru

Геометрическая фаза Берри – фаза, набегающая при прохождении квантовомеханической системой замкнутой траектории в пространстве параметров при циклическом адиабатическом воздействии [1]. Экспериментальные проявления геометрической фазы Берри в ЯМР-спектроскопии описаны в [2]. Цель работы – проверить, способна ли геометрическая фаза Берри проявляться в спин-зависимых селективных процессах.

Рассмотрена эволюция спинового состояния электрон-дырочной или радикальной пары, состоящей из двух частиц с электронными спинами S = $^1/_2$ в начальном синглетном состоянии:

$$|S\rangle = 2^{-1/2}|a_1\beta_2 - \beta_1 a_2\rangle.$$

Очевидно, что каждый из спинов находится в некогерентной суперпозиции состояний и описывается матрицей плотности [3]. Эта матрица пропорциональна единичной матрице и, следовательно, не изменяется при унитарных преобразованиях, описывающих физические воздействия, например, повороты под действием радиочастотных импульсов. В данной работе показано, что последовательные повороты одного из спинов так, чтобы он двигался по замкнутой траектории и возвращался в исходное состояние, переводят радикальную пару в суперпозицию синглетного и триплетного состояний:

$$|\Psi\rangle = c_1|S\rangle + c_2|T_0\rangle|.$$

Коэффициенты c_1 и c_2 являются тригонометрическими функциями фазы Берри, появляющейся в результате циклической эволюции одного из спинов. Примесь триплетного состояния может служить физической мерой геометрической фазы Берри. Появление подобной геометрической фазы может изменять вероятность спинзависимых процессов типа рекомбинации электрон-дырочной пары в полупроводниках. Рассмотрены эффекты фазы Берри для различных замкнутых траекторий спиновой эволюции. Предложим способ физического измерения геометрической фазы.

Литература

1. Д. Н. Клышко «Геометрическая фаза Берри в колебательных процессах», УФН,Том 163, №11, Ноябрь 1993.
2. Dieter Suter et al., «Berry's phase in magnetic resonance» U.S.A. March 1987.
3. В. М. Файн. Квантовая радиофизика. Том 1. М: 1972.
4. S. Filipp et al., arXiv:0812.3757v1 [quant-ph] 19 Dec 2008.

Температурные ЯМР-исследования жидких металлов в низкоразмерных матрицах

Подорожкин Д. Ю.[1], *Чарная Е. В.*[1,2], *Michel D.*[3], *Haase J.*[3], *Cheng Tien*[2,4], *Min Kai Lee*[2], *Кумзеров Ю. А.*[5]

[1]*Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, 198904*
[2]*Department of Physics, National Cheng Kung University, Tainan 701, Taiwan*
[3]*Faculty of Physics and Geosciences, University of Leipzig, Leipzig, D-04103 Germany*
[4]*Center for Micro/Nano Science and Technology, National Cheng Kung University, Tainan 701 Taiwan*
[5]*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021*
E-mail: Podorozhkin_d@mail.ru

Интерес к особенностям физических свойств и структуре различных веществ, введенных в нанопористые матрицы, постоянно растет. Большое количество экспериментальных исследований проводится методами ЯМР, поскольку этот метод чувствителен к локальным изменениям в веществе в твердом и жидком состоянии.

В настоящей работе приводятся данные температурных ЯМР-исследований в жидком металлическом галлии ^{71}Ga, введенном в пористую матрицу. В качестве матрицы в данной работе использовалось пористое стекло с размером пор 200 нм. Ga-In сплав состава 90 at.% Ga и 10 at.% In вводился в поры под давлением, после чего образцы были тщательно очищены. Фактор заполнения пор составил около 70%. Измерения проводились в температурном диапазоне от 205 до 400К. Для каждой температуры измерялась форма линии ЯМР и кривая восстановления ядерной намагниченности после инвертирующего импульса. На основе полученных данных была построена температурная зависимость сдвига Найта и рассчитан температурный коэффициент. Сдвиги Найта для галлия ^{71}Ga измерялись по положению максимума линии ЯМР на спектрометре Avance400 фирмы Bruker в магнитном поле 9.4Т. Сдвиг Найта для галлия определялся относительно позиций сигналов ЯМР для монокристалла GaAs. На основе расчетов, проведенных ранее, удалось разделить магнитный и квадрупольный вклады в механизм релаксации для галлия при комнатной температуре, что позволило рассчитать времена магнитной и квадрупольной релаксации для каждой температуры. В результате были рассчитаны времена корреляции градиентов электрических полей для каждой температуры, что позволило получить информацию о температурной зависимости атомной подвижности для расплава в данном температурном диапазоне.

Построение модели молекулы димерного ПАВ (C16-4-C16, 2Br)

Раев Д. Л.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: raev_dima@mail.ru

Введение

Изучение образования и структурных переходов самоассоциатов поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляет огромный интерес как для прикладной, так и для фундаментальной науки. Это вызвано в первую очередь все более обостряющейся экологической обстановкой во всем мире, что в немалой степени обусловлено тем, что в настоящее время значительная часть всех хозяйственно-бытовых и большинства промышленных сточных вод приходится на долю ПАВ. Все эти вещества характеризуются низкой биологической разлагаемостью и, в связи с этим, имеют тенденцию скапливаться в окружающих водах.

Таким образом, насущной проблемой современности является анализ таких молекул ПАВ, которые имеют принципиально отличные от обычно используемых веществ поверхностные и биохимические свойства, а именно, для создания на их основе эффективных моющих, эмульгирующих, солюбилизирующих и др. веществ, потребуются количества в десятки, а то и сотни раз меньшие, чем при использовании обычно применяемых ПАВ. Таким требованиям соответствуют димерные (gemini) ПАВ.

Уникальность их физико-химических и биохимических свойств обусловлена особенностью строения молекул димерных ПАВ: молекула таких веществ состоит из двух гидрофобных хвостов и двух полярных голов, соединенных между собой мостиком (спейсером), длина и строение которого могут варьироваться.

Актуальность темы

Молекула димерного ПАВ (Gemini surfactant) состоит из двух гидрофобных «хвостов» и двух полярных головных групп, соединенных между собой мостиком (спейсером). Спейсер может быть как гидрофобным, так и гидрофильным. Для таких веществ характерен целый ряд уникальных свойств, в числе которых: аномально низкая критическая концентрация мицеллобразования (ККМ) − на 1-3 порядка ниже, чем у «мономерных» ПАВ аналогичной структуры, высокая поверхностная активность и солюбилизирующая способность, сравнительно сильная смачивающая способность, сильное антимикробное действие, нанесение значительно меньшего вреда окружающей среде и т.д. [1-5].

Отличительной особенностью процесса мицеллобразования димерных ПАВ является то, что такие вещества с короткими спейсерами даже в области концентраций чуть ниже ККМ образуют длинные эллипсоидальные агрегаты, в то время как мономерные ПАВ в аналогичной области формируют сферические мицеллы. Однако динамика молекул обоих составляющих в случае смеси «димерное ПАВ+мономерное ПАВ» еще не изучена [3]. Другим интересным фактом, характерным для таких смесей, является медленный с позиций ЯМР молекулярный обмен между мицеллизированным и свободным ПАВ.

Методы решения и полученные результаты

Построение модели молекулы $[C_{16}H_{33}(CH_3)_2N^+(CH_2)_4N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33}]2Br^-$, схематический вид которой представлен на рис. 1, осуществлялось с помощью

программы Avagadro-1.0.3. На начальном этапе молекула была разбита на три составные части:

1. Спейсер C4.
2. Гидрофобный хвостовая часть C16(2).
3. Гидрофобная головная часть N-Br(2).

Создание цепочки из n углеродов в одной из плоскостей (xy, yz, zx) было проведено с помощью дополнительно написанной на TurboPASCAL программы. Далее была произведена сборка молекулы.

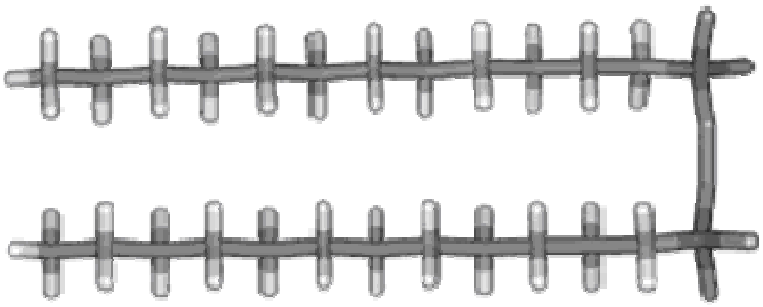


Рис. 1

В ходе работы были полечены несколько различающихся моделей молекулы, геометрические параметры которых определялись начальными условиями. На рис. 2 и 3 представлены две из таких моделей. В первом случае двугранный угол между хвостовыми группами равен 29,1°, расстояние между атомами брома равно 7,591Å, а угол между спейсером и гидрофобным хвостом составляет 96,2°.

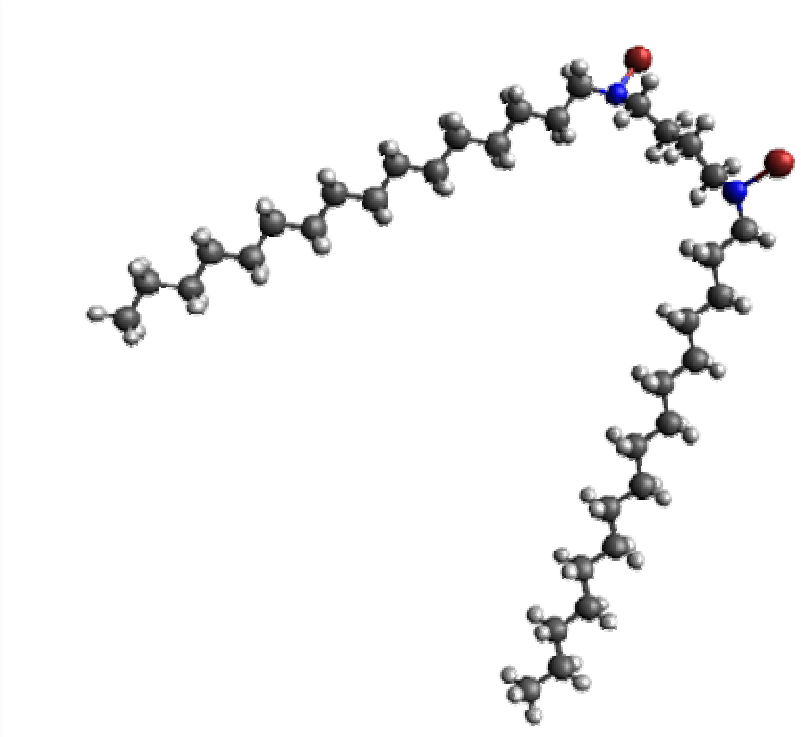


Рис. 1

Для второй модели двугранный угол между хвостовыми группами равен 2,1°, расстояние между атомами брома равно 8,325Å, а угол между спейсером и гидрофобным хвостом равен 90,3°.

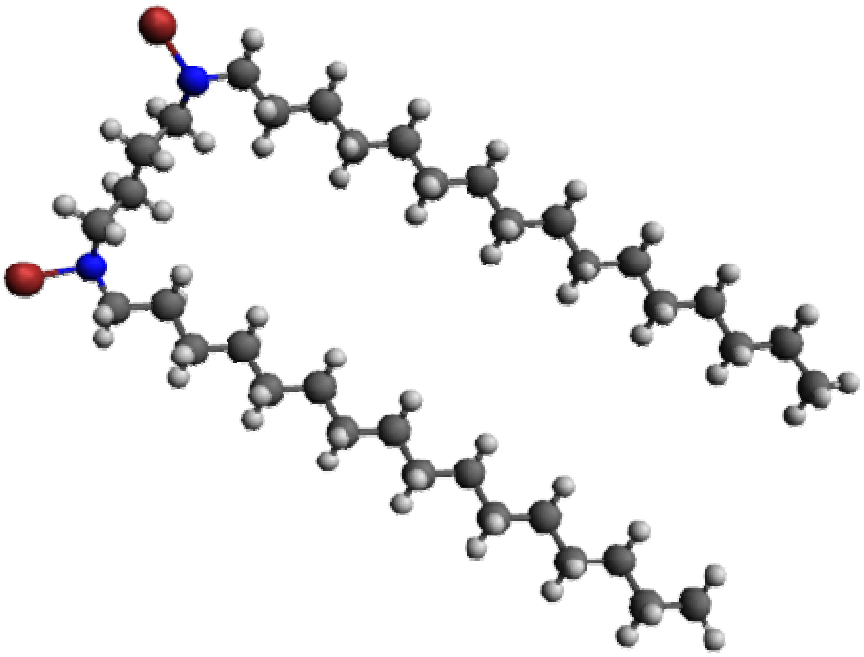


Рис. 2

Литература

1. Deepti Tikarihaa, Kallol K. Ghosha, Nadia Barberob, Pierluigi Quagliottob, Soumen Ghoshc, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 381, p. 61–69, Micellization properties of mixed cationic gemini and cationic monomeric surfactants in aqueous-ethylene glycol mixture.
2. A. Naved, N. Andleeb Z., A. Mohd. Kabir-Ud-DIN, Acta Phys. Chim. Sin., 2010, 26(6), p. 1565-1569, Synergistic Interactions in Mixed Micelles of Cationic 14-s-14 Gemini with Conventional Surfactants: Spacer and Counterion Effects.
3. Yan Jiang, Hong Chen, Shizhen Mao, Pingya Luo, Youru Du,†and Maili Liu, J. Phys. Chem. B 2011, 115, p. 1986–1990, Dynamics of Mixed Surfactants in Aqueous Solutions.
4. Xiaohong Cui, Yan Jiang, Chunsheng Yang, Xingyu Lu, Hong Chen, Shizhen Mao, Maili Liu, Hanzhen Yuan, Pingya Luo, and Youru Du, J. Phys. Chem. B 2010, 114, p. 7808–7816, Mechanism of the Mixed Surfactant Micelle Formation.
5. Reiko Oda, Michel Laguerre, Ivan Huc, Bernard Desbat, Institut Europe´en de Chimie et Biologie, 16 av. Pey Berland, 33607 Pessac Cedex, France, and Laboratoire de Physico-Chimie Mole´culaire, 351 cours de la libe´ration, 33405 Talence, France Molecular Organization of Gemini Surfactants in Cylindrical Micelles: An Infrared Dichroism Spectroscopy and Molecular Dynamics Study.

Хемосенсорные системы на основе N-(антрацен-9-илметил)замещенных ароматических и гетероароматических диаминов

Толпыгин И. Е.

Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета
344090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, д. 194/2
E-mail: tolpygin@ipoc.sfedu.ru
www.ipoc.sfedu.ru

Введение

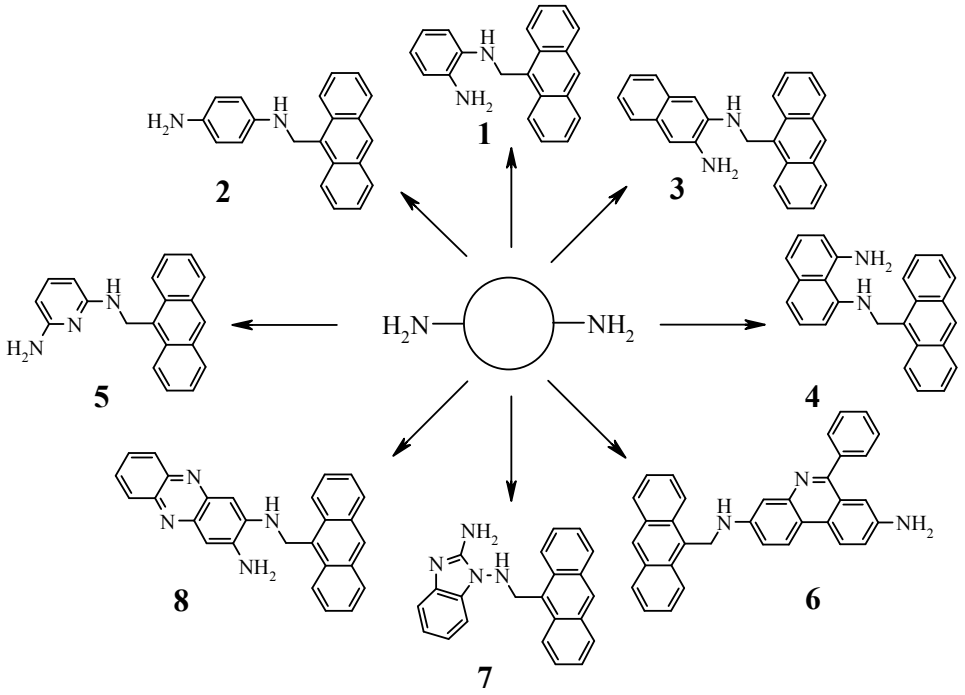
В настоящее время повышенный интерес вызывают работы по созданию и комплексному исследованию органических структур, проявляющих одновременно комплекс разнообразных физических и химических свойств. К подобным системам относятся антрацензамещенные моно- и полиамины, нашедших применение в качестве эффективных флуоресцентных хемосенсоров, OLED-материалов, противораковых препаратов и др. [1-3].

Антраценовый фрагмент входящих в структуру подобных систем позволяет эффективно исследовать их свойства при помощи методов электронной спектроскопии поглощения и испускания.

Создание новых методик анализа (высокоэффективных и мобильных) и высокоэффективных аналитических реагентов – хемосенсоров позволяет не только значительно расширить круг анализируемых поллютантов, но и увеличить точность и скорость проводимых анализов, что позволит проводить непрерывный мониторинг.

Обсуждение результатов

В ходе проводимых исследований проведен синтез моно-N-(антрацен-9-илметил)замещенных ароматических и гетероароматических диаминов и проведена их направленная модификация путем введения дополнительных комплексообразующих центров [4, 5].



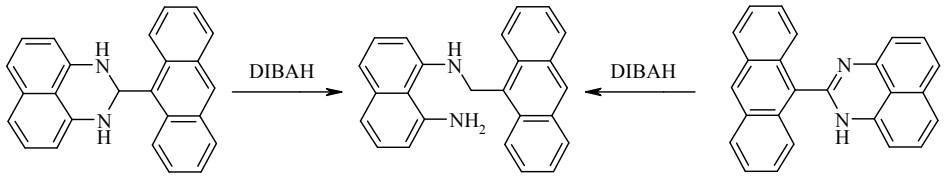
Соединения (1-3,5-8) получают с восстановлением иминов синтезированных взаимодействием эквимольных количеств соответствующих диаминов с антрацен-9-карбальдегидом. В случае использования бензол-1,4- и пиридин-2,3-диаминов, согласно данным ЯМР ^{1}H спектров неочищенных продуктов конденсации, реакция сопровождается образованием примеси значительных количеств (5-15%) бисазометинов, что осложняет дальнейшее получение искомых веществ.

Аналогичные исследования реакционных продуктов при получении диамина (6) показало, что в данном случае конденсация сопровождается образованием двух изомеров – N^3-(антрацен-9-илметилен)- (~80%) и N^8-(антрацен-9-илметилен)-(~20%) производных 6-фенилфенантридин-3,8-диамина.

Ароматические N-(антрацен-9-илметил)диамины (1-3) также могут быть получены прямым алкилированием соответствующих диаминов 9-хлорметилантраценом в сухом пиридине. Однако использование данного метода приводит к увеличению содержания примесей (продуктов полиалкилирования) и снижению выходов целевых веществ.

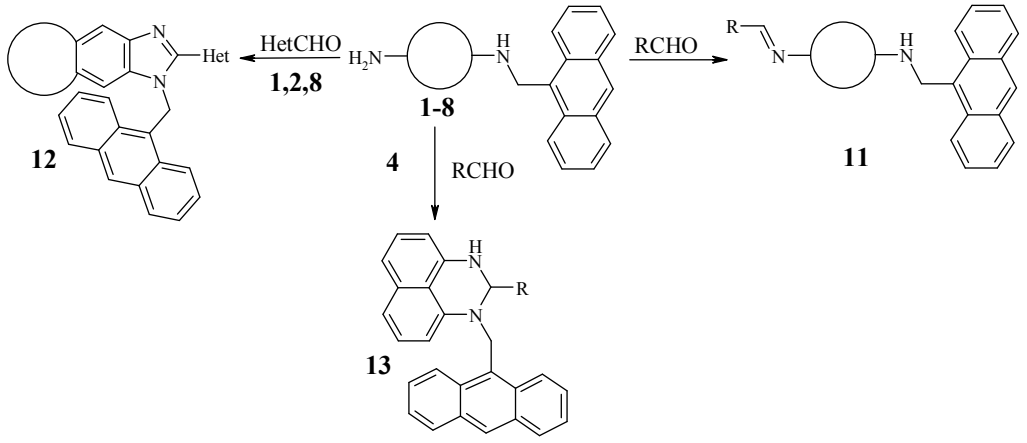
N^1-(Антрацен-9-илметил)нафталин-1,8-диамин (4) может быть получен действием избытка диизобутилалюминий гидрида (DIBAH) как на 2-(антрацен-9-илметил)-2,3-дигидроперимидин (9), так и на 2-(антрацен-9-илметил)перимидин (10). Выходы в огбоих случаях практически идентичные и составляют 60-70%.

Образование диамина (4) подтверждается данными ЯМР ^{1}H спектроскопии – появляются характерный уширенный сигнал NH2-группы (4.63-5.12 м.д.) и синглет от протонов CH_2-фрагмента (5.20 м.д.).



9 **4** **10**

Свободные аминогруппы в соединениях (1-8) были использованы в качестве основы для создания хелатирующих рецепторных узлов. При взаимодействии диаминов (1-3,5-8) с 2-замещенными ароматическими и гетероароматическими альдегидами происходит образование азометинов (11), что подтверждается исчезновением в спектрах ЯМР ^{1}H сигнала группы NH_2, а также появлением сигналов от протонов CH=N- и 2-R-Ar-фрагментов.



12 **11** **13**

R =2-гидрокси-5-метилфенил; 2-гидроксинафталин-1-ил;1-гидроксинафталин-2-ил; 8-гидроксиюлолидин-9-ил; фенил-2-бороновая кислота; хинолин-2-ил; хинолин-8-ил; 2-гидроксихинолин-2-ил; имидазол-2-ил; имидазол-4-ил; 1-метилбензимидазол-2-ил

Однако, реакция диаминов (1,3,8), например с пиридин-2- или хинолин-2-альдегидами не останавливается на стадии образования иминов и под действием кислорода воздуха промежуточные продукты окисляются с замыканием имидазольного кольца (12) – в спектрах ЯМР ^{1}H исчезают сигналы NH-протонов и происходит существенный слабопольный сдвиг сигнала от протонов метиленового звена.

В случае нафтилдиамина (4) реакция с альдегидами приводит к образованию 1-(антрацен-9-илметил)-2-R-2,3-дигидроперимидинов (13).

Проводимые спектрально-люминесцентных исследования полученных соединений показало их высокую хемосенсорны активность по отношению к катионам тяжелых металлов, таких как Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Nd^{3+}, Eu^{3+} и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 12-03-31375).

Литература

1. Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications. Eds. B.: Wang, E. V. Anslyn. - New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
2. Bae J.-S., Lee D.-H., Lee D.-W., Jang J.-G., Jeon S.-Y. US Patent. № 8,053,762, 2011.
3. Kaur N., Delcros J.-G., Archer J., Weagraff N.Z., Martin B., Phanstiel O. J. Med. Chem., 2008, Vol. 51, № 8, p. 2551-2560.
4. Толпыгин И.Е., Рыбалкин В.П., Шепеленко Е.Н., Попова Л.Л., Ревинский Ю.В., Цуканов А.В., Дмитриева О.И., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. ЖОрХ, 2008, Т. 44, № 4, с. 562-565.
5. Толпыгин И.Е., Ревинский Ю.В., Цуканов А.В., Дубоносов А.Д., Брень В.А., Минкин В.И. ЖОрХ, 2011, Т. 47, № 9, с. 1288-1292.

CH-кислота 1,1-динитроэтан как донор протона в водородной связи

Тупикина Е. Ю.[1], Толстой П. М.[1,2], Пылаева С. А.[1], Смирнов С. Н.[2], Денисов Г. С.[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
[2]Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26.
E-mail: elenatupikina@gmail.com

Возможность существования водородных связей вида C—H···B впервые упомянута в 1936 году в работе Хаггинса [1]. Годом позже Глэстоун предположил [2], что комплекс между ацетоном и хлороформом содержит водородную связь C—H···O. Но спектроскопические исследования водородной связи, образуемой CH-группой, в основном ограничивались галогензамещёнными метана и этана и некоторыми ненасыщенными соединениями, что давало основания считать CH-кислоты слабыми донорами протона [3]. Однако, существуют соединения, CH-группа которых обладает высокой кислотностью, обладающие достаточно высокой протоннодонорной способностью в водородной связи. Важной особенностью сильных CH-кислот является малая скорость ионизации в водных растворах, поэтому можно надеяться, что и в комплексах с водородной связью в апротонных растворах переход протона через потенциальный барьер будет происходить со скоростью, доступной для измерения методами спектроскопии ЯМР [4].

Мы предприняли попытку исследования молекулы 1,1-динитроэтана — CH-кислоты, сравнимой по силе (pKa=5.13) с OH-кислотами. На данный момент 1,1-динитроэтан является малоизученным: неизвестны его температура плавления, показатель преломления, кристаллическая структура и прочие свойства. Целью данной работы было исследование геометрии комплексов 1,1-динитроэтана с различными акцепторами протона (диметилсульфоксид, диметилформамид, дихлорметан, метилэтилкетон, четырёххлористый углерод, диметиланилин, 2-хлорпиридин, алфатические амины) методами спектроскопии ЯМР (^{1}H, ^{13}C, ^{14}N) и квантово-химическими расчётами (Gaussian09).

В ходе работы было показано, что 1,1-динитроэтан с акцептором протона может образовать комплексы двух видов — молекулярный комплекс с водородной связью C—H···B и ионную пару C^{-}···HB^{+} [5]. Наличие перехода протона при сравнительно слабой водородной связи в системе 1,1-динитроэтан — акцептор можно объяснить малой полярностью связи CH и сильной делокализацией электронной плотности в образующемся при переходе протона анионе динитроэтана. Однако, переход протона происходит с невысокой скоростью (в отличие, например, от случая карбоновых кислот) — время жизни, оцененное по уширению сигнала CH_3-группы, больше 10^{-2} сек. Также экспериментальные и расчётные данные показывают чрезвычайное уширение сигнала CH-группы и необычную корреляцию между основностью акцептора протона и константой спин-спинового взамодействия $^{1}J_{CH}$ в молекуле 1,1-динитроэтана; причины такого рода «аномалий» [6] обсуждаются в работе.

Литература

1. M. L. Huggins, *J. Org. Chem.,* 1, 407, **1936**.
2. S. Glasstone, *Trans. Faraday Soc.,* 33, 200, **1937**.
3. A. S. N. Murthy, C. N. R. Rao, *Appl. Spectr. Revs.*, 1, 69-191, **1968**.
4. Н. С. Голубев, Г. С. Денисов, *Молекулярная спектроскопия*, 4, 62-73, **1977**.
5. P. M. Borodin, N. S. Golubev, G. S. Denisov, Yu. A. Ignatiev, *Org. Magnetic Resonance*, 7, 185-186, **1975**.
6. J. E. Del Bene, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15624-15631, **2004**.

Особенности пространственного строения О-ароил(тиоароил)-бета-аминопропиоамидоксимов и спектры протонного магнитного резонанса

Узакова А. Б., Дюсембаева Г. Т., Каюкова Л. А., Пралиев К. Д.

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»
050010, Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106
E-mail: a7_uzakova@mail.ru

Введение

В результате предыдущих исследований в ряду β-аминопропиоамидоксимов выявлены соединения с высокой нейрофармакологической и противотуберкулезной активностью [1]. Для получения потенциальных лекарственных средств с повышенной биодоступностью предпринято получение фармакологически приемлемых аммониевых солей О-*пара*-толуоил-β-морфолинопропиамидоксима.

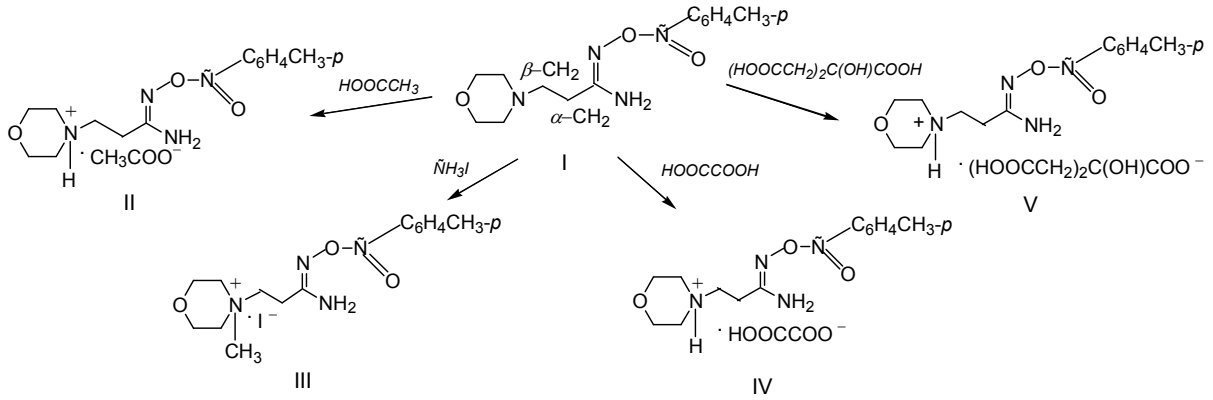
Кроме того, известно, что представители тионсодержащих соединений – этионамид и протионамид используются в медицине как противотуберкулезные препараты [2]. С целью получения ряда соединений с предполагаемой противотуберкулезной активностью нами выполнена модификация О-бензоил-β-аминопропиоамидоксимов до О-тиобензоил-β-аминопропиоамидоксимов. О-Тиобензоилпроизводные получены с помощью реагента Лавессона [2,4-бис-(4-метоксифенил)-1,3-дитиа-2,4-дифосфэтан-2,4-дисульфида], который является удобным тионирующим агентом для кетонов и амидов.

Спектроскопия протонного магнитного резонанса позволяет выделить особенности пространственного строения данных групп соединений.

Результаты и обсуждение

В последнее время происходит возрождение фармакологии на основе улучшения транспорта медицинских препаратов к рецепторам. Нами получены: ацетат II, йодметилат III, оксалат IV и цитрат V О-*пара*-толуоил-β-морфолинопропиоамидоксима (I).

Основание О-*пара*-толуоил-β-морфолинопропиоамидоксима (I) получено с выходом 93 %, соли II–V – с выходами 32–90 %.

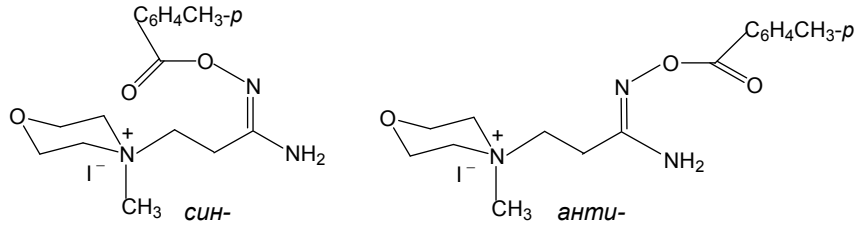


Как правило, в спектрах ПМР солей II–V при образовании четвертичного заряженного атома азота по сравнению со спектром ПМР основания I наблюдается смещение сигналов протонов α- и β-метиленовых групп и сигналов протонов группы NH_2 к более низким полям.

Очевидно, с учетом образования заряженного четвертичного атома азота у соединений II–V, следует поменять отнесение сигналов протонов метиленовых групп, приписываемых $N(+)(CH_2)_2$ и $O(CH_2)_2$ фрагментам, по сравнению с отнесением к аналогичным фрагментам исходного основания I. Сигналы протонов, имеющие бóльшие численные значения, должны быть отнесены протонам метиленовых групп морфолинового гетероцикла, стоящим у заряженного атома азота.

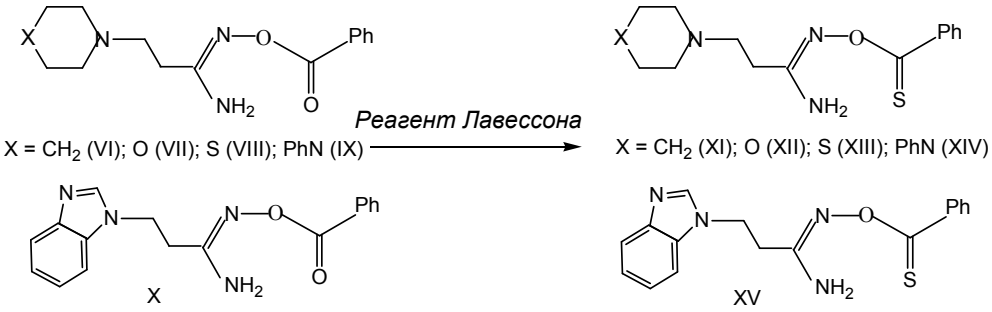
Спектры ПМР соединений I, II, IV, V, снятые в DMSO-d_6, содержат один набор сигналов; это указывает на их существование в виде одного наиболее термодинамически выгодного конфигурационного изомера – *анти*-изомера.

В спектре ПМР йодметилата III имеется два набора сигналов, принадлежащих протонам *пара*-замещенного фенильного кольца, разной интенсивности. Очевидно, это свидетельствует о наличии *син*-, *анти*-конфигурационной изомерии относительно C=N двойной связи с преобладанием *анти*-изомера, имеющего сигналы протонов большей интенсивности при δ 7,25 и 7,96 м.д.:



III

В спектрах ПМР О-тиобензоил-*β*-аминопропиоамидоксимов (XI–XV), полученных с выходами 60–96 %, присутствуют группы сигналов, свидетельствующие о сохранении исходной структуры О-эфиров *β*-аминопропиоамидоксимов (VI–X). Все сигналы протонов в ряду тиопроизводных в разной степени сдвигаются к более низким полям по сравнению с исходным рядом.



Так, в области резонанса ароматических протонов Csp^2H соединений XI–XV имеются сигналы протонов О-тиобензоильного заместителя в области δ 6,80–9,25 м.д., тогда как аналогичные протоны соединений VI–X дают сигналы в области δ 6,77–8,62 м.д.

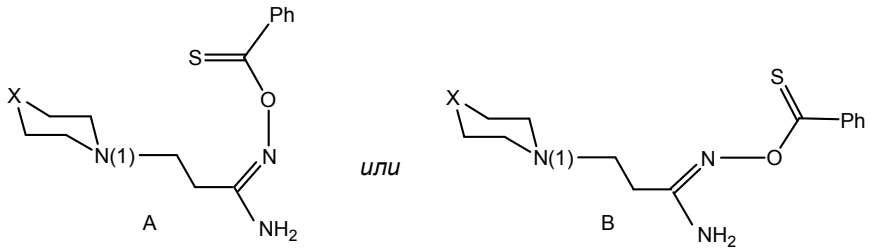
Сигналы протонов группы NH_2 соединений XI–XV находятся в районе δ 6,87–6,97 м.д.; соединений VI–X – в районе δ 6,54–6,87 м.д.

Протоны *α*-метиленовой группы соединений XI–XV дают резонанс при δ 2,69–3,15 м.д., а соединений VI–X – в области δ 2,26-2,74 м.д. *β*-Метиленовые протоны соединений XI–XV имеют резонанс при δ 3,05–4,85 м.д., а соединений VI–X – в области δ 2,54-4,63 м.д.

Наибольшие сдвиги в низкие поля испытывают сигналы протонов метиленовых групп гетероциклов соединений XI–XIV, связанные с атомом азота N(1) – $N(CH_2)_2$:

область δ 3,51–3,80 м.д. (соединения XI–XIV) по сравнению с областью δ 2,37-2,66 м.д. (соединения VI–IX).

Очевидно, такое дезэкранирующее влияние тиокарбонильного атома серы на последние группы протонов отражает пространственное строение тиопроизводных, когда атом серы может быть приближен к указанным группам протонов в *син*-изомере s-*цис*-конформации (A) или в *анти*-изомере s-*транс*-конформации (B):



XI–XIV

Заключение

В ряду О-эфиров *β*-аминопропиоамидоксимов спектроскопия протонного магнитного резонанса позволяет установить не только порядок связи структурных фрагментов, но также и их пространственное расположение.

Благодарность

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку работы по инновационному гранту № 465 АО «Национальное агенство по технологическому развитию».

Литература

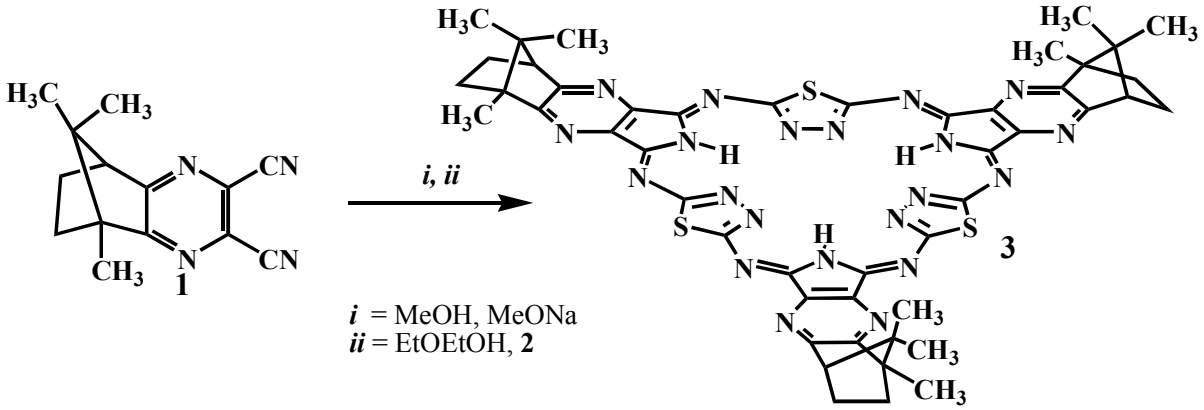
1. Каюкова Л. А. Химия азометинов 2-замещенных циклогексанонов, β-аминопропиоамидоксимов и α-хлор-α-изонитрозокетонов; их противотуберкулезные, антиаритмические, местноанестезирующие и другие свойства: автореф. … докт. хим. наук: 29.05.05. – Алматы: Институт химических наук им. А.Б. Бектуро-ва, 2005. 45 с.
2. Машковский М. Д. Лекарственные средства. – М.: Новая Волна, 2002, Т. 2. с. 309–310.

Изучение строения макрогетероциклического соединения на основе 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина с использованием ЯМР-спектроскопии

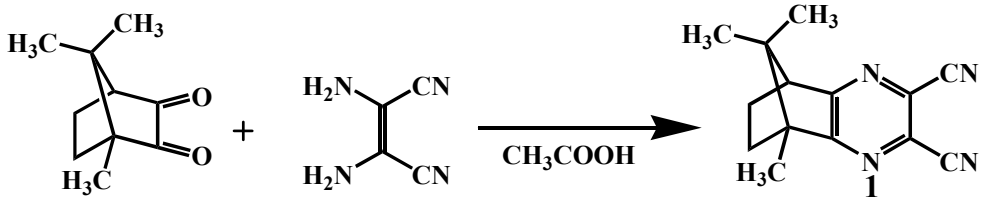
Филатов М. С., Трухина О. Н., Исляйкин М. К.

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет, НИИ Макрогетероциклов, 153000, Иваново, пр.Ф.Энгельса, д.7
E-mail: islyaikin@isuct.ru

Взаимодействием продуктов, полученных *in situ* в результате обработки 1',7',7'-триметилбицикло[2.2.1]гептано[2',3'-b]-2,3-дицианопиразина (**1**) алкоголятами щелочных металлов в спиртовой среде, с 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазолом (**2**) синтезирован новый представитель тиадиазолсодержащих макроциклов ABABAB-типа (**3**). Соединение **3** охарактеризовано данными масс-спектрометрии, электронной-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-, ИК-спектроскопии и элементного анализа.



Исходный нитрил **1** был получен взаимодействием камфорахинона с диаминомалеонитрилом:



Соединение **3** содержит сорок пять атомов водорода. Протоны девяти первичных метильных групп камфорных фрагментов дают три четких синглета при 0.62, 1.07 и 1.46 м.д. Мультиплеты в области 1.34-2.32 м.д. можно отнести к резонансу протонов вторичных метильных групп. Дуплет в области 3.2 м.д. соответствует резонансу протона третичной метильной группы камфорного фрагмента. Раннее проведенные исследования[1,2,3] показали, что протоны иминоргупп макрогетероциклических соединений такого типа дают синглет в слабом поле (~12 м.д.). В спектре ^{1}H ЯМР (рис.1.) присутствует триплет (12.6 м.д.), положение которого свидетельствует о неароматическом характере **3**. Появление триплета, по всей вероятности, обусловлено проявлением таутомерии с участием атомов водорода и атомов азота пиррольных и тиадиазольных фрагментов макроциклической полости. При понижении температуры наблюдается появление новых сигналов, вызванных замедлением протонного обмена.

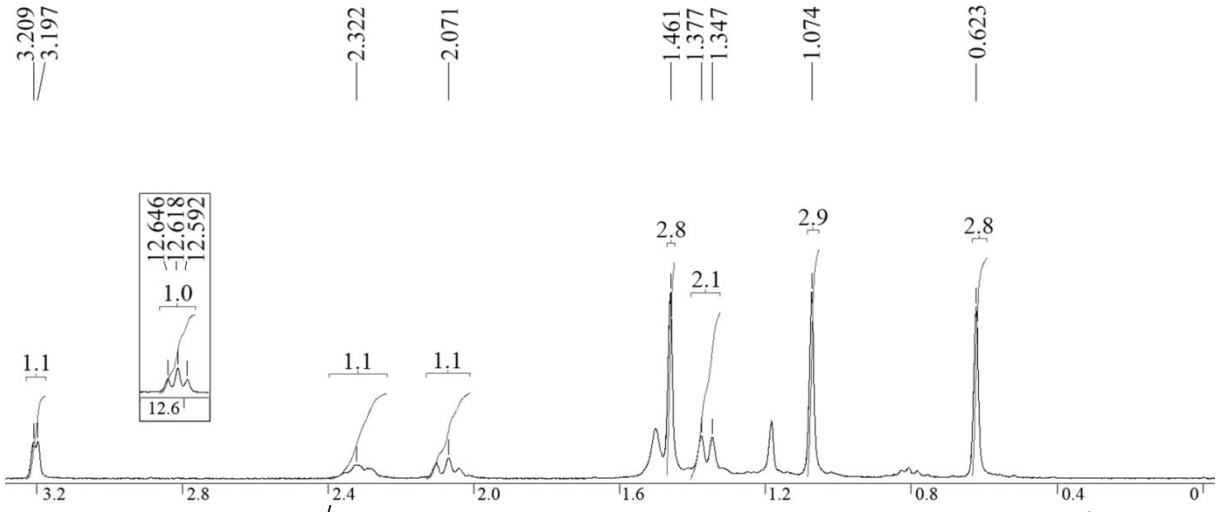


*Рис. 1. Спектр ^{1}H ЯМР макрогетероциклического соединения **3** в $CDCl_3$*

В спектре ^{13}C ЯМР раствора **3** в $CDCl_3$ присутствуют синглеты в областях 10.1(**k**), 18.7(**j**), 20.2(**i**), 24.2(**h**), 31.4(**g**), 53.7(**f**), 54.9(**e**), 56.4 (**d**), 145.1(**l**), 149.5(**b**), 150.2(**b**), 168.8(**a**), 170,5 (**a**), 170.4 (**c**) м.д. Отнесение сигналов приведено ниже.

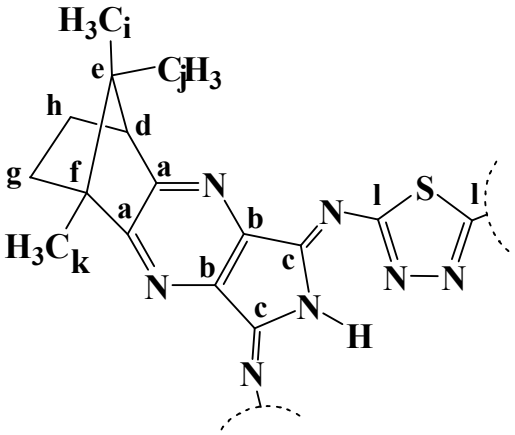


*Рис. 2. Фрагмент **3***

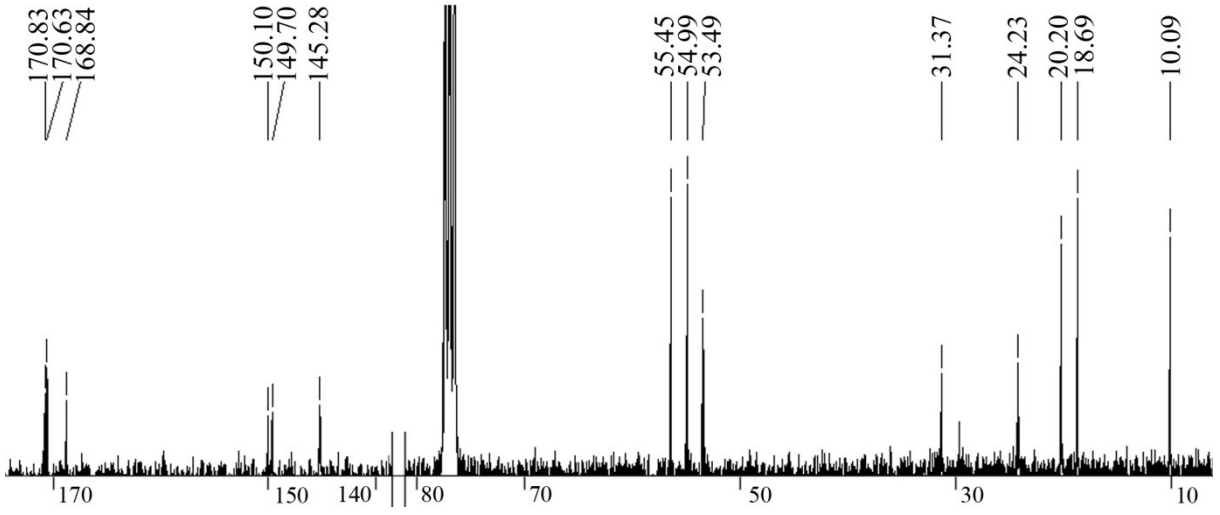


Рис. 3. Спектр ^{13}C ЯМР 3 в $CDCl_3$

Для отнесения сигналов в спектрах **3** были использованы ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектры камфорахинона и нитрила **1**. Так, в спектре ^{1}H ЯМР раствора **1** в $CDCl_3$ имеется три

синглета в сильном поле, три мультиплета с интегральной интенсивностью 2H/1H/1H и дуплет, которые присутствуют в спектре **3**.

Спектр ^{13}C ЯМР раствора **1** в $CDCl_3$ характеризуется присутствием сигналов: 9.7(**k**), 18.7(**j**), 20.4(**i**), 24.2(**h**), 31.3(**g**), 53.7(**f**), 55.4(**e**), 57.0 (**d**), 114.2 (**c**), 131.2 (**b**), 167.1 (**a**), 169.1 (**a**) м.д.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-03-00364-а.

Литература

1. Mikhail K. Islyaikin, Elena A. Danilova, Larisa D. Yagodarova, M. Salomé Rodríguez-Morgade, Tomás Torres, Org. Lett. 2001, 3, 2153-2156
2. Elena A. Danilova, Tat'yana V. Melenchuk, Olga N. Trukhina, Alexander V. Zakharov, Mikhail K. Islyaikin, Macroheterocycles, 2010, 3, 33-37
3. Olga N. Trukhina, M. Salomé Rodríguez-Morgade, Silke Wolfrum, Esmeralda Caballero, Natalia Snejko, Elena A. Danilova, Enrique Gutiérrez-Puebla, Mikhail K. Islyaikin, Dirk M. Guldi, Tomás Torres, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12991-12999

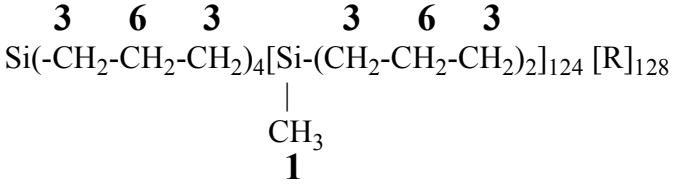
Спин-решеточная релаксация ядер водорода в разбавленных растворах карбосиланового дендримера 5 генерации с концевыми мезогенными группами, присоединенными этиленгликольными спейсерами

Шишмакова Е. В.

Физический факультет, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Ульяновская улица 1, Петродворец, Санкт-Петербург, 198504, Россия

Введение

В данной работе методом ядерного магнитного резонанса была исследована вращательная подвижность атомов как входящих во внутреннюю часть (ядро) дендримера, так и находящихся за приделами ядра (в спейсере или в концевой группе) для карбосиланового дендримера 5 генерации, содержащие концевые группы бутила оксифенилового эфира оксибензойной кислоты, присоединенные к матрице посредством этиленгликольного спейсера. Дендримерные матрицы были синтезированы в лаб. проф. А.М. Музафарова (ИСПМ РАН), а концевые группы были присоединены в лаборатории д. хим. Наук Н.И.Бойко (химический факультет МГУ). Химическая и структурная формулы дендримера показаны на рис. 1. Для краткости, мы в дальнейшем будем ссылаться на дендример 5 генерации как на $G5(Peg\text{-}But)_{128}$ соответственно.



R

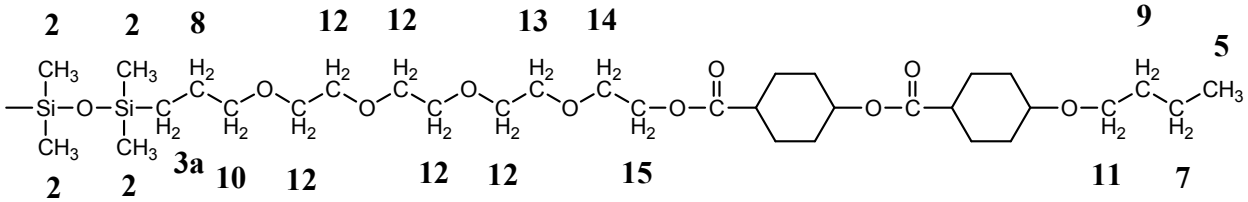


Рис.1 Структурная и химическая формула карбосиланового дендримера 5 генерации $(Peg\text{-}But)_{128}$

Главной задачей работы было детальное сравнение температурных зависимостей скорости спин-решеточной ЯМР релаксации ядер водорода ($1/T_{1H}$) для различных групп дендримеров 5 генерации (Peg-But).

Экспериментальная часть

Исследуемые системы представляли собой раствор дендримера в дейтерированном хлороформе *($CDCl_3$)* с концентрацией дендримера около 3% по весу. Измерения ^{1}H-ЯМР спектров проводились на спектрометрах AVANCE 400 и AVANCE 600 фирмы Bruker, релаксационные измерения – на спектрометре AVANCE 400. Спектры были получены без вращения образца, химические сдвиги (ХС) приведены относительно остаточного сигнала ^{1}H в $CDCl_3$, ХС которого принимался за 7,25 ppm, поправка на изменение ХС хлороформа с температурой не учитывалась. Времена спин-решеточной релаксации T_{1H} измерялись с помощью стандартной импульсной

последовательности «инверсия-восстановление» ($\pi - \tau - \pi/2$), при этом величины T_1 получались как результат одноэкспоненциального приближения полученных зависимостей интегралов соответствующих спектральных линий. Оказалось, что для большинства линий такое приближение хорошо описывает спад намагниченности и позволяет ввести одно определенное значение T_1. Однако, для некоторых линий одноэкспоненциальное приближение плохо соответствовало экспериментальной зависимости сигнала спада свободной прецессии после второго импульса, и в этом случае такие данные не использовались в дальнейшем для построения температурных зависимостей скоростей релаксации.

Выбор температурного диапазона исследования (225 К ÷ 320 К) был обусловлен температурами кипения и замерзания дейтерохлороформа. Для уточнения температур эксперимента был использован стандартный ЯМР-термометр, т.е. для каждой экспериментальной точки измерен ХС ОН-группы метанола (при низких температурах) или этиленгликоля (при высоких температурах) относительно CH_3- или CH_2- группы соответственно. Полученный график соответствия температур был приведен ранее [1].

Обсуждение и результаты

В первой части работы заносились в таблицу исходные данные для интергальной интенсивности сигнала от спада намагниченности по всему диапазону температур Т=228-318К карбосиланового дендримера 5-й генерации $(Peg\text{-}But)_{128}$. Затем эти данные обрабатывались с помощью программы origin одноэкспоненциальной кривой. Полученные кривые в основном обрабатывались программой хорошо рис. 1. Но были и такие кривые, которые обрабатывались плохо. Поэтому приходилось обрабатывать их вручную.

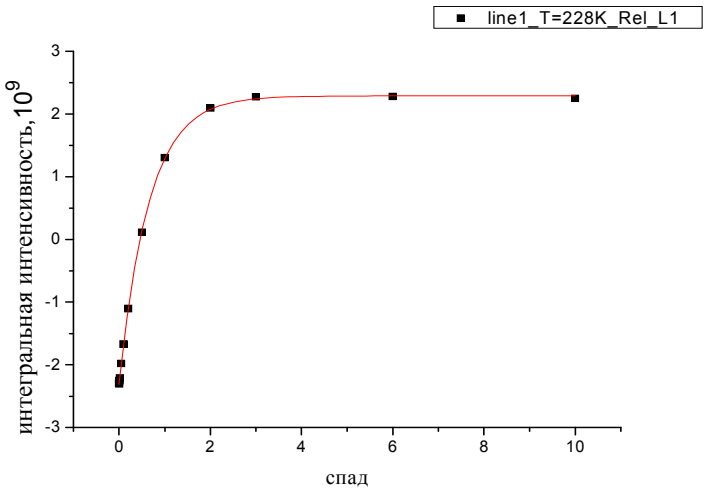


Рис. 2. Построение зависимости спада намагниченности от интенсивности сигнала для первой линии дендримера при Т=228К

После построения экспоненциальных кривых (первичной обработки) проводилось сравнение времени спин-решеточной релаксации полученных при построении графиков (программой origin) и экспериментально (на установке).

При сравнении времен релаксации получилось, что данные, полученные теоретически и экспериментально для всех исследуемых дендримеров не отличаются друг от друга. Это значит, что данная кривая для обработки данных выбрана правильно.

Последняя часть работы заключалась в построении температурных зависимостей скоростей релаксации в диапазоне температур T=228-318K и определении основных параметров, таких как энергия активации и время корреляции.

На рисунке 2 представлена температурная зависимость скорости релаксации для карбосиланового дендримера пятой генерации и аппроксимация для 1 линии.

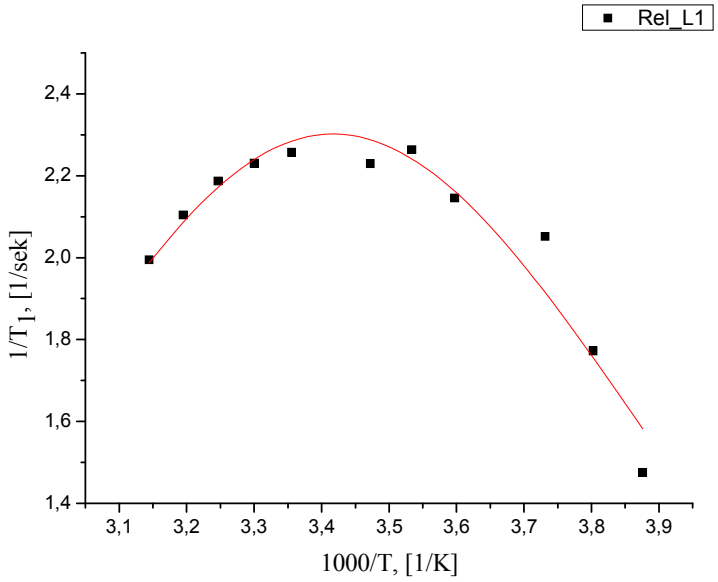


Рис. 3. Температурная зависимость скорости релаксации карбосиланового дендримера 5 генерации $(Peg\text{-}But)_{128}$ для 1–й линии

Из построенных графиков можно было увидеть, что не все линии имеют колоколообразную форму как на рис. 3. Мне удалось обработать только две линии первую и третью. Большинство линий были представлены в более сложной форме, которые было невозможно обработать экспоненциальной кривой.

За основу теоретического описания ожидаемых температурных зависимостей была взята стандартная функция вида:

$$\frac{1}{T_{1\mathrm{H}}}(\omega_0,\mathbf{T}) = A_0\left(\frac{\tau_{cor}(\mathbf{T})}{1+(\omega_0\tau_{cor}(\mathbf{T}))^2} + 4\frac{\tau_{cor}(\mathbf{T})}{1+(2\omega_0\tau_{cor}(\mathbf{T}))^2}\right), \qquad (1)$$

где $\tau_{cor}(\mathbf{T}) = \tau_0 \exp(E_a / k_B\mathbf{T})$, $A_0 = 3\gamma^4\hbar^2 / 10r_0^6$, E_a – энергия активации, ω_0 – ларморовская частота, τ_{cor} - время корреляции. Указанная функция предсказывает симметричную колоколообразную форму кривой для зависимости log $(1/T_1)$ от обратной температуры с максимумом и одинаковым наклоном с двух сторон от положения максимума.

В таблице 1 представлены данные обработки скоростей релаксации для 1 и 3 линии дендримера.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных зависимостей скоростей релаксации для 1 и 3 линий исследованного дендримера

№ пика	Ea, кДж/моль (±5%)	τ_0, пс (±20%)	A_0, 10^{10} (±20%)	τ_{cor}, нс (±20%)
1	18,4	0,13	0,40	0,43
3	19,1	-	0,56	0,38

Заключение

Как следует из приведенных температурных зависимостей, только линии, относящиеся к ядру дендримеров («внутренние» линии) демонстрируют простой колоколообразный вид, соответствующий зависимости (1) с одним характерным временем корреляции. Большинство же остальных линий показывают более сложные температурные зависимости, которые можно описать как комбинацию двух или более зависимостей типа (1). По-видимому, такой вид объясняется суперпозицией нескольких типов переориентации, в которых из-за большого числа степеней свободы одновременно участвуют указанные группы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 10-03-01043.

Литература

1. Шишкин А.Н., Шишмакова Е.В., Маркелов Д.А., Матвеев В.В., «Спин-решеточная релаксация ядер водорода в разбавленных растворах карбосилановых дендримеров в CDCl3», «Вестник Санкт-Петербургского государственного университета», серия 4, 2012г.

Разработка аппаратной части низкочастотного МР-томографа для отображения фосфорсодержащих компонентов на протонных изображениях методом двойного резонанса

Шубин С. А., Фролов В. В., Тютюкин К. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: shubinsa1@gmail.com

Введение

Целью данной работы является разработка аппаратной части для выполнения эксперимента по визуализации распределения содержания фосфорсодержащих компонентов в объекте на протонных магнитнорезонансных изображениях без регистрации ЯМР самого фосфора. Эксперимент планируется выполнить на базе лабораторного низкочастотного магнитнорезонансного томографа, сконструированного в секторе медицинской томографии кафедры квантовых магнитных явлений физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Разработанное дополнительное аппаратное обеспечение низкочастотного лабораторного магнитнорезонансного томографа, состоит из следующих основных блоков:

1. Генератор высокой частоты на два канала (канал ^{1}H – водорода и ^{31}P – фосфора) на 300 и 125 кГц соответственно.
2. Усилитель мощности на частоте ЯМР фосфора.
3. Двухчастотный датчик.

Также разработано специализированное программное обеспечение для управления электроникой в пакете LabWIEV, которое осуществляется по средству модуля управления, производства National Instruments:

Программа, управления частотой заполнения высокочастотных импульсов.

Программа, задающая импульсные последовательности и градиенты.

Программа, отвечающая за прием и регистрацию получаемых в результате эксперимента данных.

Методы исследования

В основе исследования лежит методика двойного резонанса спинового эха (ДРСЭ). В ней используется обычная последовательность импульсов 90-τ-180-τ-эхо (рис. 1). Если рядом с ядром, имеющим спин сорта I, находится ядро со спином сорта S, то это соседнее ядро за счет скалярного взаимодействия создает эффективное локальное поле, приводящее к образованию спин-спинового мультиплета. При этом векторы намагниченности, соответствующие компонентам мультиплета прецессируют каждая со своей частотой. Действие 180-градусного импульса с частотой заполнения ω_{oI} приводит, как известно, к компенсации эффекта расфазирования к моменту формирования эха. Однако условия компенсации эффекта расфазирования ядерной намагниченности спинов сорта I во время второго интервала τ можно изменить, подав одновременно со 180-градусным импульсом на частоте ω_{oI} еще один 180-градусный импульс на частоте ω_{oS} , как показано на рис. 1, что приведет к изменению направления прецессии упомянутых выше векторов на противоположные. В результате в течение второго интервала времени τ будет продолжаться расфазировка ядерной намагниченности спинов сорта I (вместо обычного сфазирования) и сигнал эха

уменьшится пропорционально концентрации спинов сорта S, взаимодействующих с ядрами сорта I.

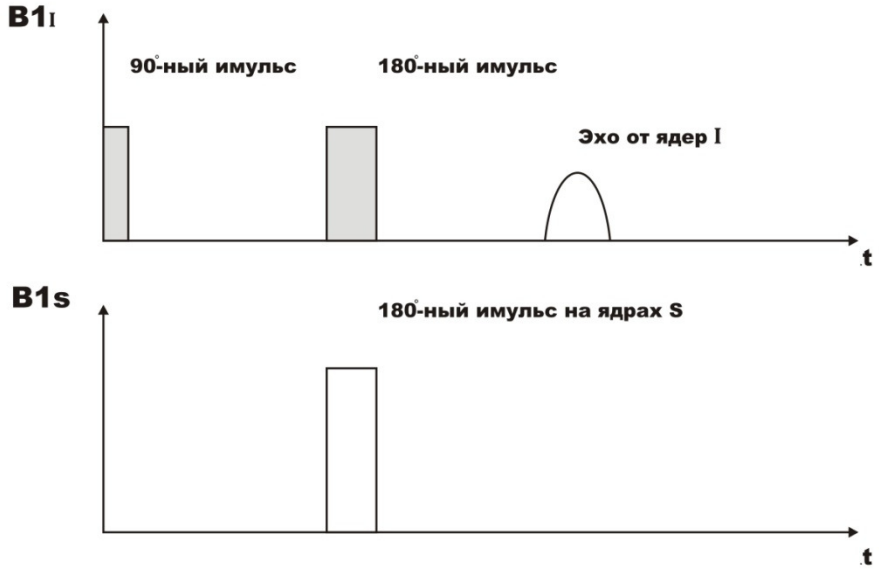


Рис. 1. Импульсная последовательность ДРСЭ

Таким образом, воздействуя на протоны последовательностью импульсов 90-τ-180-τ-эхо и подавая одновременно со 180-градусным импульсом на частоте ω_{oH}, еще один 180-градусный импульс на частоте ω_{oP}, мы можем получить МР-изображение от ^{1}H не связанного по средству спин-спинового взаимодействия с ^{31}P. Если вычесть это МР-изображение из МР-изображения полученного от всех протонов в образце, в качестве результата мы получим МР-изображение ядер ^{1}H, связанных с ядрами ^{31}P (фосфора). Т.о. воздействуя на протоны, мы получим (визуализируем) распределение фосфорсодержащих компонентов в образце. Учитывая тот факт, что гиромагнитное отношение ^{1}H в 2.5 раза больше гиромагнитного отношения ^{31}P, чувствительность к ^{31}P в 16 раз меньше при прочих равных условиях, т.к. в общем случае интенсивность сигналов ЯМР ядер с гиромагнитным отношением γ пропорциональна γ^3. И в свете этой закономерности становится весьма целесообразным получать МР-изображения спинов ^{1}H связанных с ^{31}P посредством скалярного спин-спинового взаимодействия, косвенным образом, получая распределение ^{31}P в образце.

Результаты и обсуждение

Усилитель мощности на частоте ЯМР фосфора в поле 7 мТл

Высокочастотный усилитель мощности собран на транзисторах КП901А, используемый в усилители трансформатор сконструирован на базе ферритового кольца, материал магнитопровода Т38, КПД трансформатора 99.5%, что удалось достигнуть за счет детального расчета характеристик. Мощность усилителя 40 Вт, полоса пропускания от 50 кГц до 0.5 мГц.

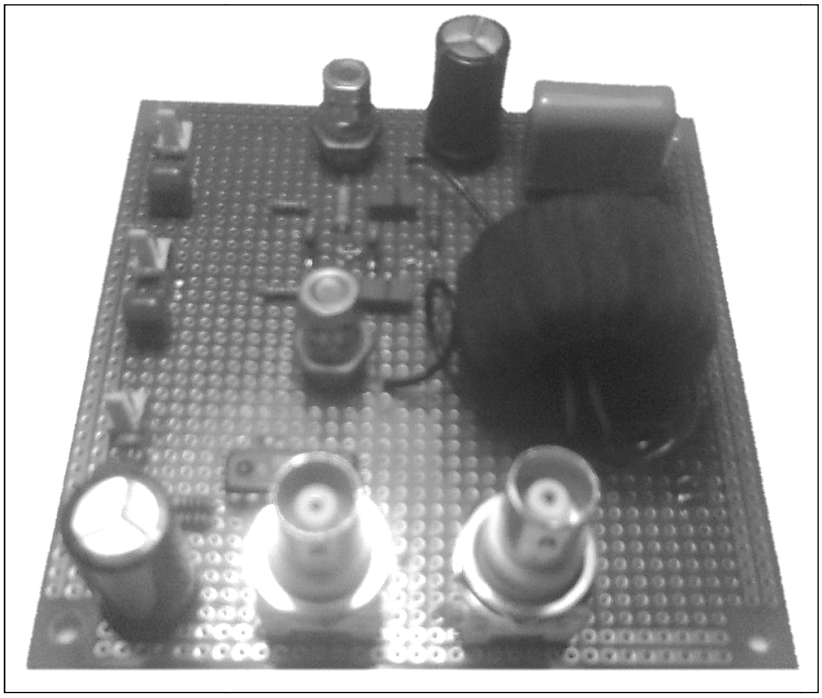


Рис. 2. ВЧ Усилитель

Генератор высокой частоты на два канала (канал ^{1}H – водорода и ^{31}P – фосфора) на 300 и 125 кГц соответственно

Генератор высокой частоты выполнен на базе микросхемы AD9833 – программируемый генератор колебаний, способный формировать синусоидальные, треугольные и прямоугольные выходные колебания. Частота и фаза выходного колебания управляются программно, что упрощает настройку генератора. Регистры частоты имеют разрядность 28 бит; при частоте тактового сигнала 25 МГц может быть достигнуто разрешение настройки по частоте 0.1 Гц. При частоте тактового сигнала 1 МГц разрешение настройки AD9833 составляет 0.004 Гц. Программирование AD9833 осуществляется через SPI (Serial Peripheral Interface).

Двухчастотный датчик

Датчик представляет собой две катушки индуктивности, закрепленные таким образом, чтобы поле B_1, создаваемое первой катушкой, было перпендикулярно полю B_2, создаваемому второй катушкой. Катушки индуктивности образуют колебательные контуры с параллельно включенными конденсаторами. Резонансная частота контуров совпадает с частотой ЯМР ^{31}P и ^{3}H соответственно.

Рис. 3. Блок схема аппаратной части

Фосфор (P) – один из важнейших биогенных элементов, необходимый для жизнедеятельности всех организмов. Присутствует в живых клетках в виде орто- и пирофосфорной кислот и их производных, а также входит в состав нуклеотидов, нуклеиновых кислот, фосфопротеидов, фосфолипидов, фосфорных эфиров углеводов, многих коферментов и других органических соединений. Благодаря особенностям

химические строения атомы Фосфора, подобно атомам серы, способны к образованию богатых энергией связей в макроэргических соединениях: аденозинтрифосфорной кислоте (**АТФ**), креатинфосфате и других. В процессе биологической эволюции именно фосфорные соединения стали основными, универсальными хранителями генетической информации и переносчиками энергии во всех живых системах. Другая важная роль соединений фосфора в организме заключается в том, что ферментативное присоединение фосфорильного остатка к различным органическим соединениям (фосфорилирование) служит как бы "пропуском" для их участия в обмене веществ, и, наоборот, отщепление фосфорильного остатка (дефосфорилирование) исключает эти соединения из активного обмена.

Литература

1. Квантовая радиофизика: магнитный резонанс и его приложения. Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. Под ред. В. И. Чижика. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009.
2. Справочное пособие по высокочастотной схемотехнике. Э.Ред. – Москва.: Изд-во «Мир», 1990.
3. Laurance D. Hall, Timothy J. Norwood, and Steve C.R. Williams. Coupled-Spin-Filtered Imaging in an Inhomogeneous Magnetic Field. Journal of Magnetic Resonance 79 p.363-368 (1988).

Визуализации потоков жидкости методом ЯМР-томографии в слабом магнитном поле

Щур М. Г., Пахнин С. А., Тютюкин К. В.

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: sh-7kyuri@yandex.ru

ЯМР томография позволяет изучать макроскопическую структуру вещества без нарушения целостности исследуемого объекта. Благодаря неинвазивности метода и разнообразию аспектов отображения свойств исследуемых тел, МР-томография часто используется в современной медицине и является во многих случаях незаменимой. Однако, особенности проявления ЯМР в различных объектах, наличие движения среды, делают интерпретацию получаемой информации нетривиальной

Данная исследовательская работа посвящена изучению потоков жидкости (воды), которая проводилась на томографе со слабым магнитным полем (7 мТл). Задача заключалась в постановке эксперимента, подборе последовательности градиентов и времен TR, TE с допустимой потерей качества томографического изображения. Использованная последовательность представлена на рис. 1.

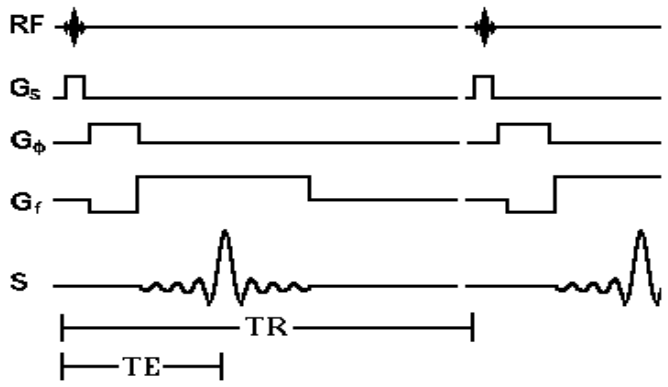


Рис. 1. Последовательность градиентное эхо

В работе были рассмотрены факторы, влияющие на получение сигнала ЯМР от движущейся среды: поляризация, унос и насыщение. Также были получены изображения при различных расходах жидкости - 3, 6, 9 л/мин, что соответствует диапазону скорости потока в центре от 0,2 м/с до 0,6 м/с , и временах TE (10, 20, 30 мс).

Литература

1. Петер А. Ринкк Магнитный резонанс в медицине. - М.: Гэотар-мед, 2003. - 247
2. Жерновой А.И. Ядерный-магнитный резонанс в проточной жидкости. - М.: Атомиздат, 1964. - 253
3. Джозеф П. Хронак Основы МРТ (http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/inside-r.htm)

Видеолекции и лабораторные работы

Видеолекции Spinus 2011

С 2011 года выступления на нашей конференции снимаются на видео. Желающие могут ознакомиться с некоторыми лекциями участников Spinus 2011 посредством видеофайлов. Они выложены на сайте Школы-конференции, их можно посмотреть на YouTube или скачать в виде отдельных файлов:

http://nmr.phys.spbu.ru/spinus

Lindén Johan K. M.	^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and its application to studies of Fe-based perovskites
Александров Е. Б.	Прямое экспериментальное подтверждение второго постулата теории относительности: закрытие темы
Барышников Д. Н.	Лекция-беседа о международных конфликтах
Запасский В. С.	Спектроскопия шумов – новый раздел техники магнитного резонанса
Игнатьев И. В.	Оптическое детектирование ЯМР в полупроводниковых наноструктурах
Куприянова Г. С.	Проблемы теоретического описания релаксации ядра со спином 1 в гетероядерных системах
Комолкин А. В.	Многомасштабное моделирование молекулярной динамики жидких кристаллов
Матвеев В. В.	Исследование динамики ионов и растворителя в простейших ионных жидкостях и неводных растворах тетраалкиламмониевых солей методом ЯМР-релаксации
Павлова М. С.	Применение квантово-химических расчётов в ЯМР
Селиванов С. И.	Эффекты быстрого конформационного обмена в спектрах NOESY малых молекул
Сухаржевский С. М.	Этот Прекрасный Резонанс. Сущность явления и его приложения в естествознании
Толстой П. М.	ЯМР спектры комплексов с сильной водородной связью
Чижик В. И.	Простота и сложность явления магнитного резонанса (лекция-беседа)
Шеляпина М. Г.	Ядерный магнитный резонанс в твердых телах: основные принципы и применение

Лабораторная работа №1
Особенности наблюдения ЯМР в магнитном поле Земли

Введение

В большинстве случаев исследования методом ЯМР проводятся в магнитных полях порядка 10000 Гс и выше. Эти поля значительно превышают магнитное поле Земли, имеющее индукцию $B_0 \approx 0{,}5$ Гс. Если для наблюдения ЯМР в земном поле применить методику, используемую в сильных полях, то при прочих равных условиях сигнал уменьшился бы за счет снижения уровня B_0 настолько, что его невозможно было бы регистрировать на фоне шумов.

Это понижение амплитуды сигнала ЯМР частично можно компенсировать увеличением объема образца V до нескольких литров (вместо $V \approx 0{,}1 \div 1$ см^3, обычно применяемого в сильных полях). Кроме того, применяются и другие способы повышения отношения сигнал-шум: предварительное намагничивание (предполяризация) ядер более сильным магнитным полем; использование динамической поляризации ядер; усиление помехозащищенности аппаратуры; накопление сигнала и т.д.

В данной работе для решения этой проблемы взят на вооружение метод М.Паккарда и Р.Вариана, когда перед наблюдением сигнала в земном поле образец намагничивают в течение нескольких секунд добавочным более сильным магнитным полем B^*, причем $B^* \gg B_0$ и $\mathbf{B_0} \perp \mathbf{B}^*$ (см. рис. 1), т.е. создают намагниченность $\mathbf{M} = \chi(\mathbf{B}^* + \mathbf{B_0}) \approx \chi\mathbf{B}^*$.

При быстром снятии воздействия поля B^* (время выключения $t_{\text{выкл}} \ll {}^{2\pi}/_{\omega_0}$) вектор **M** не успевает заметно уменьшиться как по величине, так и по направлению. В результате такого неадиабатического выключения поля возникает нестационарное состояние **M**, при котором суммарный магнитный момент ядер в образце направлен перпендикулярно к полю $\mathbf{B}_0$.

Далее происходит свободная прецессия вектора суммарной ядерной намагниченности вокруг направления поля $\mathbf{B_0}$ и в приемной катушке регистрируется сигнал свободной индукции ядер $U(t)$. Начальная амплитуда сигнала $U(0)$ пропорциональна полю B^*, а частота обусловлена магнитным полем Земли B_0 ($\omega_0 = \gamma B_0$).

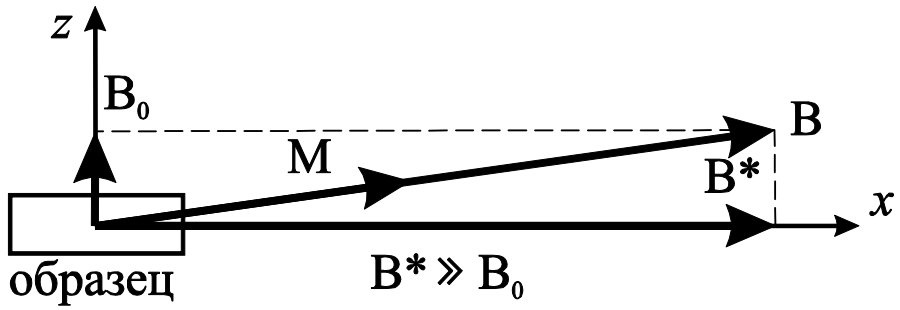


*Рис. 1. Взаимное расположение образца, поляризующего магнитного поля **B*** и магнитного поля Земли **B0***

Создание неравновесного состояния **M** возможно еще одним способом. В случае медленного выключения добавочного поля B^* (при $t_{\text{выкл}} \ll {}^{2\pi}/_{\omega_0}$) вектор **M** оказывается направленным вдоль земного поля $\mathbf{B_0}$ Тогда нестационарное состояние можно создать при помощи радиочастотного импульса определенной длительности и амплитуды (90°-го импульса), поворачивающего **M** в положение, ортогональное $\mathbf{B_0}$.

В настоящей работе для получения сигнала свободной ядерной индукции в магнитном поле Земли используется предварительное намагничивание ядер образца более сильным магнитным полем (метод Паккарда-Вариана). Поскольку используемые датчики ЯМР, в основном, имеют достаточно большую индуктивность (≈ 100 мГн), то для получения сигнала свободной ядерной индукции в земном поле целесообразно применять адиабатическое (медленное) выключение поляризующего поля с последующим воздействием 90°-м радиочастотным импульсом. Кроме того, быстрое выключение поляризующего поля не гарантирует стабильности начальной фазы сигнала свободной прецессии.

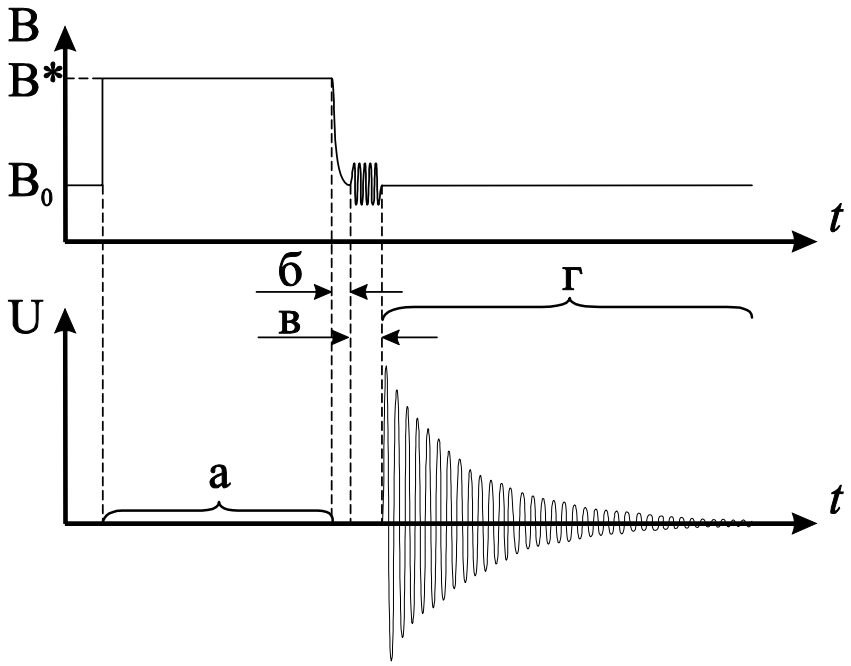


Рис. 2. Временная диаграмма формирования сигнала свободной индукции ядер: (а) – поляризация образца дополнительным магнитным полем B; (б) – медленное выключение поля B*; (в) – воздействие радиочастотным 90°-м импульсом; (г) – наблюдение сигнала свободной ядерной индукции в магнитном поле Земли B_0*

Формирование сигнала свободной индукции предусматривает выполнение следующих этапов (рис. 2): предварительное намагничивание ядер образца поляризующим полем B*, адиабатическое выключение этого поля, воздействие на систему ядерных спинов радиочастотными импульсами и наблюдение сигнала свободной прецессии ядер.

В соответствие с выше приведенным принципом получения сигнала свободной индукции в земном поле функционирует ЯМР - релаксометр. В качестве исследуемых ядер были выбраны протоны, что позволяет регистрировать сигнал ЯМР в магнитном поле Земли на частоте $\nu_0 = {}^{\omega_0}/_{2\pi} \approx 2{,}2$ кГц.

Релаксометр ЯМР в земном поле может функционировать в двух режимах: одноканальном (амплитудном) – для наблюдения сигналов свободной индукции, двухканальном (фазометрическом) – для регистрации изменения фазы сигнала свободной индукции. Прибор включает в себя следующие узлы: систему управления, блок формирования сигнала, датчик, приемный тракт, регистрирующее устройство.

Цель работы

Целью лабораторной работы является экспериментальное исследование зависимости формы и амплитуды сигнала ядерного резонанса в земном поле от

различных параметров исследованного вещества и от неоднородности внешнего магнитного поля.

Постановка задачи

1. Оценка и компенсация неоднородности геомагнитного поля в пределах образца.
2. Измерить времена релаксации T_1 и T_2 в биологических объектах, например в яблоках, картофеле, свекле, моркови, арбузах (красном, незрелом), помидорах разных сортов и т.д.
3. Исключить влияние неоднородности магнитного поля в месте измерения, если T_1 и T_2 измеряются по затуханию сигнала свободной прецессии.
4. Измерить времена релаксации T_1 и T_2 в биологических объектах, например в яблоках, картофеле, свекле, моркови, арбузах (красном, незрелом), помидорах разных сортов и т.д. при использовании метода спинового эха.
5. Определить скрытые неоднородности в биологическом объекте (опухоли, порчи отдельных областей в результате гниения, замораживания, скисания молока и т.д.). Модельная система: "черная" трубка со вставленными внутрь ампулами с пустотами и веществами, имеющие разные T_1 и T_2. Трубка продвигается внутри катушки датчика вдоль ее оси.
6. Определить влагосодержание в биологическом объекте растительного происхождения (травы, древесины, плодов, зерна и т.д.) по амплитуде сигнала ядерного резонанса.
7. Идентифицировать два объекта, отличающиеся по временам релаксации, но не различающиеся по внешнему виду (яблоки и помидоры разных сортов, картофель, пораженный болезнями, промороженный, водянистый и с большим содержанием крахмала и т.д.).

Контрольные вопросы

1. Влияние неоднородности поля на форму сигнала свободной ядерной индукции.
2. Определение времени спин-решеточной релаксации по сигналам свободной индукции.
3. Условия формирования сигнала спинового эха.
4. Обоснование осцилляций на огибающих сигналов свободной ядерной индукции.
5. Оценка погрешности измерений времен релаксаций.
6. Влияние температуры на результаты измерений.

Лабораторная работа №2
Практикум по ядерному квадрупольному резонансу (ЯКР)

Ведение

Явление ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) заключается в резонансном поглощении электромагнитной энергии в кристаллах, обусловленное переходами между энергетическими уровнями, образующимися в результате взаимодействия электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра.

Взаимодействие квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля кристалла $q_{\alpha\beta}$ приводит к появлению энергетических состояний, соответствующих различным ориентациям ядерного спина I относительно кристаллографических осей. Радиочастотное магнитное поле, так же как и в случае ЯМР, вызывает вынужденные переходы между этими состояниями, что обнаруживается как резонансное поглощение электромагнитной энергии.

Впервые в 1950 г. Р. Паундом наблюдалось расщепление линии ЯМР, вызванное наличием квадрупольного взаимодействия. В том же году Г. Демельт и Г. Крюгер получили спектры ЯКР.

ЯКР один из наиболее чувствительных методов, позволяющих исследовать:

- симметрию и структуру кристаллов, фазовые переходы;
- внутренние напряжения, присутствие примесей и явления упорядочения в кристаллах;
- степень упорядоченности макромолекул и характер химической связи;
- подвижность отельных групп атомов.

ЯКР используется для исследования твёрдых тел. В жидкостях ЯКР не применим из-за усреднения в них до нуля квадрупольных взаимодействий. Для исследования жидкости методом ЯКР её необходимо сначала заморозить.

Как и ЯМР, методы ЯКР делятся на стационарные методы ЯКР и импульсные методы ЯКР. Одно из наиболее перспективных приложений последних – дистанционный поиск и идентификация наркотических и взрывчатых веществ с помощью двойных резонансов (ДЯКР и ЯКР-ЯМР).

Необходимые условия для наблюдения ЯКР:

- Квадрупольный момент исследуемого ядра $Q \neq 0$.
- Градиент электрического поля в месте расположения исследуемого ядра не должен быть равен нулю.

Отметим, что ЯКР может наблюдаться в отсутствии постоянного магнитного поля, но в ряде случаев, для извлечения дополнительной информации об исследуемом веществе полезно наблюдать ЯКР во внешнем магнитном поле.

Частоты ЯКР лежат в диапазоне $20kHz \leq \nu_Q \leq 10GHz$. Однако, на низких частотах сложно наблюдать сигнал ЯКР (низкое отношение сигнал/шум), поэтому при $\nu_Q \leq 1MHz$. целесообразнее использовать ЯМР при наличии квадрупольных взаимодействий.

Чем выше частота, тем удобнее наблюдать ЯКР => целесообразнее наблюдать на тяжёлых ядрах (с большим) и в соединениях с большими неоднородностями внутренних электрических полей (ГЭП велик как правило в ковалентных кристаллах).

Частота ЯКР определяется внутренними электрическими полями и может лежать в широких пределах => поиск сигнала ЯКР – сложная задача => необходимо проводить расчёты ГЭП. Поэтому в ЯКР широко применяются различные методы расчёта тензора ГЭП.

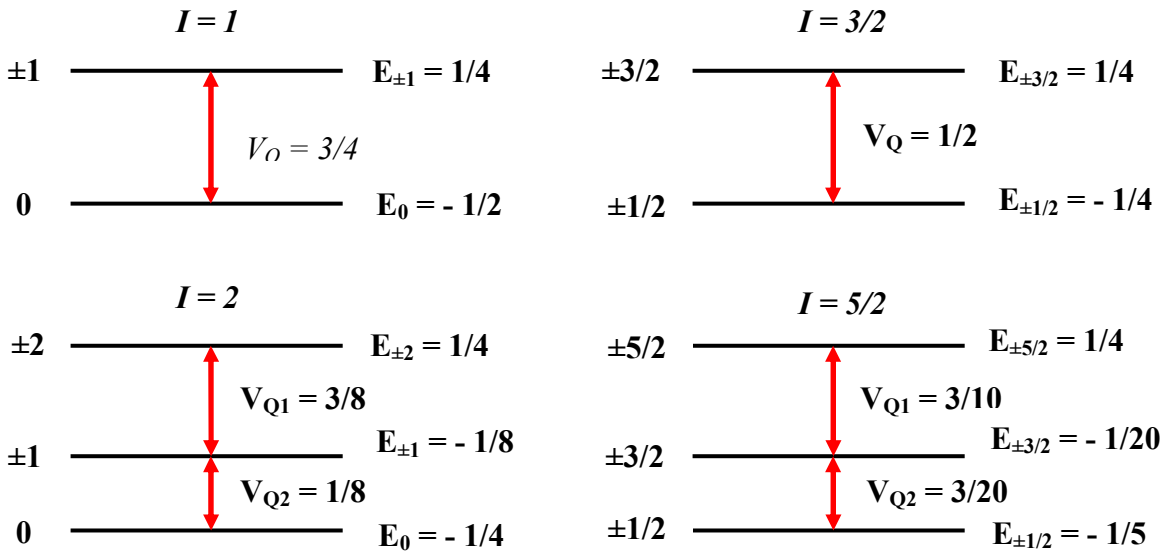


Рис. 1. Схемы уровней ЯКР в отсутствии внешнего магнитного поля для целых и полуцелых спинов. Значения энергии и частот приведены в единицах e^2Qq

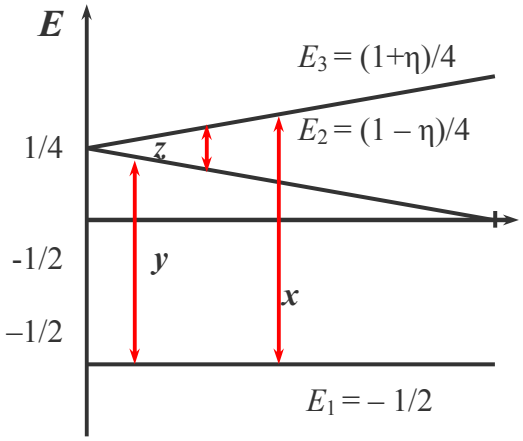


Рис. 2. Зависимость уровней энергии ЯКР от η для I = 1

Градиент электрического поля - тензорная величина, определяемая как вторая производная от потенциала:

$$q_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial r_\alpha \partial r_\beta}$$

где α, β= *x*, *y*, *z*.

Так как дифференцирование является линейной операцией, то от изменения порядка дифференцирования результат не меняется и, следовательно, тензор ГЭП является симметричным.

Всегда можно выбрать такую систему координат, в которой матрица диагональна, а тензор определяется тремя главными компонентами q_{xx}, q_{yy}, q_{zz}. Эта система координат получила название системы главных осей тензора ГЭП.

Так как потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа $\Delta U = 0$, то $q_{xx}+q_{yy}+q_{zz}= 0$.

Если ядро находится в кубической симметрии, то $q_{xx}=q_{yy}=q_{zz}= 0$, и квадрупольное взаимодействие равно нулю.

Величину

$$\eta = \left|\frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{xx}}\right|$$

называют параметром асимметрии тензора ГЭП. В случае $\eta = 0$, тензор ГЭП имеет аксиальную симметрию.

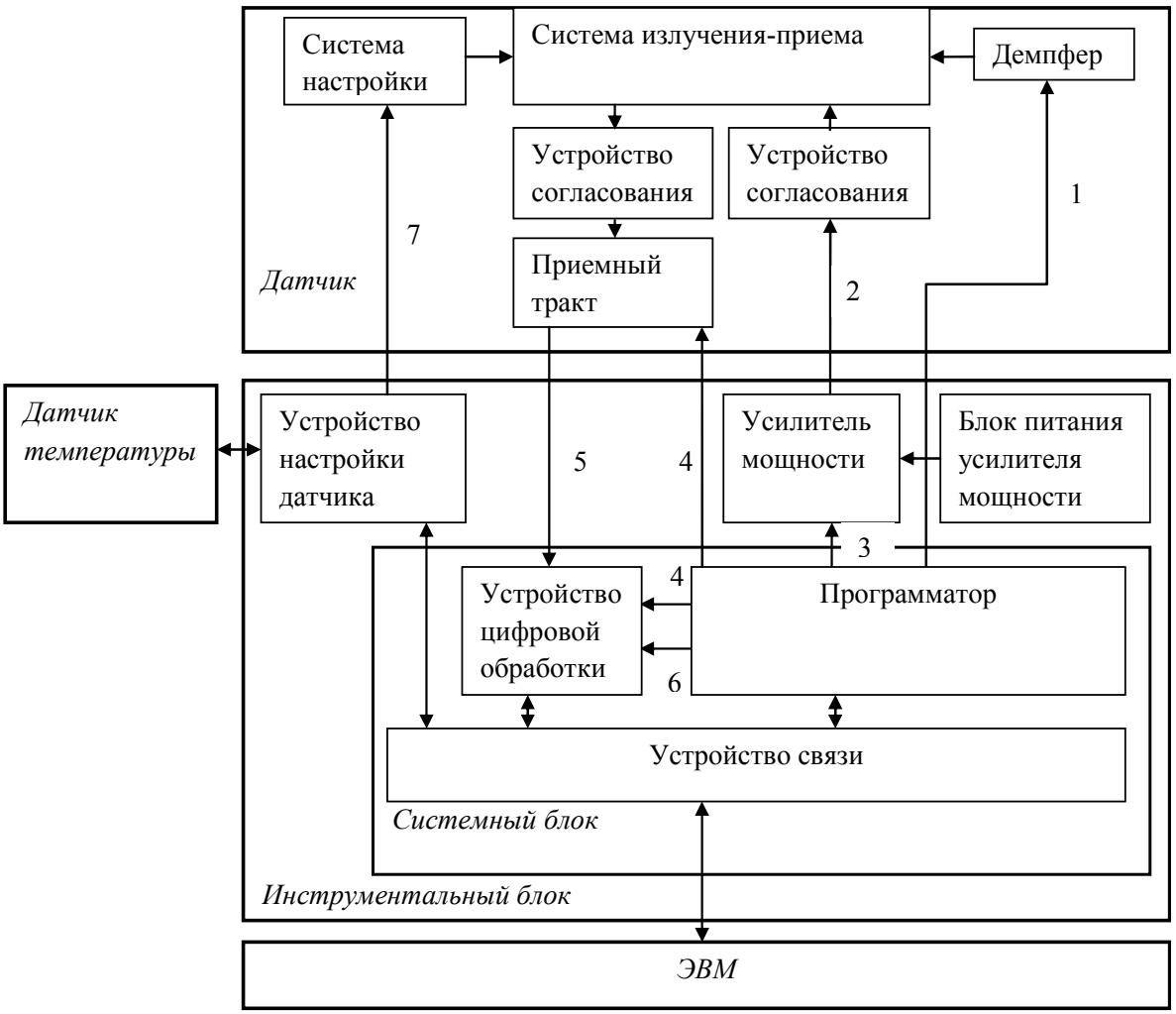
Цель работы

Лабораторный практикум позволяет наглядно продемонстрировать особенности ядерного квадрупольного резонанса. Практикум осуществляется на стендовой установке «Изделие ЯКР-ВЧ ИТЛЯ.415432.009 РО».

Порядок выполнения работы

В процессе работы предлагается ознакомиться с прибором, определить оптимальные параметры воздействия СВЧ-облучения на вещество при возбуждении в нем сигнала ЯКР, а также уточнить технические характеристики установки, необходимые для надежной фиксации этих сигналов.

Структурная схема устройства выглядит следующим образом:



1 – сигнал управления демпфером; 2 – последовательность радиоимпульсов на частоте ЯКР; 3 – оптические входные сигналы Программатора и входной ВЧ сигнал усилителя мощности для подачи в модулятор СВЧ; 4 – стробирующий сигнал приемного тракта; 5 – выходной сигнал приемного трактора; 6 – частота дискретизации; 7 – сигналы управления настройкой датчика.

Управление изделием ЯКР-ВЧ в различных режимах его работы осуществляется через ЭВМ программой «Взор». Программа позволяет настроиться на заданную частоту ЯКР из рабочего диапазона или выбрать следующие вещества:

- Уротропин [$(CH_2)_6N_4$]
- Нитрит натрия [$NaNO_2$]

При выборе вещества контур настраивается на значение частоты ЯКР ядра азота в выбранном веществе с учетом текущего значения температуры окружающей среды, измеренной датчиком температуры.

Перед началом работы необходимо пройти инструктаж у оператора установки и ознакомиться с руководством изделия ЯКР-ВЧ.

Порядок работы с программой:

1. Настройка прибора на работу с веществом:
   a. Осуществить выбор вещества.
   b. Вывести контур на расчетную частоту ЯКР.
   c. Провести пробное зондирование вещества.
   d. Настроить контур на частоту ЯКР.
2. Проведение эксперимента с выбранным веществом.

Задания к работе

1. По сигналу ЯКР определить: какой из двух предложенных пакетов содержит соль нитрита натрия, а какой – сахар?
2. Для выбранного вещества построить зависимость амплитуды сигнала A_S от длительности импульса ЯКР. По графику оценить значения 90º-импульса и 180º-импульса.
3. Для выбранного вещества построить зависимость отношения сигнал/шум (A_S/A_N) от длины интервала между импульсами ЯКР при нескольких фиксированных значениях длительности импульса. Описать полученную закономерность.
4. Используя оптимальные параметры, полученные в предыдущих заданиях, проведите эксперимент по оценке времени спин-решеточной релаксации T_1 ядра азота ^{14}N в выбранном веществе. Рассчитайть значение T_1.
5. Для выбранного вещества построить зависимость амплитуды сигнала A_S от расстояния «датчик ЯКР – вещество». Для изменения расстояния используйте комплект подкладок.

Лабораторная работа №3
Магнито-резонансные методы в георазведке и археологии

Введение

Геофизические методы исследования подземных неоднородностей первоначально были разработаны для изучения геологических структур, но в последние годы они все чаще применяются для археологической разведки.

Усовершенствованные геофизические инструменты и методы вместе с новыми приемами компьютерной обработки и интерпретации данных позволяют во многих случаях обнаруживать и всесторонне изучать различные следы деятельности древнего человека с большой скоростью и без каких-либо любых разрушений. Поэтому можно сказать, что геофизические методы служат для неразрушающей идентификации погребенных археологических объектов. Использование протонного магнитометра в начале 1950-х гг. обычно считают первым применением магниторазведки в археологии. Этот метод, пожалуй, является однимиз самых эффективных и универсальных среди других геофизических методов, применяемых в археологии, потому что многие из археологических объектов имеют отличительные индивидуальные магнитные свойства, которые позволяют выявлять их на поверхностиучастка по специфическим магнитными аномалиями.

Магнитное поле Земли существует вокруг нас. Мы не видим и не чувствуем его, но мы можем измерять его с помощью специальных инструментов, которые называются магнитометрами. Земное магнитное поле можно в первом приближении представить полем намагниченного стержня, находящегося в центре Земли, ориентированного положительным полюсом на Северный полюс и отклоненного на 10° от оси вращения Земли. Магнитные силовые линии поля Земли направлены вертикально на полюсах и горизонтально в экваториальных областях, в других областях Земного шара они занимают промежуточное положение. Величина магнитного поля на полюсах равняется примерно 70000 нТл, в районе экватора - около 35000 нТл. На всей остальной территории параметры глобального магнитного поля находятся между этими значениями.

Принцип магниторазведки для поиска погребенных исторических памятников заключается в измерении естественного магнитного поля Земли с очень маленьким шагом и при минимальной высоте расположения датчика. При таких условиях съемки начинает работать необыкновенно чувствительный механизм, а именно, сказывается присутствие в погребенных объектах различного количества магнитных окислов железа. Железо является прекрасным и наиболее чутким индикатором практически любого вида человеческой деятельности.

Если бы Земля состояла из однородного материала, магнитные силовые линии были бы равномерно распределены между полюсами, и в пределах небольшой области они были бы параллельны. Однако, поскольку под земной поверхностью могут находиться объекты, имеющие отличные от окружающей среды магнитные свойства, силовые линии земного магнитного поля искажаются. Локальные возмущения глобального магнитного называют магнитными аномалиями.

Аномалии магнитного поля Земли вызываются индуцированной или остаточной намагниченностью. Индуцированная намагниченность означает, что объект в магнитном поле Земли становится намагниченным из-за воздействия на него Земного магнитного поля.

Остаточная намагниченность – это намагниченность, которая существует в объекте даже при отсутствии внешнего магнитного поля. Для археомагнитной датировки важно знать кривую вековых вариаций наклонения и склонения Земного

магнитного поля. Такая кривая построена для Великобритании, Италии, Болгарии, Балкан, России, Юго-Западной и Северной Америки, Арканзаса, Украины. Таким образом, на археологическом памятнике обычно наблюдается достаточную сложная картина магнитного поля, состоящая из сильных и слабых отрицательных и положительных магнитных аномалий от различных археологических структур. Используя чувствительные инструменты, магнитное поле Земли может быть измерено с большой точностью, до десятых или сотых долей нТл. В северной Европе Земное магнитное поле равно приблизительно 48000 ÷ 50000 нТл. Рвы, ямы, колодцы обычно создают локальные магнитные аномалии в диапазоне 1 - 20 нТл. Более редкие, обожженные структуры – $10 ÷ 1000$ нТл. Еще более редкие железные археологические предметы, а также шлаки от выплавки железа создают аномалии величинами от 20 до 2000 нТл.

В настоящее время для археологической разведки применяются преимущественно квантовые магнитометры, основанные на физических явлениях ядерного магнитного резонанса (протонные магнитометры) или оптической ориентации атомных магнитных моментов (магнитометры с оптической накачкой). В обоих классах квантовых магнитометров измерение внешнего магнитного поля производится по частоте квантовых переходов между зеемановскими подуровнями спиновой системы, что может быть выполнено средствами современной радиоэлектроники с высокой точностью. Именно этим обстоятельством и объясняется бурное развитие квантовой магнитометрии в различных областях исследований, в том числе в археологии.

Особенностью квантовых магнитометров в магнитном поле Земли в связи с малой величиной этого поля ($\sim 0{,}5\cdot10^{-4}$ Тл) является необходимость добавочной поляризации спиновой системы для получения достаточной амплитуды сигнала резонансной частоты. Простейшим типом поляризации в протонных магнитометрах служит статическая поляризация сравнительно сильным постоянным магнитным полем.

Метод магниторазведки, также как и другие геофизические методы, дают лишь косвенную информацию о погребенных археологических объектах, геофизик может интерпретировать данные лишь в терминах различных аномалий. О конкретных источниках аномалий можно лишь делать предположения, но только раскопки могут выявить характер самого аномалеобразующего объекта. Все геофизические методы подвержены шумам.

Шум – это ни что иное, как ложные сигналы при проведении геофизических измерений. Эти ложные сигналы могут быть вызваны современными строениями (здания, заборы, линии электропередач, мелкие железные объекты на поверхности участка, трубопроводы) или природными явлениями (магнитная материнская порода, солнечные бури, молнии).

Цель работы

Ознакомление с промышленными геомагнитометрами и методами полевых измерений.

Постановка задачи

Экспериментальное сравнение эксплуатационных характеристик разных типов магнитометров: чувствительность, быстродействие при работе в движении. влияние естественных вариаций земного поля, помехоустойчивость от элетрических сетей, способность функционирования в сильно неоднородном поле. Критическая оценка типов магнитометров для проведения измерений в различных условиях. Приобретение навыков работы управления работой магнитометров и съема информации. Ознакомление со стадийной методикой полевых измерений.

Порядок выполнения работы

1. Обоснованное сравнение достоинств двух типов магнитометров.
2. Обоснованное сравнение недостатков двух типов магнитометров.
3. Выбор типа магнитометра для указанных преподавателем объектов и задач полевых измерений
4. Стадийная методика полевых измерений

Лабораторная работа №4
Практикум по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР)

Задание 1. Определение амплитуды модуляции

Цель работы

В процессе выполнения работы участник конференции должен овладеть навыками работы на спектрометре ЭПР и методами измерения и калибровки амплитуды модуляции, соответствующей конкретным параметрам спектрометра.

Постановка задачи

Из теории ЭПР известно, что ширина и форма индивидуальных линий в спектрах несет важную информацию о характере и механизмах взаимодействия (диполь-дипольное, обменное и др.) парамагнитных центров как между собой, так и с ионами ближайшего окружения (решеткой). Кроме этого, форма линии и, как следствие, ее ширина являются источником информации о дисперсности энергетических состояний парамагнитных центров в матрице вещества, связанной с различными структурными нарушениями вблизи локализации центра. Естественно, что для проведения подобных исследований необходимо записывать спектры ЭПР таким образом, чтобы линии были лишены каких либо искажений, и в первую очередь, искажений вызванных условиями эксперимента. К основным источникам искажения формы линии при экспериментах следует отнести скорость прохождения через резонансные условия и амплитуду высокочастотной модуляции при дифференциальной записи спектра. Для неискаженного воспроизведения линий в спектре необходимо выполнение следующих требований при записи спектра:

1. Мощность микроволнового излучения должна быть по возможности минимальной, чтобы не наступало насыщение сигнала ЭПР;
2. Скорость развертки dB/dt должна выбираться таким образом, чтобы dB/dt << y(δB1/2)2 или dB/dtr << δB1/2
3. Амплитуда модуляции дифференциальной развертки должна удовлетворять условию B << δB1/2

Первый источник нарушений исключить достаточно просто. Выполнить условие 2 так же достаточно просто по принципу, чем медленнее записывается спектр, тем лучше. После выяснения истинной ширины линии можно внести коррективы в скорость записи спектра. Выполнить условие 3 значительно труднее, как минимум по двум причинам. Первая - перед исследованием спектров ЭПР образца ширина линий в его спектре, как правило, точно не известна, тем более если она зависит от условий при которых ведется запись (например, от температуры). Вторая - даже если спектрометр имеет калиброванные делители, они периодически требуют проверки и настройки.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомление с устройством ЭПР-спектрометра, на котором проводится работа и собеседование с оператором о его устройстве. Включить спектрометр и произвести его настройку на рабочие условия.
2. Освоение методики проведения калибровки амплитуды развертки магнитного поля
3. Предварительное знакомство с характеристиками спектра контрольной пробы и выбор эталонного образца.

4. Проведение градуировки блока амплитуды модуляции одного из спектрометров ЭПР, определение ширины линий или расщепления между ними в спектре конкретной пробы.

Задание 2. Калибровка амплитуды развертки магнитного поля спектрометра

Цель работы

В процессе выполнения данной работы участнику конференции предлагается получить навыки работы на спектрометрах ЭПР, а также измерения ширины и расщепления линий в спектрах ЭПР.

Постановка задачи

Одной из важнейших задач при исследовании спектров ЭПР является измерение ширин линий в спектре и расстояния между ними. Данная задача решается просто при наличии в комплекте спектрометра специального блока для точного измерения магнитной индукции в зазоре магнита. Работа таких измерителей основана на измерении ЯМР сигнала от специальной эталонной пробы. Датчики, где находится такая проба имеют значительные линейные размеры и не всегда могут быть расположены в непосредственной близости от рабочего резонатора. Кроме того, в настоящее время для различных утилитарных целей производятся малогабаритные спектрометры ЭПР (массой 20 - 30 кг), в которых зеркала магнитных полюсов одновременно являются стенками резонатора. В таких резонаторах вообще нет возможности разместить датчик измерителя магнитной индукции. Для решения данной проблемы применяется относительная калибровка развертки магнитного поля спектрометра по стандартному образцу, спектр ЭПР которого состоит из нескольких линий (желательно узких) расстояние между которыми хорошо известно и слабо варьирует во времени или способа приготовления.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомление с устройством ЭПР-спектрометра, на котором проводится работа и собеседование с оператором о его устройстве. Включить спектрометр и произвести его настройку на рабочие условия.
2. Освоение методики проведения калибровки амплитуды развертки магнитного поля
3. Предварительное знакомство с характеристиками спектра контрольной пробы и выбор эталонного образца для проведения измерений.
4. Проведение градуировки блока развертки магнитного поля одного из спектрометров ЭПР, определение ширины линий или расщепления между ними в спектре конкретной пробы.

Задание 3. Определение параметров спектра ЭПР с помощью стандартного образца

Цель работы

Дать представление слушателю о технике проведения эксперимента в условиях отсутствия прямых методов измерения величины магнитной индукции и частоты СВЧ - колебаний на спектрометре ЭПР. Привить навыки оценки погрешностей проведенных измерений.

Постановка задачи

Основной задачей измерения спектров электронного парамагнитного резонанса является определение основных параметров спектра и, в первую очередь, величины g-фактора. Как следует из основного уравнения магнитного резонанса

$$hv = g\beta B,$$

основным условием такого измерения является независимое определение величины магнитной индукции B, при которой наблюдается сигнал, и частоты электромагнитного излучения v.

В стационарных спектрометрах подобные измерения осуществляются достаточно просто при наличии в комплекте спектрометра специальных блоков для точного измерения частоты СВЧ - колебаний и величины магнитной индукции в зазоре магнита, при которых наступают резонансные условия. Совсем по другому обстоят дела, когда научные исследования необходимо провести на малогабаритных спектрометрах (масса 20 - 30 кг), предназначенных для решения каких либо прикладных задач.

Измерения магнитной индукции и частоты на приборах такого класса не предусмотрены либо в силу их конструктивных особенностей, либо по финансовым соображениям, потому что введение измерительных блоков приводит к значительному увеличению их стоимости. Тем не менее, при необходимости проведения изыскательских работ по идентификации парамагнитных центров, имеются возможности точного определения значений g-фактора по абсолютным значениям магнитной индукции и энергии кванта hv.

Анализ основного уравнения показывает, что для получения значений, характеризующих наступление резонансных условий в исследуемой пробе, необходимо и достаточно одновременно с исследуемой пробой произвести измерение двух эталонных образцов с различными значениями g-фактора. Использование подобной методики значительно понижает финансовые затраты научных подразделений на проведение наукоемких исследований.

Очевидно, что применение подобной методики при проведении научных исследований экспериментатору необходимо иметь в арсенале большой набор эталонных образцов с широким диапазоном значений величины g-фактора. Следует отметить, что наличие сверхтонкой структуры у одного из стандартных образцов значительно повышает точность проводимых измерений. Кроме того, результаты таких измерений должны сопровождаться тщательным анализом источников погрешностей, определяющих их научную достоверность параметров спектров ЭПР.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с устройством ЭПР-спектрометра, на котором проводится работа. Затем необходимо включить спектрометр, произвести его настройку на рабочие условия и дать ему прогреться.
2. Освоить методику проведения измерений параметров спектра при неизвестной амплитуде развертки магнитного поля.
3. Для правильного выбора эталонных образцов провести предварительное знакомство с характеристиками спектра ЭПР контрольной пробы и затем выбрать методику измерения спектра и эталонные образцы.
4. Выбрать метод калибровки параметров. Если калибровка проводится по внешнему образцу, то подобрать наиболее походящий стандарт и поместить его в специальное гнездо в объемном резонаторе. Если же измерение проводится с внутренним стандартом, то необходимо подобрать компоненты

с известными параметрами спектра ЭПР, приготовить эталонную смесь (собственный стандарт) и поместить ее в ампулу с исследуемой пробой.

5. Провести измерение спектра электронного парамагнитного резонанса и рассчитать необходимые параметры парамагнитного центра.

Стихи о Школе

2004

Песня о «снежинке»

Нас здесь собрал магнитный резонанс
Столь знаменитый в мире приложеньями.
Хотим мы в Школе получить аванс,
Чтоб жить в науке звездными мгновеньями!

Но изучая круто вещество,
Жонглируя моментами и спинами,
Мы помним: нашей жизни существо
В том, что живем в сердцах с любимым именем!

Хотим узнать природы красоту
Как в микро-, так и в макро-воплощении.
Давайте на «Заснеженном» плоту
Поедем вместе в нужном направлении!

Карелия пусть будет маяком
Для наших встреч научных и так далее.
И если кто-то с чем-то не знаком,
Мы приглашаем в Школу на свидание!
И если кто-то с кем-то не знаком,
Мы приглашаем в Школу на свидание!

Узнать, коллега, есть счастливый шанс
В Земном магнитном поле Резонанс!!!

2005

* * *

Сосны и березы –
Всех покрыл их иней.
Ну, а мы здесь в Школе,
Что зовется зимней!

Резонанс магнитный
Очень интересен.
Резонанс усилим
Исполненьем песен!

Тили – трали – вали!
Песни распеваем!
Но не только песни
Слушаем, читаем!

Трудимся на лекциях,
В тренажерном зале:
Мы не только умными –
Здоровее станем!

Лекторы азартны,
«Школьники» внимательны,
А доклады юных
Очень занимательны!

Пролетит неделя,
Все освоим просто
И в науке станем
Мы побольше ростом!

И набравшись знаний,
Будем ждать «улова»,
Ну, а через годик
Ждать «Снежинку» снова!

2006

Разговор о Школе

Две подружки вечерком
Развлекалися… чайком.

И, напившись до отвала,
Вера Машеньке сказала:

«Я слыхала, что мы вскоре
Будем все учиться в Школе.

Впрочем, в Школе не простой -
Супер-сверх-передовой!

И тогда в какой-то мере
Будем знать о ЯМРе!

Тут сказала Маша Вере:
«Поясни-ка на примере,

*Кто такой сей ЯМР?
Голодранец или сэр?»*

«Да, какая же ты дура:
Размышляешь словно кура!

ЯМР – не человек!
Заруби себе навек!

ЯМР, знай, – РЕЗОНАНС!
Изучить его есть шанс

В знаменитой нынче Школе.
Объяснять тебе доколе,

Что учиться всем не грех.
Даже твердым, как орех!»

*«Ну, пока мы не устали,
Расскажи-ка про детали».*

«Для начала Чижик Вова
ЯМР раскроет снова.

Скажет: «Коль ядро одно,
Резонанса не дано!»

Одинокому ядру
Резонанс не по нутру.

Если ж ядра все до кучи,
Ситуация покруче,

И у ядер будет шанс
Испытать свой резонанс!»

*«Ну, а что про электроны?
Резонируют ли о́ны?»*

«Да! Еще один пример –
Называют ЭПР!

И еще одно явленье
Вызывает удивленье.

Снова нам дано ядро,
Но не круглое оно!

У него есть и диполь,
И, Веруня, квадруполь!»

*«Все! Конец! Я вся в отключке!
Прекрати ты эти штучки!*

*Я теряю смысла нить –
Можешь проще объяснить?!*

*Может в жизни что похоже?
Да, не строй ты умны рожи!*

Расскажи (не при народе)
Есть ли в жизни что-то вроде?»

«Вера! Вот беда с тобой!
Где же взять пример живой?

Впрочем,… есть примеры… точно!
Вспомнила я, как нарочно:

Вот мы дружим обе с Пашей,
И еще, к примеру, с Сашей.

Говорят тогда про нас:
Квадрупольный резонанс!

Впрочем, хватит о науке!
Вижу я совсем ты в скуке.

Может, чаю повторим?
Или скучно пить одним?

Собирайся в Школу срочно,
Там освоим (это точно!)

Как обычно море знаний,
Пообщаемся «без званий»!

Не поймать чтоб стресс некстати,
В понедельник «Welcome party».

За слова я отвечаю –
Выпьем там не только чаю!

И, улучшив настроенье,
Мы возьмемся за ученье

В Школе, что стоит в лесу.
Там Карелии красу

Оценить мы сможем вместе.
Ну, увидишь все на месте!!!»

Сарнацкий В. М.
Зимняя школа WSNMR-2006

В декабре на «Зимнюю школу»
Чижик всех нас созывал,
Вечерухин как приманку
Снег и лыжи обещал.

Но Господь, ведь он же выше,
Поливает нас дождем,
Каждый день с утра под крышей
Мы на лекции идем.

ЯМРа здесь все доки,
Собрались из разных стран,
Михель с нами, Айхофф тоже,
Чижик нам как капитан.

Мы неделю обсуждали
Сколько будет пятью пять,
Как работает томограф
Все пытались мы понять.

Много музыки и света
Пронеслось за эти дни:
Наших спонсоров за это
От души благодарим.

Вот закончился наш форум,
Соберемся на банкет,
Наконец-то полный кворум,
Даже мест свободных нет.

И надеемся, что скоро
Наш вояж мы повторим,
Так споем же вместе хором:
Мы вернемся, черт возьми!

Неизвестные авторы

* * *

Может, правда, курица – не птица:
Химик с физиком не может примириться.
Ну а в школе ядерно-магнитной
Все же стоит нам объединиться.

Школа учит до известного предела,
Но ведь надо же чему-то научиться.
Если выпало вам ЯМР-щиком родиться,
Лучше к Чижику, чем за границу!

Лучше здесь, в Карелии далекой,
Спорить, думать, вместе веселиться.
Может, в час открытья отдаленный
Спин у нас в мозгу зашевелится.

Здесь, в стране семиозерья мы гуляем,
Песни темной ночью распеваем.
Всем в магнитный резонанс влюбленным
Счастья, радости и долгих лет желаем!

* * *

Мы рождены, чтоб сказку сделать былью,
Хотим науки покусать гранит.
Пусть Школа даст нам вскинуть мысли-крылья,
Ведь «Нобеле́й» вершина нас мани́т!

* * *

Оргкомитет, «Магометом» нареченный!
Спасибо Вам от всей души сказать хотим:
Пример для нас Ваш коллектив сплоченный –
Мы с ним к вершинам резонанса полетим!

2007

* * *

Крутится, вертится шар голубой,
Вновь космонавты летят над Землей!
Долго они еще будут летать
И вспоминать нашу физику-мать…

Крутится, вертится шар голубой,
Снова зима, вновь мы в Школе с тобой!
Нам суждено резонанс изучать,
Ветру – у озера сосны качать!

Крутится, вертится шар голубой,
Каждый наш лектор, конечно, крутой!
Каждый имеет особую стать,
Каждый поможет нюансы познать!

Крутится, вертится шар голубой,
«Школьник», давай, напрягись головой!
Знаем, способен освоить–узнать
Формул несчетных ты грозную рать!

Крутится, вертится шар голубой,
Школа за Школой идет чередой!
В будущей Школе ты сможешь узнать,
Как в резонансе успех постигать!

2008

*** * ***

Как хорошо! Мы снова вместе!
Никто не упрекнет нас в лести:

Оргкомитет совсем не плох!
Зима не застает его врасплох,

И даже «ядерно-магнитный лох»
Смог сделать важных знаний вдох!

Мы школе рады как невесте –
Пусть соберет на прежнем месте

Оргкомитет в Карелии опять!
Мы будем это очень ждать!

2010

* * *

Чижик-Spinus, где ты был?
– «Я сигнал за хвост ловил!
Сделал я ему “Фурье” –
Закружилось в голове!»

Цели «Spinus»’а просты:
Дать научные мосты!
Пусть у вас здесь будет шанс
Пообщаться «в резонанс»!

В Школе здесь научат всех
Сочетать с наукой смех,
Дискотеки с Э-Пе-эР,
Я-Ка-эР и Я-эМ-эР!

В Школе много новых лиц,
Будем превращать их в птиц:
Вдруг хотя б одной из ста
Дастся «Нобель-высота»!

* * *

Spinus, Spinus, where you were?
Did you dive in the Resonance world?
– “Yes! I dived with my great joy –
Resonance is a pleasant toy!”

“Spinus” school invited you
To look for a knowledge clue.
We will show the signal birth
In the field of our Earth!

If you wish to have success,
At the School achieve progress!
We will teach you all to fly
In the scientific sky!

We desire you to get
Many victories-побед!
It will be a good surprise
If you catch the Nobel prize!

2011

* * *

Мы приехали в прекрасные края,
Где волшебная царит Ка-ре-ли-я!

* * *

С наступлением зимы
Нет здесь птичьей кутерьмы:
Улетели птицы к югу,
Только “Spinus” терпит вьюгу!

Собрались друзья не зря
Здесь в начале декабря!
Холода, конечно, – минус,
Но тепло нам дарит “Spinus”:

Будет здесь под настроенье
РЕЗОНАНС
(и в жизни, и в учении)!!!

2012

*** * ***

На недельку со второго
Еду я не в Комарово
Поглядеть отвыкшим глазом
на карельскую сосну!

В Школе “Spinus” будет сразу
И здоровие, и разум:
Получу от лекций пользу,
даже если я засну!

На недельку со второго
Едем мы на “Spinus” снова
Смаковать увядшим мозгом
наш любимый Резонанс!

Мы на Школе будем разом
С маяком и с «медным тазом»,
Чтоб в дискуссии научной
был у нас какой-то шанс!

Алфавитный указатель

Haase J., 159
Lee Min Kai, 159
Michel D., 159
Misra S. K., 27
Tien, Cheng, 159
Авилова И. А., 55
Александрийский В. В., 59
Андроненко С. И., 27
Асатрян Г. Р., 149
Балабаев Н. К., 155
Баранов А. А., 118
Барзилович П. Ю., 114
Бояровски С., 91
Бруй Е. В., 85
Бузько В. Ю., 144
Васильев Н. С., 120, 140
Васильев С. Г., 55
Вовк М. А., 123
Волкова Л. Д., 55
Воронкова В. К., 137
Выводцева А. В., 57
Гамов Г. А., 59
Голубев Н. С., 40
Готлиб Ю. Я., 155
Губский И. Л., 62
Гуо Дж., 40
Денисов Г. С., 40, 94, 166
Дергачев К. Г., 126
Джамбулатов Р. Г., 66
Донец А. В., 66, 80, 96, 123
Дроздов А. В., 30
Душина С. В., 59
Дюсембаева Г. Т., 168
Ермак С. В., 118
Житейцев Е. Р., 132
Зайнуллин Р. Р., 69, 105, 132
Зимина С. В., 129
Иевлев А. В., 33
Ильина О. Г., 135
Ирисова И. А., 71
Исляйкин М. К., 171
Июдин В. С., 137
Калабин Г. А., 140
Камышанская И. Г., 34, 102, 111
Кандрашкин Ю. Е., 137
Карлина Н. А., 142
Кашаев Д. В., 120, 144
Каюкова Л. А., 168
Кёппе Б., 40, 94
Клименков Б. Д., 88
Кобец М. И., 126
Комолкин А. В., 36
Конов А. Б., 146
Крамущенко Д. Д., 149
Култаева А. Ю., 74
Кумзеров Ю. А., 159
Куприянов П. А., 76
Курников С. Е., 80
Левантовский А. А., 83
Легостаев Д. О., 88
Лимбах Х.-Х., 40
Лошицкий А. А., 152
Лукашев П. В., 85
Мазо М. А., 155
Маркелов Д. А., 155
Марченко Я. Ю., 88
Матвеев В. В., 85
Михалицина Е. А., 137
Наумова А. Н., 88
Немнюгин С. А., 91
Паршина В. Л., 156
Пахнин С. А., 182
Пичугина Е. С., 158
Подорожкин Д. Ю., 159
Пралиев К. Д., 168
Пылаева С. А., 40, 94, 166
Рабдано С. О., 96
Раев Д. Л., 160
Римарева Л. В., 55
Родионов А. А., 71
Рожникова Н. Я., 102
Рубан О. В., 91
Рябчун Ф. Н., 100
Салихов К. М., 146
Сарнацкий В. М., 207
Семенов В. В., 118
Семенов В. Г., 37
Симещенко П. И., 102

Синицин А. М., 69, 105, 132
Смирнов С. Н., 40, 166
Смолин Р. В., 118
Соснов Д. Е., 91
Сухаржевский С. М., 38, 74, 152
Сухно И. В., 144
Таюрский Д. А., 71
Толпыгин И. Е., 163
Толстой П. М., 40, 94, 166
Трачевский В. В., 129
Трухина О. Н., 171
Тулуб А. В., 43
Тупикина Е. Ю., 40, 166
Тюнянина Ю. Н., 34
Тюрин В. С., 137
Тютюкин К. В., 142, 178, 182
Узакова А. Б., 168
Уланов В. А., 69, 105, 132
Успенская Ю. А., 149
Филатов М. С., 171
Фролов В. В., 44, 100, 135, 178
Харабуга Н. Д., 107
Харьков Б. Б., 47
Хацько Е. Н., 126
Хвастовский В. М., 111
Чарная Е. В., 159
Черемисин В. М., 34, 111
Черненко Ю. С., 88
Чернявская Т. М., 102
Черняк А. В., 114
Чижик В. И., 49, 76, 123
Чикин А. И., 114
Чудин А. В., 50
Шарнин В. А., 59
Шеляпина М. Г., 51, 57
Шендерович И. Г., 40
Шишмакова Е. В., 174
Шлапаков М. М., 140
Шубин С. А., 178
Щур М. Г., 182
Юсупов Р. В., 71

Для заметок

Материалы конференции

«Магнитный резонанс и его приложения»

Санкт-Петербургский государственный университет
3–8 декабря 2012 года

Отпечатано копировально-множительным участком отдела обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ
Приказ № 571/1 от 14.05.03
Подписано в печать 26.11.12 с оригинал-макета заказчика.
Ф-т 30х42/4, Усл. печ. л. 13,7. Тираж 130 экз., Заказ № ___
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 929-43-00