МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Санкт-Петербургский государственный университет
Кафедра квантовых магнитных явлений

4-я Зимняя молодежная школа-конференция

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

Материалы конференции

3 – 7 декабря 2007 года
Санкт-Петербург, Россия

Оргкомитет благодарит за финансовую поддержку

Российский фонд фундаментальных исследований
http://www.rfbr.ru

Санкт-Петербургский государственный университет,
Министерство образования и науки РФ
http://www.spbu.ru

Проект СПбГУ «Инновационная образовательная среда в классическом университете» в рамках национального проекта «Образование»

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

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Научный руководитель школы-конференции профессор, доктор физико-математических наук, заслуженный деятель науки РФ	Владимир Иванович Чижик
Члены программного комитета	профессор С.Ю. Вербин, СПбГУ
	профессор Д. Михель, Лейпцигский университет

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель	Вечерухин Н.М.
Заместитель председателя	Тютюкин К.В.
Члены оргкомитета	Шеляпина М.Г. Сухаржевский С.М. Донец А.В. Воронцова А.А. Попова М.В.
Верстка материалов конференции	Левантовский А.А.

АДРЕС ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 3,
Кафедра квантовых магнитных явлений
Физического факультета СПбГУ

Тел.	(812) 428-44-79, (812) 428-75-59
Факс	(812) 428-72-40
E-mail	wsnmr@esr.phys.spbu.ru
URL	http://nmr.phys.spbu.ru/WSNMR-2007

4-ая Зимняя молодежная школа-конференция

• "МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ" •

Содержание

ПРОГРАММА ШКОЛЫ 11

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ 17

ЛЕКЦИИ 19

Андреев Н.К.
Импульсные последовательности для измерения скорости потока и анализа состава гетерогенных жидкостей 21

Вербин С.Ю.
Оптическая ориентация в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах 22

Вечерухин Н.М.
ЯМР в земном поле 23

Грунин Л.Ю.
ЯМР низкого разрешения в полисахаридах 24

Касперович В.С.
Ядерный квадрупольный резонанс и его приложения 28

Комолкин А.В.
Компьютерное моделирование и радиоспектроскопия 29

Левантовский А.А.
Новое применение метода нелинейной аппроксимации для обработки спектров 30

Матвеев В.В.
ЯМР в наноструктурах ферромагнитных металлов и в новых магнитных материалах, перспективных для спинтроники 33

D. Michel
Cross-Polarization NMR in Solids 36

Неронов Ю.И.
Мини ЯМР томограф и некоторые возможности диагностики состояния живых тканей 37

Павлова М.С.
Кластерные квантово-химические расчеты констант квадрупольной связи дейтронов 41

Селиванов С.И.
Импульсные последовательности в спектроскопии ЯМР (основы и применение) 43

Сухаржевский С.М.
Этот Прекрасный Резонанс (сущность явления и его приложения в естествознании).....45

Фролов В.В.
Физические основы ЯМР-томографии 47

Чернышев Ю.С.
Применение импульсного ЯКР в обнаружении взрывчатых и наркотических веществ (обзор) 49

Чижик В.И.
С чего начинается ЯМР и его приложения? 50

Шеляпина М.Г.
Неэмпирические методы расчета параметров ЯМР в твердых телах 51

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....53

Баталов П.Б., Вечерухин Н.М.
Исследование спектров ЯМР в движущейся жидкости, полученных с применением датчика ЯМР-кольцо 55

Волкова Н.Н., Ерофеев Л.Н.
ЯМР для исследования закономерностей образования и деструкции сетчатых полимеров 58

Зиятдинова А.Б., Амиров Р.Р., Стойков И.И., Антипин И.С., Жуков А.Ю.
Перспективы использования комплексов гадолиния(III) с производными п-трет-бутилтиакаликс[4]арена в магнитно-резонансной томографии.....61

Иванова О.С., Иванцов Р.Д.
Наночастицы феррита в матрице боратного стекла.....64

Иевлев А.В., Чернышев Ю.С.
Молекулярная динамика в системе ацетонитрил - хлористый литий – пористрая матрица 66

Неверов В.
Визуализация молекул в компьютерном моделировании 67

Никольская Е.А., Грунин Л.Ю., Карасев Д.В., Грунин Ю.Б.
Продольная ЯМР-релаксация в целлюлозе 69

Паршина В.Л.
Использование серий прямоугольных радиочастотных импульсов для выделения слоя в ЯМР томографии 72

Пасуманский А.Е., Баранов В.С.
Разделение сдвигов линий, связанных с обменным и сверхтонким взаимодействиями, в спекртах ЭПР 74

Пичкалева О.Л., Комолкин А.В.
Новый подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики 76

Сухаржевский С.М., Богданов Р.В., Пидченко И.Н., Парников Н.Г.
Радиохимический и ЭПР-анализ наноструктур природных титано-тантало-ниобатов 79

Толмачев Д.О., Романов Н.Г., Баранов П.Г.
Регистрация магнитного резонанса по туннельному послесвечению в системах с нанокристаллами..... 83

Шкаликов Н.В., Скирда В.Д.
Нефтяные асфальтены с точки зрения ЯМР релаксации 86

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ 89

Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л.
Анализ концентрационных и температурных зависимостей спектров ФМР наночастиц магнетита в диамагнитной матрице 91

Валитов М.И., Холин К.В., Кадиров М.К., Будникова Ю.Г.
Парамагнитный мониторинг электрохимических реакций..... 95

Вашурин А.С., Лебедева Н.Ш.
Применение метода ^{1}H ЯМР при исследовании самоорганизации цинк(II)тетра-4-алкоксибензоилоксифталоцианина 98

Вечерухин Н.М., Мельников А.В., Пирушкин В.И.
Проявление устойчивости и неустойчивости течения Куэтта-Тейлора в ЯМР 100

Винокуров А.А., Сухаржевский С.М.
Компьютерное моделирование нестехиометрических кристаллов со структурой флюорита 102

Горбатенко Е.В., Смирнова О.В., Шестакова А.К., Чертков В.А.
Синтез и ЯМР спектры индола-^{15}N и хинолина-^{15}N..... 103

Губарев Ю.А., Лебедева Н.Ш., Андреев В.П., Нижник Я.П.
Исследование методом ЯМР молекулярных комплексов цинк(II)тетрафенилпорфирина с гетероциклическими N-оксидами 106

Гумерова А.В., Моисеев В.Н., Скирда В.Д.
Возможности диагностики онкологических заболеваний по исследованию компонент крови методом ядерного магнитного резонанса 109

Демишева И.В., Лившиц В.А.
Исследование методом ЭПР комплексов включения спин-меченых производных андростана и холестана с циклодекстринами 112

Донец А.В., Чижик В.И.
Температурные эффекты изменения микроструктуры ионных растворов, содержащих органические компоненты 115

Дьякова О.Г., Сугоняко Н.Ю., Фокин В.А.
Практическое применение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для оценки острого нарушения мозгового кровообращения (ОНМК) по ишемическому типу 117

Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Дьяченко С.В., Филимоненко Н.М.
Измерение намагниченности и константы эффективного поля магнитной суспензии методом ЯМР 120

Жукова Н.М., Яковенко О.
^{1}H ЯМР в природных кристаллах родонита 123

Козырев А.Н.
^{27}Al ЯМР в природных кристаллах берилла 126

Королев А.
Разработка систем сбора данных для мобильного стационарного ЯКР-спектрометра 129

Кузнецова М.С.
Спиновая динамика электронов в квантовых ямах GaAs/AlGaAs 132

Кульминская Н.В., Касперович В.С.
Определение тензора ГЭП в природных кристаллах топаза 135

Марченко Я.Ю., Николаев Б.П., Окользин А.В.*, Толпаров Ю.Н., Труфанов Г.Е., Фокин В.А., Черненко Ю.С.*
Возможности H^{1} магнитно-резонансной спектроскопии при характеристике опухолей головного мозга 137

Мунавиров Б.В., Ишмухаметова В.М., Филиппов А.В.
Изучение взаимодействия полиакриловой кислоты с модельными липидными бислоями методами ЯМР спектроскопии 139

Мытинский Л.В.
Автоматическое разделение линий в спектрах ЯМР с помощью вейвлет преобразования 140

Парфенова Л.В., Берестова Т.В., Вильданова Р.Ф., Габдрахманов В.З., Печаткина С.В.
Исследование структуры хиральных π–комплексов Zr методами ЯМР-спектроскопии 143

Парфенова Л.В., Вильданова Р.Ф., Берестова Т.В., Габдрахманов В.З., Печаткина С.В.
Изучение структуры новых Zr,Al-гидрометаллирующих реагентов на основе $(CpMe)_2ZrH_2$ и AlR_3 (R=Et, Me, Bu^i) методом ЯМР ^1H и ^{13}C..... 144

Платова Т.А., Дуглав А.В., Мухамедшин И.Р.
Исследование слоистых кобальтатов Na_xCoO_2 ($x\approx0.7$) методом ЯКР ^{59}Co 146

Рубан О.В., Мершиев И.Г.
Адаптивная обработка ЯМР-сигналов с применением вейвлет-преобразования 148

Саллум М.И., Грунский О.С.
Использование методов ЭПР и ЯМР для исследования дефектности кристаллов ниобата лития различного состава 152

Сирецкий М.Ю.
Оптимизация геометрии кластеров магния 155

Слободюк А.Б., Кавун В.Я., Улихин А.С., Уваров Н.Ф.
ЯМР композиционных твердых электролитов на основе перхлората лития 158

Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Коварский А.Л.
Метод парамагнитного индикатора: перспективы исследования магнитных дисперсий 161

Харченко К.А.
Моделирование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов в сплавах Ti-V 163

Харьков Б.Б.
Исследование подвижности водорода в сплавах Ti-V-Cr методом ^1H ЯМР 166

Холин К.В., Валитов М.И., Кадиров М.К., Будникова Ю.Г.
Парамагнитный мониторинг электрохимических превращений некоторых свободных радикалов и комплексов никеля 169

Чертков А.В., Покровский О.И., Шестакова А.К., Чертков В.А.
Конформации тетрагидрофурана и тетрагидротиофена. Спектры ЯМР H^1 и C^{13} и *ab'initio* расчеты 172

Чудин А.В., Смекалова Т.Н., O. Voss
Магнитная разведка в археологии 176

Шубин С.А.
Расчет магнитного поля градиентной катушки 179

Десятникова И.Ю., Филиппов А.В.
Исследование взаимодействия полилизина с липидами в ламеллярной и кубической фазах по данным самодиффузии 181

СТИХИ О ШКОЛЕ 183

2004 185

2005 186

2006 187

ФОТОГРАФИИ ШКОЛЫ 195

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 197

Программа Школы

	2.XII	3.XII	4.XII	5.XII	6.XII	7.XII
	Воскресенье	**Понедельник**	**Вторник**	**Среда**	**Четверг**	**Пятница**
		1	**2**	**3**	**4**	**5**
9.00 - 9.30		**ЗАВТРАК**				
9.40 - 9.45		ОТКРЫТИЕ	Андреев	БАЗА Вечерухин	Комолкин	
9.45 - 10.30		Чижик				
10.30 - 11.00		Селиванов	Баталов		Неверов	
11.00 - 11.30			Толмачев		Пичкалева	ОТЪЕЗД
11.30 - 11.50		**КОФЕ**			**КОФЕ**	
11.50 - 12.10		Вербин	Иевлев		Грунин	
12.10 - 12.40			Воронцова			
12.40 - 13.10		Michel	Фролов		Никольская	
13.10 - 13.40					Волкова	
13.40 - 14.00		ФОТО	Паршина		Шкаликов	
14.00 - 15.00	**ОБЕД**					
15.00 - 16.00	РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ	Michel	Неронов	Касперович	Матвеев	
16.00 - 16.20		Сухаржевский	Зиятдинова	Шеляпина	Иванова	
16.20 - 16.40			Шеддади		Павлова	
16.40 - 17.00			Антонова	Чернышев		
17.00 - 17.20		Пасуманский	Мутовкина		ЗАКРЫТИЕ	
17.20 - 17.40		**КОФЕ**				
17.40 - 18.20		Левантовский	СТЕНДЫ	СТЕНДЫ	ПРАКТИКА	
18.20 - 18.40		Парников				
18.40 - 19.00		Встреча с Администрацией				
19.00 - 19.30						
19.30 - 20.00	**УЖИН**				БАНКЕТ	
20.30 - …	«ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ВЕЧЕР В КАРЕЛИИ»	СПОРТИВНО-КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ				

Программа Школы

ВОСКРЕСЕНЬЕ 2 декабря 2007

$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$15^{00} – 19^{30}$	РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ
$19^{30} – 20^{00}$	УЖИН
20^{30} – …	«ОЗНАКОМИТЕЛЬНЫЙ ВЕЧЕР В КАРЕЛИИ»

ПОНЕДЕЛЬНИК 3 декабря 2007

$9^{00} – 9^{30}$	ЗАВТРАК
$9^{40} – 9^{45}$	ОТКРЫТИЕ
$9^{45} – 10^{30}$	**В.И. Чижик** «Что такое ЯМР?»
$10^{30} – 11^{30}$	**С.И. Селиванов** «Импульсные последовательности в спектроскопии ЯМР (основы и применение)»
$11^{30} – 11^{50}$	КОФЕ
$11^{50} – 12^{40}$	**С.Ю. Вербин** «Оптическая ориентация в полупроводниках и низкоразмерных полупроводниковых наноструктурах»
$12^{40} – 13^{40}$	**D. Michel** «ЯМР кросс-поляризация в твердых телах. Часть I»
$13^{40} – 14^{00}$	ФОТО УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$15^{00} – 16^{00}$	**D. Michel** «ЯМР кросс-поляризация в твердых телах. Часть II»
$16^{00} – 17^{00}$	**С.М. Сухаржевский** «ЭПР: сущность явления и его применение в естествознании»
$17^{00} – 17^{20}$	**А.Е. Пасуманский** «Разделение вкладов, связанных с обменным и сверхтонким взаимодействиями, в спектрах ЭПР в сильных и слабых магнитных полях»
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} – 18^{20}$	**А.А. Левантовский** «Новое применение метода нелинейной аппроксимации для обработки спектров»
$18^{20} – 18^{40}$	**Н.Г. Парников** «Радиохимический и ЭПР-анализ наноструктур природных титано-тантало-ниобатов»
$18^{40} – 19^{30}$	ВСТРЕЧА С АДМИНИСТРАЦИЕЙ ОК «УНИВЕРСИТЕТСКИЙ»

$19^{30} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{30} – …$	СПОРТИВНО-КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

ВТОРНИК 4 декабря 2007

$9^{00} – 9^{30}$	ЗАВТРАК
$9^{40} – 10^{30}$	**Н.К. Андреев** «Импульсные последовательности для измерения скорости потока и анализа состава гетерогенных жидкостей»
$10^{30} – 11^{00}$	**П.Б. Баталов** «Исследование спектров ЯМР в движущейся жидкости, полученных с применением датчика ЯМР-кольцо»
$11^{00} – 11^{30}$	**Д.О.Толмачев** «Регистрация магнитного резонанса по туннельному послесвечению в системах с нанокристаллами»
$11^{30} – 11^{50}$	КОФЕ
$11^{50} – 12^{10}$	**А.В. Иевлев** «Молекулярная динамика в системе ацетонитрил - хлористый литий - пористая матрица»
$12^{10} – 12^{40}$	**А.А. Воронцова** «Квантово-химический расчет химических сдвигов при изотопном замещении»
$12^{40} – 13^{40}$	**В.В. Фролов** «Физические основы ЯМР томографии»
$13^{40}– 14^{00}$	**В.Л. Паршина** «Использование серий прямоугольных радиочастотных импульсов для выделения слоя в ЯМР томографии»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$15^{00} – 16^{00}$	**Ю.И. Неронов** «Оценки погрешности определения T_1 и T_2 при исследовании живых тканей в низких магнитных полях»
$16^{00} – 16^{20}$	**А.Б. Зиятдинова** «Перспективы использования комплексов гадолиния(iii) с производными п-трет-бутилтиакаликс[4]арена в магнитно-резонансной томографии»
$16^{20} – 16^{40}$	**Е.С. Шеддади** «МР визуализация сердца и крупных сосудов»
$16^{40} – 17^{00}$	**А.М. Антонова** «МР томография позвоночника»
$17^{00} – 17^{20}$	**Н.И. Мутовкина** «МР-ангиография головного мозга»
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} – 19^{30}$	СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ
$19^{30} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{30} – …$	СПОРТИВНО-КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

СРЕДА 5 декабря 2007

$9^{00} – 9^{30}$	ЗАВТРАК
$10^{00} – 14^{00}$	ПОСЕЩЕНИЕ УЧЕБНО-НАУЧНОЙ БАЗЫ СПБГУ
	Н.М. Вечерухин «ЯМР в земном поле»
$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$15^{00} – 16^{00}$	**В.С. Касперович** «Ядерный квадрупольный резонанс и его приложения»
$16^{00} – 16^{40}$	**М.Г. Шеляпина** «Неэмпирические методы расчета параметров ЯМР в твердых телах»
$16^{40} – 17^{20}$	**Ю.С. Чернышев** «Применение импульсного ЯКР для обнаружения взрывчатых и наркотических веществ»
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} –19^{30}$	СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ
$19^{30} – 20^{00}$	УЖИН
$20^{30} – …$	СПОРТИВНО-КУЛЬТУРНЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ

ЧЕТВЕРГ 6 декабря 2007

$9^{00} – 9^{30}$	ЗАВТРАК
$9^{40} – 10^{30}$	**А.В. Комолкин** «Компьютерное моделирование и радиоспектроскопия»
$10^{30} – 11^{00}$	**В.С. Неверов** «Визуализация молекул в компьютерном моделировании»
$11^{00} – 11^{30}$	**О.Л. Пичкалева** «Новый подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики»
$11^{30} – 11^{50}$	КОФЕ
$11^{50} – 12^{40}$	**Л.Ю. Грунин** «ЯМР низкого разрешения в полисахаридах»
$12^{40} – 13^{10}$	**Е.А. Никольская** «Продольная ЯМР-релаксация в целлюлозе»
$13^{10} – 13^{40}$	**Н.Н. Волкова** «ЯМР для исследования закономерностей образования и деструкции сетчатых полимеров»
$13^{40} – 14^{00}$	**Н.В. Шкаликов** «Нефтяные асфальтены с точки зрения ЯМР релаксации»

$14^{00} – 15^{00}$	ОБЕД
$15^{00} – 16^{00}$	**В.В. Матвеев** «ЯМР в наноструктурах ферромагнитных металлов и новых магнитных материалах, перспективных для спинтроники»
$16^{00} – 16^{20}$	**О.С. Иванова** «Наночастицы феррита в матрице боратного стекла»
$16^{20} – 17^{00}$	**М.С. Павлова** «Кластерные квантово-химические расчеты константы квадрупольной связи дейтронов»
$17^{00} – 17^{20}$	ЗАКРЫТИЕ
$17^{20} – 17^{40}$	КОФЕ
$17^{40} – 19^{30}$	ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ
19^{30} – …	БАНКЕТ

ПЯТНИЦА 7 декабря 2007

$9^{00} – 9^{30}$	ЗАВТРАК
11^{00}	ОТЪЕЗД

4-ая Зимняя молодежная школа-конференция

• "МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ" •

Магнитный резонанс и его приложения

Добро пожаловать в Школу!

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

Само определение «школа-конференция» подразумевает, что с одной стороны, организаторы включат в программу лекции, в которых будут отражены основы магнитного резонанса 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.

На протяжении чуть более пятидесяти лет за развитие идей и приложений магнитного резонанса присуждено несколько Нобелевских премий, причем не только по физике, но и по химии, физиологии и медицине.

- В 1952 г. Ф. Блоху и Э.М. Перселлу была вручена нобелевская премия по *физике* за открытие ЯМР.
- В 1964 г. ее удостоились А. Прохоров, Н. Басов и Ч. Таунс за фундаментальную работу в области *квантовой электроники*, которая привела к созданию квантовых генераторов и усилителей.
- В 1991 г. Р. Эрнст был награжден нобелевской премией по *химии* с формулировкой «за вклад в развитие методологии спектроскопии ЯМР высокого разрешения».
- В 2002 г. К. Вютрих «за разработку ядерной магнитно-резонансной спектроскопии для определения трехмерной структуры биологических макромолекул» был удостоен нобелевской премии по *химии*.
- В 2003 г. П. Лотербур и П. Мэнсфилд были награждены нобелевской премией по *физиологии и медицине* за разработку магнито-резонансной томографии.

Обозначив в целом основную цель проводимой Школы-конференции, и, подчеркнув актуальность и масштабность ее тематики, следует сказать несколько слов о том, что такое магнитный резонанс и магнитно-резонансные методы, поскольку, как показал прошлый опыт, некоторые из участников могут и не иметь специальной подготовки в этой области. 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, соответствующего радиочастотному диапазону. Регистрируя это излучение, можно извлечь информацию о локальной структуре молекул, различных твердых тел, о внутренних движениях в жидкостях, твердых телах и т.п.

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 и т.п. Магнитометрические методы на основе магнитного резонанса незаменимы при проведении археологических разведок

Кафедра квантовых магнитных явлений, проводящая Зимнюю школу, образована в 1993 г. под руководством профессора В.И. Чижика, на базе лаборатории, работавшей на кафедре радиофизики СПбГУ по направлению «Квантовая радиофизика».

Основные научные направления, развиваемые на кафедре квантовых магнитных явлений:

- Ядерная магнитная релаксация в растворах электролитов;
- ЯМР-томография (интроскопия);
- Ядерный магнитный резонанс в Земном поле;
- Квантовая магнитометрия в археологии;
- ЯМР в жидких кристаллах;
- ЯМР в пористых средах;
- Ядерный магнитный резонанс в твердых телах;
- Ядерный магнитный резонанс в магнитоупорядоченных веществах;
- Электронный парамагнитный резонанс в сильных магнитных полях;
- ЭПР в слабых магнитных полях.

Одновременно с научными исследованиями преподаватели и научные сотрудники активно участвовали в разработке практических приложений ЯМР и ЭПР.

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

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

Во время предыдущих Школ-конференций (2004, 2005, 2006 гг.) участники могли ознакомиться с исследованиями ЯМР в магнитном поле Земли на загородной научной базе, расположенной в 15 километрах от места проведения Школы. В этом году мы также организуем проведение ряда практических работ по ЯМР и ЭПР.

Желаем Вам с максимальной пользой провести эти несколько дней в теплом кругу магнитного резонанса, и надеемся на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

С наилучшими пожеланиями,
Оргкомитет
4-ой Зимней молодежной школы-конференции
«Магнитный резонанс и его приложения»

Лекции

Импульсные последовательности для измерения скорости потока и анализа состава гетерогенных жидкостей

Андреев Н.К., Малацион С.Ф., Свинцов А.Д.

Казанский государственный энергетический университет
420066, Казань, Красносельская, 51
E-mail: andreev_n_k@yahoo.com

В работе анализируется чувствительность методов измерения потоков гетерогенной жидкости по продольной намагниченности, по фазе сигнала и по наведенной решетке намагниченности к скорости потока и временам релаксации. Даны рекомендации по применению методов для контроля скорости потока и анализа состава водонефтяных эмульсий.

Оптическая ориентация в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах

Вербин С.Ю.

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

Оптическая ориентация электронных и ядерных спинов в полупроводниках, а в последнее время - и полупроводниковых наноструктурах осуществляется в результате оптической накачки вещества поляризованным светом. При этом наблюдаются как эффекты, весьма близкие по своей физической природе к явлениям, обнаруженным при оптической накачке атомов, за открытие и объяснение которых в 1966 году А.Кастлеру была присуждена Нобелевская премия по физике, так и эффекты, не имеющие аналогов в оптической накачке в газах. Причиной последних является прежде всего возможность сильной связи ядерных спинов с электронными, ориентированными светом. Основным методом детектирования спиновой ориентации в полупроводниках долгое время являлось исследование степени поляризации рекомбинационного излучения [1]. В последние годы успешно применяется также исследование вращения плоскости поляризации прошедшего или отраженного света. В лекции обсуждаются основные понятия и эффекты, относящиеся к оптической ориентации в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах.

Фундаментальные результаты, полученные в этой области, являются крайне притягательными и сточки зрения их возможного применения в квантовой информатике, где фотонная поляризация используется для переноса квантовой информации, а спиновая поляризация носителей заряда - для ее хранения. Быстрая запись информации и ее долговременное хранение в виде спиновой поляризации возможны в структурах, обладающих определенными свойствами. С одной стороны, структуры должны обладать высокой оптической восприимчивостью, для того чтобы ориентация спинов происходила быстро и при предельно малых мощностях оптического возбуждения (быстрое низкоэнергетическое переключение спинов). При этом, ориентация спинов должна сохраняться длительное время (долгоживущая спиновая память), что возможно только при подавлении эффективных механизмов спиновой релаксации путем специального дизайна структур и выбора оптимальных условий записи и хранения. Выполненные к настоящему времени теоретические и экспериментальные исследования показывают, что наиболее перспективными в этом плане являются наноструктуры с трехмерным ограничением движения носителей (структуры с квантовыми точками).

В качестве примера материал проиллюстрирован также оригинальными результатами автора, полученными в самое последнее время.

Литература

1. «Оптическая ориентация» (под ред. Б.П.Захарчени, Ф.Майера), Л., «Наука», 1989

ЯМР в земном поле

Вечерухин Н.М.

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

Лекция посвящается проблемам наблюдения ядерного магнитного резонанса в магнитном поле Земли, индукция которого составляет всего лишь 0,5 Гс (50mkT). В этом поле сигнал ЯМР на протонах регистрируется на частоте порядка 2000 Гц. В слабом магнитном поле амплитуда сигнала мала и без дополнительных мероприятий, таких как предварительная поляризация образца дополнительным магнитным полем, компенсация электромагнитных помех, накопление сигнала или других способов, увеличивающих отношение сигнал/шум, наблюдать ЯМР в земном поле практически невозможно.

Занятие проводится на учебно-научной базе СПбГУ «Старорусская». В ходе посещения базы будет проведена серия экспериментов по наблюдению сигналов ЯМР в магнитном поле Земли. В частности, будет продемонстрировано поведение параметров сигнала ЯМР в движущейся жидкости в условиях неоднородного возбуждающего поля.

ЯМР низкого разрешения в полисахаридах

Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Карасев Д.В., Грунин Ю.Б., Николаев И.А.

424000, Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3

Введение

Несмотря на достижения химической промышленности в синтезе новых материалов, полисахариды (целлюлоза, крахмал, хитин и др.) остаются основным неисчерпаемым сырьевым ресурсом на Земном Шаре. По мере роста увеличения объемов продукции, выпускаемой с их использованием, неизменно растут требования к методам on-line физико-химического анализа структуры углеводов, который должен осуществляться за минимально возможное время с максимальной точностью, обеспечивая при этом высокую информативность.

Среди всего множества методов анализа молекулярной и надмолекулярной структуры природных полимеров, особое место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР) низкого разрешения, который является неразрушающим материал экспресс методом, дающим информацию о химическом составе, подвижности молекул, пространственной конформации, энергии связей, степени кристалличности и о многих других структурных параметрах. Поэтому приложения ЯМР в анализе полимеров и, в частности, полисахаридов все более расширяются, что требует постоянного совершенствования аппаратуры на основе достижений технического прогресса и, соответственно, методик проведения эксперимента и обработки данных.

В представленной работе приводятся сведения о новых подходах к расчету ЯМР-характеристик полисахаридных образцов. Также дается обзор о возможностях различных многоимпульсных методик современного ЯМР эксперимента высокого разрешения применительно к структурному анализу полисахаридов в магнитных полях до 1 Т. Все измерения проводились на универсальном ЯМР анализаторе “Spin Track” [1].

Методы расчета поперечной и продольной ЯМР релаксации в полисахаридах

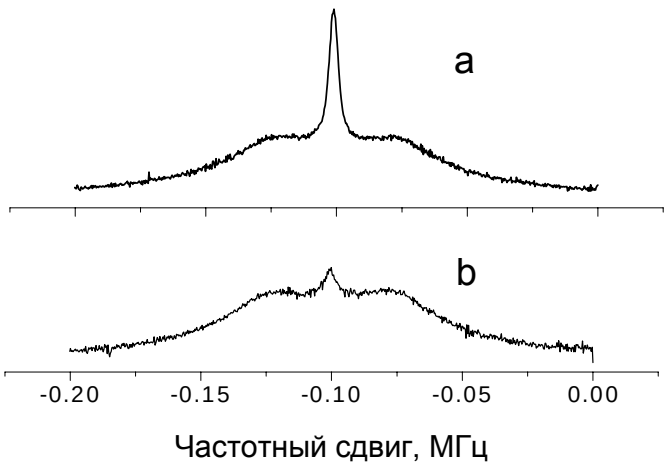


Рис. 1. Спектры ^{1}H-ЯМР воздушно-сухой (a) и сухой (b) хлопковой целлюлозы

Поперечная релаксация

На рис. 1 приведены спектры протонного магнитного резонанса для образцов сухой (влажность w = 0.9%) и воздушно-сухой (w = 7.7%) целлюлозы. Линия в виде дублета (ширина - $\Delta\omega^{doubl}$) относится к малоподвижным протонам жесткой решетки упорядоченных областей, более узкий центральный пик (ширина - $\Delta\omega^{CP}$) содержит вклады от реориентирующихся частей макромолекул аморфной фазы и сорбированной воды.

Благодаря значительному размеру матрицы плотности спиновой системы полисахаридов, к сожалению, точный квантовомеханический расчет ЯМР сигналов при помощи уравнения Лиувилля – фон Неймана практически неосуществим. При использовании вычислений ширины спектральной линии по формуле Ван Флека [2] возможно получить неплохую корреляцию расчетного и наблюдаемого времени затухания поперечной намагниченности T_2, однако, при этом теряется информация о форме линии. В работе предложен комбинированный способ расчета поперечной релаксации, в котором спиновая система разбивается на сферические области вокруг отдельных протонов с фиксированными радиусами $\boldsymbol{r}_{min}$. Для каждого спина сигнал ЯМР рассчитывается при помощи матрицы плотности для подсистемы протонов, находящихся внутри сферы с радиусом $\boldsymbol{r}_{min}$, а вклад от остальных ядер водорода мономерного звена учитывается по выражению Ван Флека как дополнительное уширение. Данный подход позволил точно описать форму линии дублета спектра.

Центральный пик, наблюдающийся на резонансной частоте, удовлетворительно описывается суммой двух гауссовых линий с ширинами, определяющимися усредненными временами корреляции движений протонов от аморфной части полимера и от сорбированной воды.

Продольная релаксация

Между ядрами атомов водорода дублета и центрального пика спектра, очевидно, существует медленный обмен, так как их сигналы поперечной релаксации дают разные спектральные линии. Спин-решеточная релаксация в этих двух фазах происходит независимо. Подтверждением этому тезису служит разное наблюдаемое время T_1^{CP} для центрального пика (≈320 мс) и T_1^{doubl} (≈420 мс) широкой линии измеренное в эксперименте “инверсия – восстановление”.

Расчет дипольного вклада в скорость релаксации упорядоченных протонов дает значение T_{1D}^{doubl}. Для согласования с экспериментально измеряемым временем спин-решеточной релаксации, нами вводилась поправка T_{1SD}^{doubl}, учитывающая релаксацию через так называемые “центры оттока” – незначительные парамагнитные примеси и дефекты кристаллической решетки с вращающимися оксиметильными функциональными группами (которые вносят вклад в центральный пик спектра):

$$1/T_1^{doubl} = 1/T_{1D}^{doubl} + 1/T_{1SD}^{doubl}$$

Перенос продольной намагниченности (спиновой поляризации) в пределах кристаллита к “центрам оттока” происходит посредством спиновой диффузии. В свою очередь, коэффициент спиновой диффузии k_{sd} может быть измерен независимо в эксперименте Гольдмана – Шена [3]. *Таким образом, измерение k_{sd}, в сочетании с оценкой времени T_1^{doubl} дает потенциальную возможность оценивать размеры кристаллических образований и степень их “дефектности”.*

Спин-решеточная релаксация центрального пика спектра полисахаридов происходит практически без участия спиновой диффузии, так как диффузия спиновой поляризации эффективна при малой подвижности протонов. Рассчитанные согласно теории Бломбергена - Парселла - Паунда T_{1D}^{CP} и наблюдаемые значения T_1^{CP} практически совпадают.

Адаптация многоимпульсных методик к ЯМР низкого разрешения

Доминирующим видом взаимодействий возмущенной части гамильтониана спиновой системы полисахаридов в условиях сравнительно слабых и неоднородных магнитных полей является диполь-дипольное. Поэтому нами применялись импульсные эксперименты, чувствительные к прямым спин-спиновым взаимодействиям.

Многоквантовая релаксация

В работе экспериментально установлено, что помимо одноквантовой, на ЯМР-релаксометре в полисахаридах наиболее эффективно может возбуждаться когерентность второго порядка. В процессе измерений по стандартной методике [3] после фильтрации необходимых путей переноса поляризации возможно получение двух величин – оптимального времени возбуждения двухквантового перехода τ_{D2} и двухквантового времени спин-спиновой релаксации T_{2D2}. Обе величины содержат информацию о взаимном расположении и коррелированных движениях отдельных пар спинов. Это позволяет дифференцировать сигналы ЯМР от различных полисахаридов, например, хитозана и целлюлозы, для которых одноквантовое время T_{2D} не различается.

Методы, основанные на наблюдениях переноса поляризации

Коэффициент спиновой диффузии k_{sd}, измеряемый в трехимпульсном эксперименте Гольдмана-Шена, как было экспериментально показано в данной работе, существенно зависит от степени упорядоченности ближней надмолекулярной структуры полисахаридов в пределах нескольких десятков ангстрем. Тестовые измерения проводились на образцах целлюлоз с различной степенью старения, термической деградации и химического модифицирования.

Крайне интересным представляется использование “эхо продольной намагниченности”, которое, возможно, является частичным следствием обращения спиновой диффузии. Данный эффект наблюдался нами при временах диффузии порядка нескольких микросекунд. Постоянная затухания поляризационного эха τ_{SD}, как выяснилось, имеет прямую корреляцию со средним временем корреляции медленных движений в кристаллитах углеводов.

Подавление дипольных взаимодействий стробоскопическим методом при помощи импульсной последовательности WHH-4, проводимое без вращения образца под магическим углом, также может дать структурную информацию. Средний гамильтониан радиочастотного возбуждения, формируемый импульсной последовательностью при реально осуществимых минимально возможных временах цикла, подавляет дипольный гамильтониан не полностью, что дает возможность разрешать вклады от протонов по спин-спиновой релаксации T_{2WHH}, если времена корреляции их движений различаются незначительно. Было экспериментально показано, что расстояние между 90^0- импульсами в последовательности WHH-4 не должно превышать 9..11 микросекунд для обеспечения подобного разрешения.

Выводы

При анализе полисахаридных образцов на современном ЯМР-релаксометре низкого разрешения, помимо хорошо известных амплитудных и интегральных временных данных, возможно получение целого набора экспериментально определяемых величин: $\Delta\omega^{doubl}$, $\Delta\omega^{CP}$, T_1^{CP}, T_1^{doubl}, T_{1D}^{doubl}, T_{1SD}^{doubl}, k_{sd}, τ_{D2}, T_{2D2}, τ_{SD}, T_{2WHH} (см. обозначения в тексте). Все перечисленные частотные и временные ЯМР - характеристики соотносятся со структурными и динамическими параметрами образцов и могут служить независимыми данными для разработки методик экспресс анализа полисахаридов.

Литература

1. www.mobilenmr.com.
2. Van Vleck. J H Phys. Rev. 74, 1168 (1948).
3. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. С англ. - М.: Мир, 1990. – 711 с.

Ядерный квадрупольный резонанс и его приложения

Касперович В.С.

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

Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) является одним из наиболее чувствительных методов изучения локальной структуры вещества. Этот метод используется при исследовании физических свойств твердых тел, таких как, например, молекулярные кристаллы, полимеры, металлы и стекла В жидкостях квадрупольные взаимодействия усредняются до нуля и метод ЯКР не используется. В отличие от ядерного магнитного ядерный квадрупольный резонанс наблюдается в нулевом или слабом постоянном магнитном поле, что значительно уменьшает количество необходимой для исследований аппаратуры и расширяет область применения метода ЯКР.

По спектрам ядерного квадрупольного резонанса определятся тензор взаимодействия квадрупольного момента ядра с градиентами внутрикристаллических электрических полей. Информацию о компонентах тензора квадрупольного взаимодействия в ЯКР получают, измеряя частоту переходов непосредственно между уровнями энергии квадрупольного взаимодействия, что упрощает методику определения компонент тензора. Конечно, ядерный квадрупольный резонанс можно наблюдать только от ядер, имеющих квадрупольный момент, что хотя и сужает круг исследуемых объектов, но не очень существенно, так как многие ядра обладают квадрупольным моментом или имеют изотопы с отличным от нуля квадрупольным моментом.

В лекции кратко рассматриваются следующие вопросы:

1. Вводится понятие квадрупольного момента ядра.
2. Рассматриваются причины возникновения градиентов электрического поля.
3. Определяются уровни энергии квадрупольного ядра, помещенного в неоднородное электрическое поле.
4. Обсуждаются условия регистрации ядерного квадрупольного резонанса в нулевом и в слабом постоянном магнитном поле.
5. Рассматриваются некоторые аспекты применения ЯКР: для определения распределения электронной плотности, параметров химической связи в молекулярном кристалле, для обнаружения фазовых переходов и исследования молекулярной подвижности.

Компьютерное моделирование и радиоспектроскопия

Комолкин А.В.

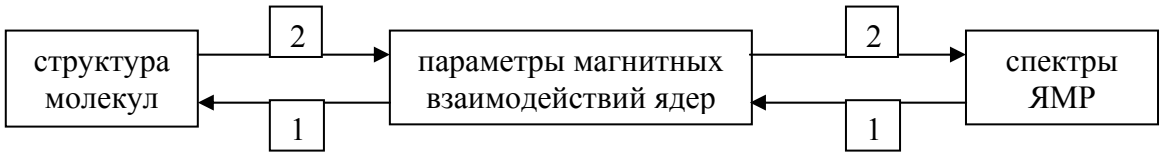
198504, С.-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 3, физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Введение

В спектроскопии магнитного резонанса, как и в других экспериментальных методах, существуют два подхода к интерпретации полученных данных:

1. попытаться по измеренным характеристикам спектров или сигналов свободной индукции определить структурные и динамические характеристики молекул;
2. исходя из наших представлений о структуре и динамике молекул, вычислить желаемые параметры спектров (частоты, константы химического экранирования, энергии диполь-дипольных или квадрупольных взаимодействий) или времен релаксации.

Оба подхода можно представить так:



Первый подход — решение обратной задачи спектроскопии ЯМР — имеет определенную экологическую нишу в магнитном резонансе. Но он не применим для сложных молекул, которые испытывают конформационные переходы. Спектры, как и параметры магнитных взаимодействий ядер, дают усредненную «картинку» движения молекул за время эксперимента, т. е. за долгие секунды!

Второй подход — решение прямой задачи спектроскопии ЯМР — свободен от этого недостатка (но обладает рядом других…) и является магистральным путем развития спектроскопии магнитного резонанса.

Компьютерные модели молекулярных систем

В лекции будут рассмотрены две основных модели, которые широко применяются в компьютерном моделировании молекулярных систем. Классическая модель атом-атомных взаимодействий и основной метод моделирования таких систем – молекулярная динамика. Квантово-механическая модель молекул и вычислительный метод квантовой химии.

В первом случае мы можем моделировать эволюцию достаточно больших систем, состоящих из десятков тысяч атомов (не пытайтесь сопоставлять эту цифру с числом молекул в 1 куб. мм воды ☺), на протяжении нескольких наносекунд. Для определения параметров пространственных взаимодействий (прямых магнитных диполь-дипольных и электрических квадрупольных взаимодействий) этого бывает достаточно. Также можно определить флуктуации этих величин, влияющие на процессы релаксации.

Квантово-механическая модель используется для поиска энергетически выгодных конформаций молекул при абсолютном нуле температуры. Из распределения электронной плотности можно вычислить константы химического экранирования и косвенных спин-спиновых взаимодействий.

В лекции будут приведены примеры вычисления спектров ЯМР жидких кристаллов на основе данных молекулярной динамики.

Новое применение метода нелинейной аппроксимации для обработки спектров

Левантовский А.А., Комолкин А.В.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 1
E-mail: levantovsky@mail.ru, komolkin@esr.phys.spbu.ru

Введение

Многие исследования в различных областях физики связаны с обработкой спектров различной природы. Обычно спектр представляет собой сумму нескольких спектральных линий или групп линий различной формы. Задачей исследователя является нахождение формы, положения, ширины и амплитуды спектральных линий. Анализ спектров затруднен их сложной структурой – перекрыванием линий и наложением узких линий на более широкие.

Обработка спектра производится при помощи различного программного обеспечения, обладающего различной функциональностью. Для нахождения параметров спектральных линий применяется нелинейная аппроксимация. При этом аппроксимирующая функция представляет собой сумму функций, аппроксимирующих отдельные спектральные линии. Такой подход имеет существенный недостаток: если спектр содержит большое количество перекрывающихся линий, то аппроксимация может привести к неправдоподобному результату, который сильно отличается от заданного начального приближения. В рамках работы был разработан метод анализа спектров, позволяющий избавиться от данного недостатка, и была написана пользовательская программа, реализующая этот метод.

Выделение отдельных линий

Для выделения отдельных линий в предлагаемом методе используется алгоритм нелинейной аппроксимации. Аппроксимация отдельной линии должна вестись только на части спектра, на которой вклады других линий малы.

Разделение перекрывающихся линий

Спектры могут содержать близко расположенные перекрывающиеся линии, а также наложение более узкой линии на более широкую. Для выделения линий в таких случаях оказывается возможным применение следующего метода.

На первом этапе производится аппроксимация более широкой линии спектра наиболее подходящей функцией. После этого производится вычитание аналитической функции, описывающей одну из линий, из экспериментальной зависимости. При этом результат вычитания с некоторой степенью точности уже не будет содержать аппроксимированную линию. На втором этапе полученная разность используется как экспериментальная зависимость для аппроксимации второй линии спектра. Для увеличения точности аппроксимации двух линий необходимо из исходной экспериментальной зависимости вычесть аналитически заданную вторую линию, после чего провести повторную аппроксимацию первой линии и т.д. При помощи такого итерационного процесса можно разделить и более двух частично перекрывающихся линий или линии, наложенные одна на другую.

Отдельные действия описанного алгоритма могут быть произведены при помощи различных программ для обработки данных, таких как Origin, gnuplot, MatLab и др. Это требует от пользователя производить много ручной работы, которая утомительна, и приводит к ошибкам [1]. Помимо этого, в большинстве программ задание начальных

условий аппроксимации производится путем ввода числовых значений, что неудобно по сравнению с графическим способом [1].

Реализация

В рамках работы была создана программа, позволяющая обрабатывать спектры описанным способом. Каждая спектральная линия в программе задается отдельным объектом и может быть аппроксимирована в отдельности от других. Каждую линию можно также вычесть из экспериментального спектра для аппроксимации остальных линий.

Для аппроксимации спектральных линий предусмотрен набор различных функций. В текущей версии программы реализованы функции Лоренца и Гаусса, и их первые производные. Наличие производных функций от функций Лоренца и Гаусса позволяет применять программу для обработки спектров, записанных с применением дифференциального прохождения, которое часто применяется при регистрации спектров ЭПР и, реже, спектров ЯМР.

Задание начальных условий аппроксимации производится графически путем подгонки аппроксимирующей кривой к экспериментальной при помощи мыши (рис. 1).

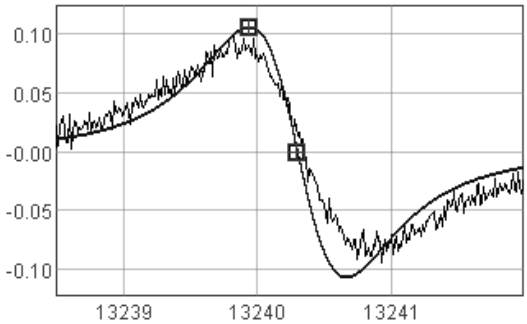


Рис. 1. Задание начальных условий аппроксимации (спектр ЭПР)

Разработанная программа обладает следующими возможностями (рис. 2):

- Работа под различными операционными системами (написана на интерпретируемом языке Java)
- Импорт файлов данных различных форматов
- Аппроксимация тренда различными функциями
- Аппроксимация спектральных линий по отдельности
- Графическое задание начальных условий аппроксимации
- Графическое задание интервалов спектра, на которых ведется аппроксимация, для каждой линий
- Аппроксимация суммы всех линий как одной функции
- Вывод дисперсии полученных из аппроксимации параметров спектральных линий
- Сохранение файла проекта для дальнейшего продолжения работы

Программа находится на стадии разработки. В будущем планируется реализовать возможность вычисления интегральной интенсивности линий, добавить новые аппроксимирующие функции (функции Фойгта, Дайсона).

Тестовую версию программы можно загрузить по адресу:
http://electriq.nm.ru/vsd.html

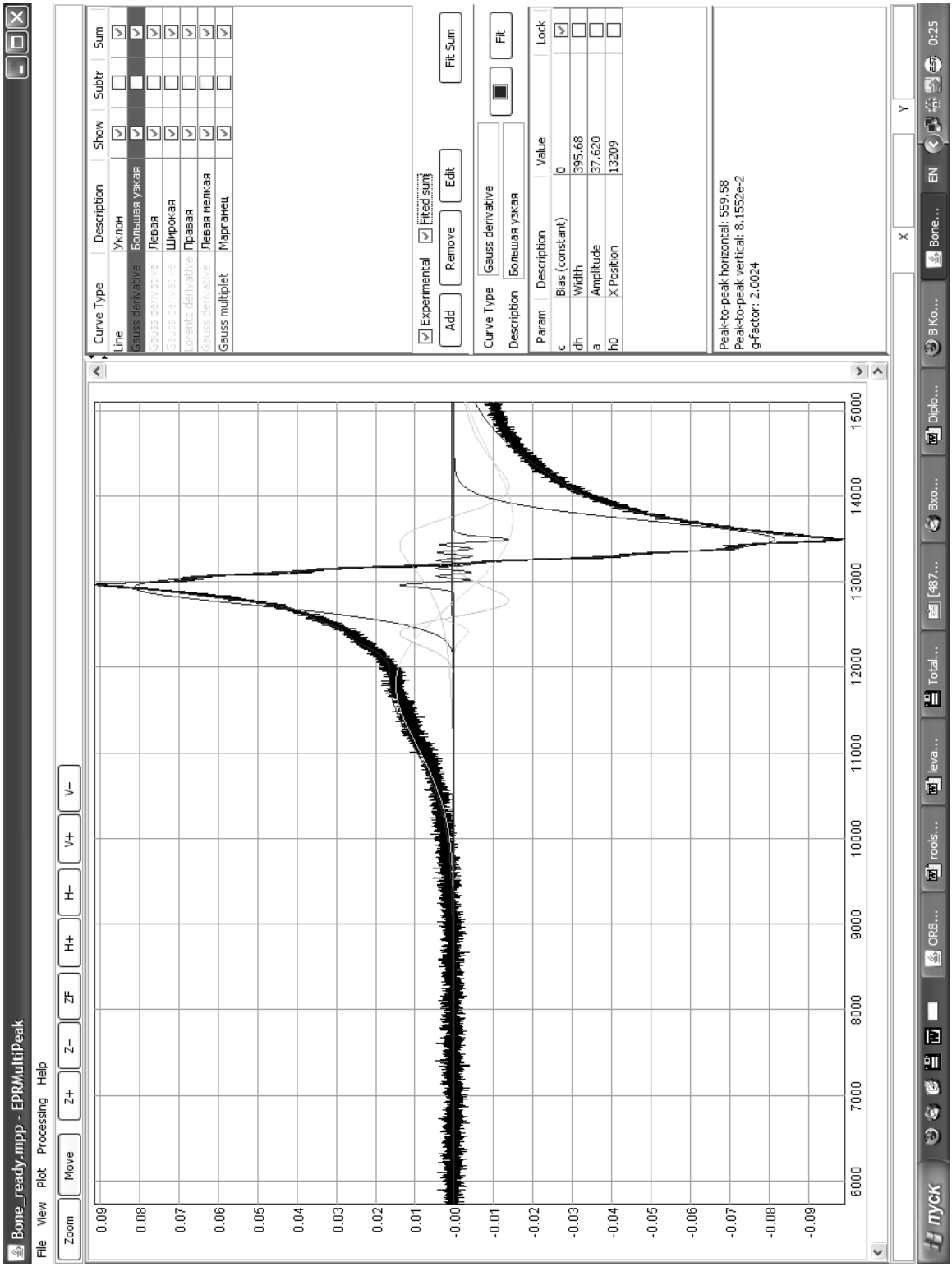


Рис. 2. Главное окно программы. На графике показаны экспериментальный спектр, все компоненты аппроксимирующей функции и их сумма

Литература

1. Тидвелл Дж. Разработка пользовательских интерфейсов. – СПб.: Питер, 2008. – 416 с.

ЯМР в наноструктурах ферромагнитных металлов и в новых магнитных материалах, перспективных для спинтроники

Матвеев В.В.[1], Акатьев Н.Г.[1], Бреган А.Д.[1], Склярова А.С.[1], Плешаков И.В.[2]

[1]198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1
[2]194021, Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, С-Петербург, ул. Политехническая, 26

Введение

Ядерный магнитный резонанс в магнитоупорядоченных веществах (ЯМР в МУВ) является одним из наиболее эффективных методов исследования локальных магнитных свойств ферромагнитных материалов. Возможности метода иллюстрируются в лекции на примере его применения за последнее десятилетие к сверхтонким пленкам, мультислоям и хаотическим наноструктурам ферромагнитных металлов в различных матрицах, а также к ряду оксидных соединений, проявляющих свойства магнитосопротивления и/или являющимися мультиферроиками. Кроме того, в лекции дан обзор работ, выполненых нашей исследовательской группой за последние несколько лет по аналогичной тематике.

Наноструктуры ферромагнитных металлов

Ранее в нашей лаборатории были исследованы композитные материалы на базе наночастиц металлического кобальта в силикагеле [1] и в ряде полимерных матриц [2]. Ниже (рис. 1) приведены недавние результаты исследования материала, созданного на основе дисперсии биметаллических наночастиц железо-кобальт, фиксированных на поверхности УПТФЭ, а также порошков металлического никеля с различными размерами кристаллитов.

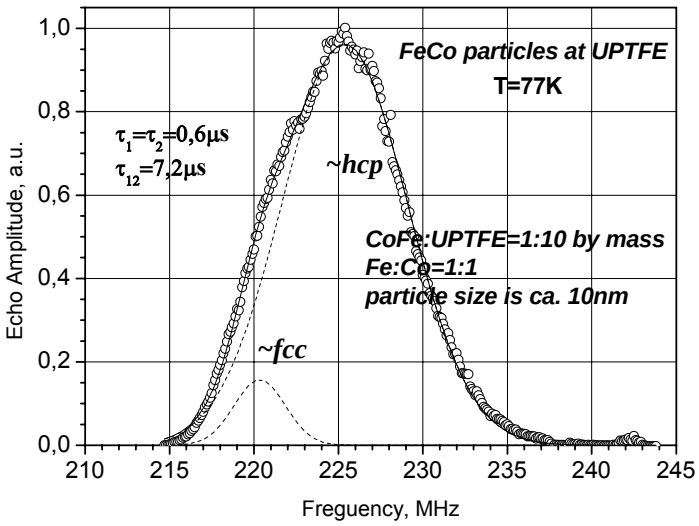


Рис. 1. Зависимость амплитуды спинового эха ^{59}Co ЯМР от частоты электромагнитного излучения в композите на основе биметаллических наночастиц железо-кобальт на поверхности гранул ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). [3] Материал получен из лаборатории химии наноструктур ИОНХ РАН

Основные характеристики нанокомпозита приведены на спектре; свойства порошков никеля суммированы в таблице; релаксационные параметры сигналов ЯМР никелевых порошков проиллюстрированы на рис. 2.

Таблица 1. Свойства порошков никеля

Образцы	Размер частиц, мкм	Происхождение
1, bulk	~ 50	Промышленный порошок
2, sub-micron 1	~ 0.1	Синтезирован частной фирмой
3, sub-micron 2	~ 0.4	Синтезирован частной фирмой
4, “nano-Ni”	≤ 0.01	Синтезирован частной фирмой

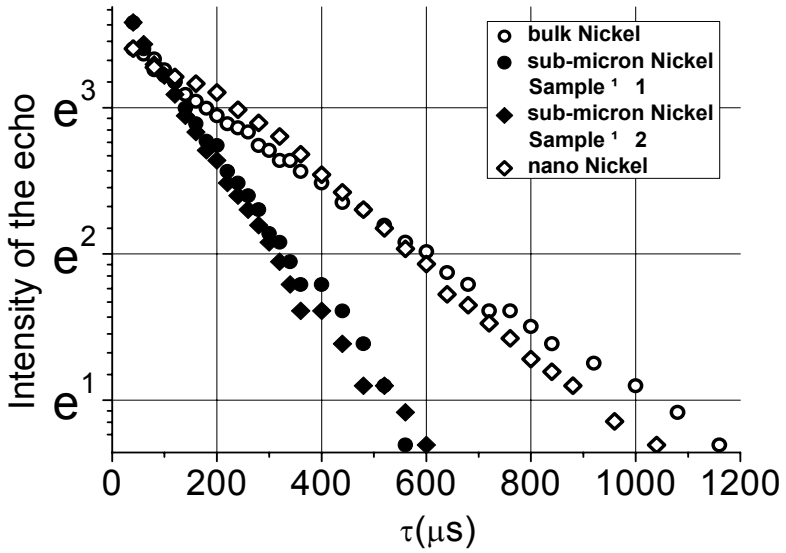


Рис. 2. Зависимость амплитуды спинового эха 61Ni ЯМР от задержки между импульсами РФ-поля в порошке металлического никеля с различными размерами кристаллитов. Частота 28.2 МГц, на которой проведены измерения, соответствует максимуму амплитуды эха в спектре всех исследованных образцов

Приведенные данные показывают, что биметаллические наночастицы содержат ядро металлического кобальта, состоящее преимущественно из ГПУ фазы, т.е. имеющее структуру, аналогичную структуре наночастиц металлического кобальта в полимерных матрицах [2]. Для никелевых порошков обнаружено существенное ускорение релаксации в субмикронных порошках, хотя спектры всех образцов имеют сходный характер. В образце 4 («нанокель») по данным рентгенофазового анализа обнаружена значительная фракция кристаллитов с размерами порядка десятков микрон («объемный» никель), на фоне которой фракция нанокеля, если она и присутствует в образце, не наблюдается. В связи с этим, сигнал ЯМР никеля-59 в образце 4 также возникает от «объемной» фракции металлического никеля, что объясняет количественное совпадение спектров и скоростей релаксации в образцах 4 и 1.

Замещенные манганиты лантана

Согласно современным представлениям, эти материалы с эффектом КМС являются внутренне неоднородными на нанометровом масштабе. В частности, это иллюстрируется сохранением сигнала ЯМР лантана-139 в нулевом внешнем поле (рис. 3 [4]), то есть сохранением ферромагнитных кластеров при температурах, значительно превышающих объемную температуру Кюри.

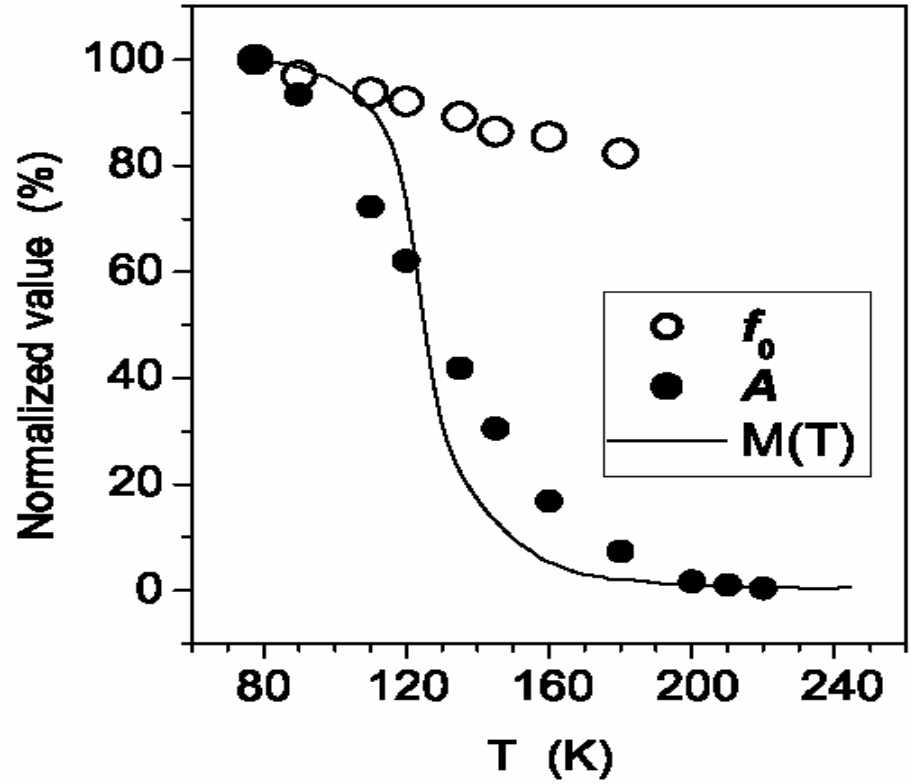


Рис. 3. Температурная зависимость спада частоты (f_0) и амплитуды (A) спинового эха ^{139}La ЯМР, а также объемной намагниченности (M) манганита $La_{0.7}Ca_{0.3}Fe_{0.09}Mn_{0.91}O_3$, T_C = 125 K

В лекции приводятся также другие примеры исследования замещенных манганитов методом ЯМР лантана-139, выполненные в нашей исследовательской группе. В частности, сопоставление спектров образцов с нестехиометрией кислорода, $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_{3+\delta}$ показало, что недостаток кислорода в решетке приводит к появлению сателлитных линий в области повышенных частот. Сопоставление спектров $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$, $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ и $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ показало, что вид спектра существенно меняется при изменении заместителя, причем в последнем случае наблюдается форма линии, явно указывающая на двухфазный характер исследуемого соединения. В железо-замещенных манганитах $La_{0.7}Ca_{0.3}Fe_xMn_{1-x}O_3$ в спектре лантана-139 появляется низкочастотная линия, возрастающая при увеличении содержания железа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант 05-03-32902.

Литература

1. G.N. Nikolaichuk et al., *In: Lect. Notes in Physics*, 2002, **593**, 203.
2. V.V. Matveev et al., *Chem. Phys.Lett.*, 2006, **422**, 402.
3. А.С. Мазур, *частное сообщение* (не опубликовано).
4. V.V. Matveev et al., *J. Phys.: Cond. Matter*, 2007, **19**, 226209.

Cross-Polarization NMR in Solids

D. Michel

University of Leipzig, Faculty of Physics and Geosciences, Institute for Experimental Physics II, Linn strasse 5, 04103 Leipzig, Germany
E-mail: michel@physik.uni-leipzig.de

The lecture includes three parts. In the first part at first a general introduction is presented. It startes from a discussion of advantages and shortcomings in the investigation of NMR spectra of rare nuclei, like carbon 13, nitrogen 15, silicon 29. Fundamantals of cross-polarisation will be treated, starting from the explanation of dynamic polarization. In this context also the nuclear spin-relaxation of coupled spin systems will be discussed. Essentially only the coupling between spin-1/2 spin systems will be treated since they represent the majority of systems under interest. This will lead to the explanation of the phenomenological approach to explain cross-polarisation (CP) NMR.

In a second part the conditions for CP-NMR in solids will be treated in detail, beginning from the elucidation of the Hartmann – Hahn condition. Since in many cases magic-angle sample spinning (MAS) is the prerequisite for high-resolution NMR spectroscopy in solids, the influence of MAS on the Hartmann-Hahn matching conditions will be treated. Furthermore the influence of residual thermal mobility on the CP efficiency will be explained.

In a third part examples will be presented to explain recent devolopments for high-resolution NMR in solids, including partial recoupling of magnetic dipolar interactions, multiple cross-polarization, separation of interactions in two-dimensional NMR spectroscopy, etc. Finally, a small survey about the relevant literature will be given.

Мини ЯМР томограф и некоторые возможности диагностики состояния живых тканей

Неронов Ю.И.

197101, Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики (СПбГУ ИТМО), пр. Кронверкский, д. 49

В предшествующей работе мы сообщали, что если в мини ЯМР томографе приемная резонансная индуктивность защищена электростатическим экраном [1], то в лабораторном неэкранированном помещении, возможно, получать изображение живых тканей руки участника эксперимента. Известно, что ЯМР томограммы при использовании разных импульсных последовательностей позволяют визуализовать взаимное расположение живых тканей. Однако при попытках использовать томограммы для получения численных оценок (пригодных, например, для выявления возрастной динамики состояния живых тканей) возникают не малые трудности. В то же время, для однозначной диагностики очевидна потребность в поиске таких перспективных методов, которые могут привести к надежным численным оценкам состояния живых тканей.

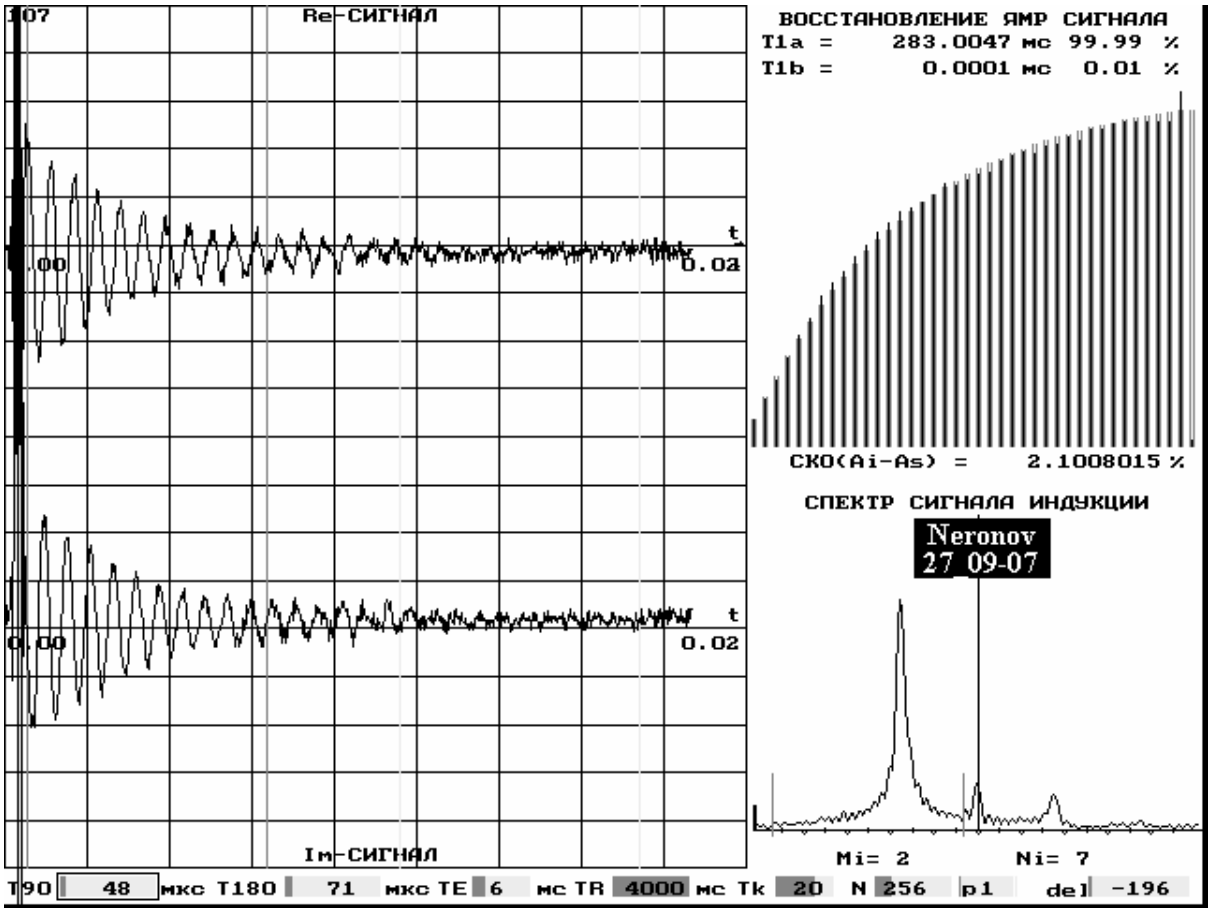


Рис. 1. Копия вида экрана монитора ПК при регистрации восстановления вектора протонной намагниченности от живых тканей руки участника эксперимента

Электрические схемы мини ЯМР томографа, подобного описанному нами в работе [2], можно изготовить в виде небольшой приставки к типичному персональному компьютеру. Требуется также магнит, который под небольшой объем исследования (для образцов с линейным размером порядка 22 мм) можно изготовить достаточно компактным.

Практическое использование подобных небольших автоматизированных комплексов, по всей вероятности, может оказаться востребованным не столько для получении небольших анатомических изображений, а в численных оценках времен релаксаций T1 и T2 ЯМР сигналов, регистрируемых от участков живых тканей. Распространение таких релаксометров может быть оправданным в том случае, если окажется, что параметры T1 и T2 способны численно отражать такие неблагоприятные факторы окружающей среды, которые способные, например, вызывать зашлакованность организма или жировую деструкцию тканей.

Биологическая ткань является весьма сложной молекулярной системой, но T1, T2, которые доступны для определения с помощью стандартных релаксационных методик при низких полях, достаточно воспринимать как характерные параметры живой ткани. Для примера, на рис.1 в левой части представлены Re и Im сигналы свободной прецессии, регистрируемые от живых тканей после второго 90-градусного импульса. Из этих сигналов формируется ЯМР спектр, который высвечивается в правой нижней части экрана монитора. При этом амплитуда ЯМР сигнала запоминается для последующего анализа. Интервал времени между подачей пары 90-градусных импульсов был равен: TR = 4 сек.

Измерительный цикл определения T1 составляет 4×40 = 160 секунд. При этом последовательно возбуждается 39 ЯМР сигналов. При 39-ом интервале первый 90-градусный импульс (разрушающий намагниченность) не подается и регистрируется максимальная амплитуда ЯМР сигнала. При 40-ом интервале оба возбуждающего импульса на образец не подаются, и регистрируется уровень электромагнитных шумов. В правой верхней части монитора высвечивается последовательность ЯМР сигналов, характеризующая восстановление протонной намагниченности при увеличении расстояния между импульсами 90 – 90 (вертикальные линии). Далее ПК вычисляет постоянную T1 и оценивает среднюю квадратичную погрешность (СКО) отклонений амплитуд спектра ЯМР от оптимальной экспоненциальной зависимости (две вертикальные линии, рис. 1).

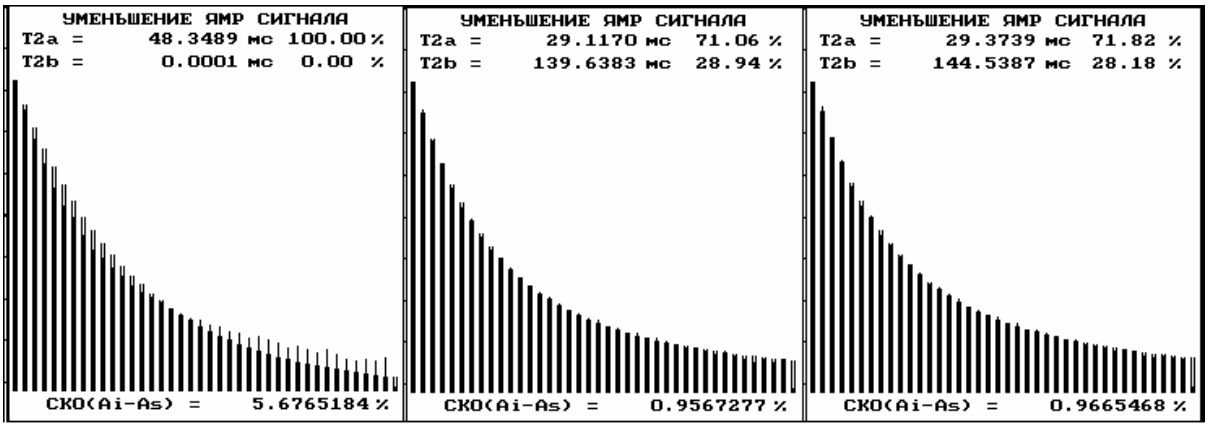


Рис. 2. Падение амплитуд ЯМР эхо сигналов после двух импульсов возбуждения

Как видим, рис. 1, несмотря на всю сложность исследуемой системы, восстановление протонной намагниченности можно в первом приближении описывать одним параметром (T1 ≈ 300 ms) с погрешностью СКО(Ai – As) ≈ 3 %. Причем, следует отметить, что у разных участников эксперимента для T1 наблюдается разброс от 280 до 350 ms. Очевидно, что данный разброс связан с концентрацией парамагнитных центров (более короткие времена могут отражать зашлакованность тканей). Если использовать для описания восстановления амплитуд ЯМР сигналов не одну, а две экспоненциальных зависимостей с показателями экспонент T1a и T1b, тогда: СКО(Ai – As) ≈ 1 %. В этом параметры T1a ≈ 220 ms и T1b ≈ 950 ms будут иметь корреляционную зависимость

и для однозначного их разделения при использованном магнитном поле (B = 0.127 Тл) требуются независимые дополнительные данные.

Если регистрировать падение амплитуд ЯМР эхо сигналов после пары 90-180-градусных импульсов, то необходимость использования двух экспонент оказывается более однозначной. Это видно на примере, рис. 2, где представлены амплитуды ЯМР сигналов в зависимости от TE – интервала времени от первого импульса до вершины сигнала. В левой части рисунка (рис. 2а) представлена экспериментальная последовательность амплитуд ЯМР эхо сигналов от живых тканей (вертикальная линия) и попытка описать эти данные с помощью функциональной зависимости с одной экспонентой: T2 ≈ 48 мс. На рисунках расчетные данные представлены двойными вертикальными линиями. Попытка неудачная: заметны систематические отклонения экспериментальных данных от расчетных данных как при малых интервалах: TE ≈ 40 ms, так и при больших интервалах: TE ≈ 120 ms (TE интервал от 90-градусного импульса до вершины ЯМР эхо сигнала). В данном случае: СКО ≈ 5.7 %.

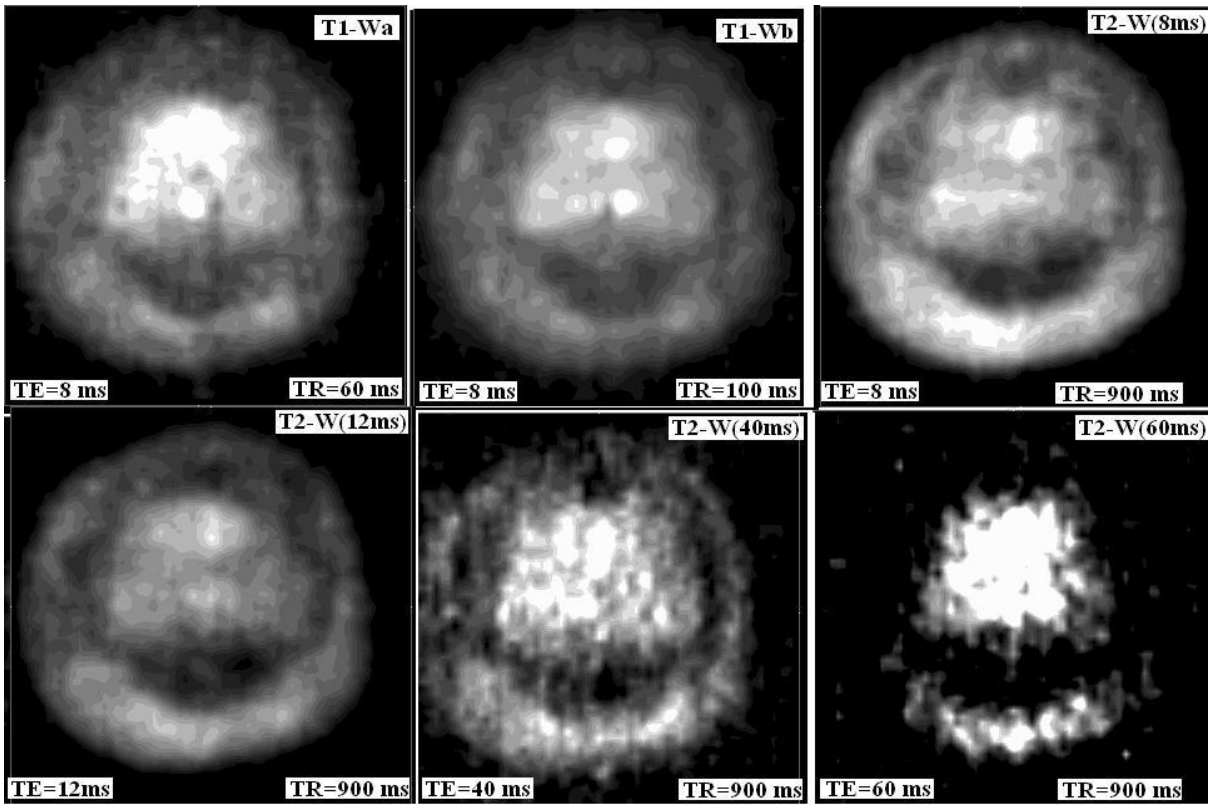


Рис. 3. Томографические изображения живых тканей, полученные при размещении руки автора статьи в центре магнитной системы мини ЯМР томографа. Представлены томограммы радиального сечения указательного пальца. Томограммы были накоплены с регистрацией ЯМР эхо сигналов с использованием разных интервалов между импульсами возбуждения

Если же описывать падение амплитуд эхо сигналов с помощью двух экспонент, то отклонение экспериментальных данных от оптимизированных расчетных данных (рис. 2) уменьшается: СКО ≈ 1 %. Для оценки повторяемости результатов на рис.2б и рис. 2с представлены данные, зарегистрированные от руки автора. Как видим, падение ЯМР сигналов описывается двумя параметрами T2a = 29.2(+/- 0.3) ms T2b = 140(+/- 3) ms. Поскольку в зоне регистрации ЯМР сигналы возбуждаются преимущественно от двух тканей (ткань костного мозга и мышечная ткань), то первоначально предполагалось, что два параметра T2a и T2b вероятно относятся к этим двум разным тканям. Од-

нако такое примитивное предположение не подтверждается последующим томографическим обследованием.

На рис. 3 представлены томограммы, накопленные от ЯМР эхо-сигналов при разных интервалах между импульсами возбуждения с поворотом на 90 и 180 градусов. Как видим, томограммы тканей руки (сечения указательного пальца правой руки) содержат яркие участки, соответствующие расположению наиболее подвижных протонов в участках мягких (мышечных) тканях и тканях костного мозга. Причем, ткани костного мозга дают более интенсивный сигнал при коротких интервалах (TE=8 ms, TR=60 ms). Костная ткань и сухожилия содержат мало воды, и их расположение передается на томограммах темными тонами. Однако ткани костного мозга передаются интенсивными ЯМР сигналами, не только при малых, но и при больших интервалах между импульсами возбуждения. Из предварительного анализа томограмм следует: оба представленных выше параметра T2a и T2b относятся как к тканям костного мозга, так и к мягким мышечным тканям. Вероятно, отличие параметров T2a и T2b связано с тем, что они отражают релаксационный механизм, как для протонов воды, так и для жировых клеток, в которых преобладают протоны липидных цепей $-CH_2-CH_2-$. В этом случае метод, вероятно, может контролировать степень возрастной жировой деструкции костного мозга. Однако для однозначного выяснения диагностических возможностей данной методики необходимо продолжить исследования с использованием более высоких магнитных полей.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05.08.01304).

Литература

1. Yuriy I. Neronov, Alexander I. Mamykin at al. Book of Abstracts NMRCM 2007, S. Petersburg State University, 9-13 July 2007, p. 92 (2007).
2. Ю.И. Неронов, В. К. Иванов. «Разработка мини ЯМР томографа для учебных и научно-исследовательских целей». Журнал «Научное Приборостроение», том 16, № 2, с. 51–56 (2006).

Кластерные квантово-химические расчеты констант квадрупольной связи дейтронов

Павлова М.С., Вовк М.А.

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

На сегодняшний момент квантовая химия является одним из мощнейших инструментов для определения структурных свойств вещества. Развитие новых методик расчетов, особенно основанных на применении теории функционала плотности, и разработка новых перспективных базисов позволяют применять этот подход для получения более точных сведений о все более сложных системах. В данной лекции будет рассмотрено применение квантово-химических расчетов к модельным молекулярным кластерам, включающих в состав такие ионы как OD^-, D_3O^+, $DCOO^-$, CD_3COO^- и Ca^{2+}, окруженные различным количеством молекул воды. В этом случае связанные водородными связями водные кластеры играют роль переходного звена между изолированной молекулой и жидкостью и заменяют при расчетах ту или иную подструктуру раствора, позволяя получить обширные и ценные данные о микроструктуре и особенностях организации гидратных оболочек ионов. Особое внимание будет уделено методикам расчета констант квадрупольной связи дейтронов для всех молекул и ионов, входящих в состав кластера. Константы квадрупольной связи отражают строение электрических полей в месте расположения ядра и чувствительны к изменению структуры электронной оболочки молекулы или иона и к изменению длин молекулярных связей, происходящих в результате процесса гидратации.

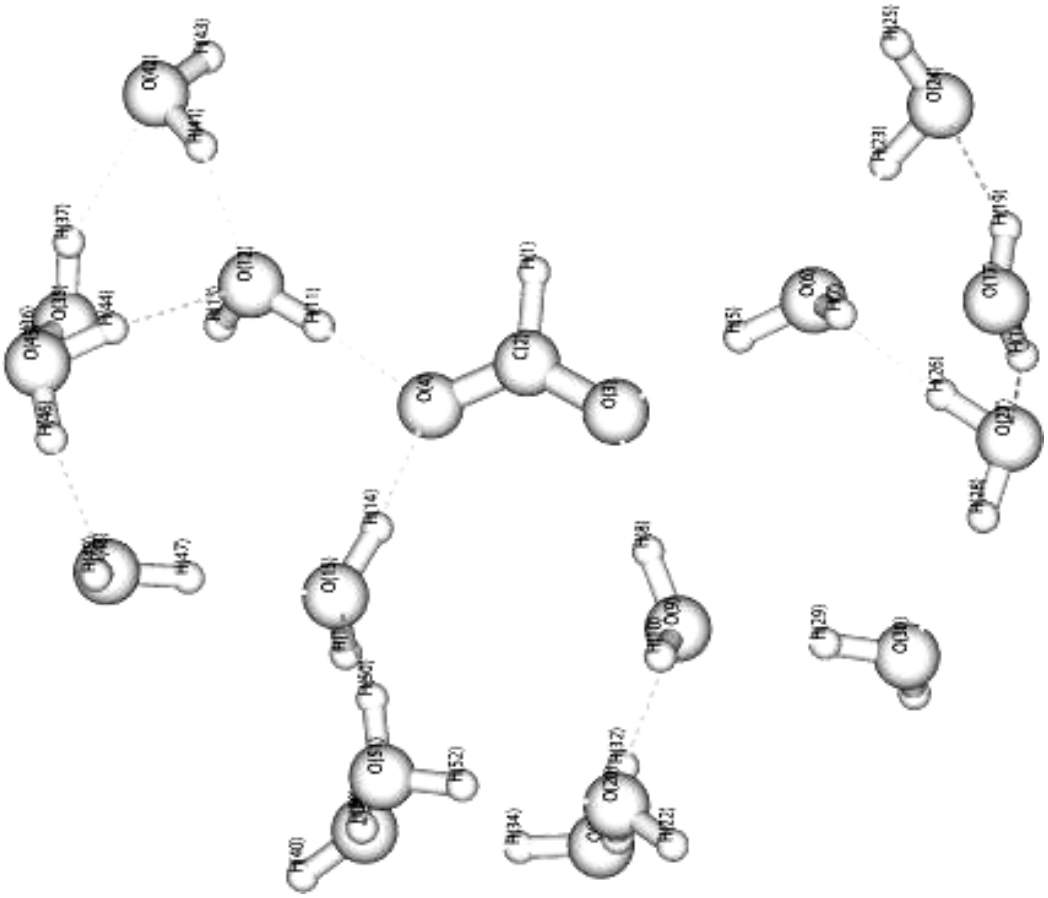


Рис. 1. Пример расчетного молекулярного кластера

Несмотря на перспективы, открывающиеся при применении подобного подхода для исследования внутренней структуры вещества, квантово-химические вычисления связаны с рядом сложностей. В первую очередь необходимо принимать во внимание, что их результаты очень сильно зависят от выбора методики расчета и базиса, в котором производится расчет. В связи с этим будет подробно рассмотрена необходимость тщательного тестирования тех методы и базисы, которые собираются использоваться в вычислениях, и сравнения данных компьютерных расчетов с доступными экспериментальными величинами. Другая проблема, также освещенная в данной лекции, заключается в том, что все квантово-химические расчеты очень чувствительны к геометрическим параметрам выбранного молекулярного кластера, поэтому большое внимание следует также уделять выбору модельной системы, которая должна отражать реальную микроструктуру раствора. С этой целью необходимо проводить анализ возможных молекулярных кластеров, моделирующих ближайшее окружение иона, и зависимости рассчитываемых величин от количества и взаимной ориентации молекул воды, окружающих тот или иной ион.

Импульсные последовательности в спектроскопии ЯМР (основы и применение)

Селиванов С.И.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, С-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
E-mail: nmr@paloma.spbu.ru

Введение

Переход на импульсный способ регистрации спектров ЯМР и создание экспериментальных методов на основе переноса когерентных состояний с помощью различных последовательностей радиочастотных импульсов привели к революционным изменениям в отношении возможностей этого физического метода исследования структуры и динамики молекул [1,2]. Одновременно с этим спектроскопия ЯМР из прикладного метода структурных исследований превратилась в самостоятельную науку о когерентных взаимодействиях ядерных спинов с внешними магнитными полями. Ее основной задачей является создание новых более эффективных способов извлечения информации о строении химических соединений и происходящих в них динамических процессах. Теперь результат любого корреляционного многоимпульсного ЯМР-эксперимента и его интерпретация зависят от того, каким образом этот эксперимент был организован и какие параметры импульсной последовательности были использованы. Поэтому подготовка специалистов в различных областях физики, химии, биологии, медицины и др., в которых наиболее активно используется спектроскопия ЯМР, должна включать получение знаний, по крайней мере, об основных принципах построения импульсных последовательностей и функциональных свойствах их отдельных фрагментов [3,4].

Основные блоки импульсных последовательностей

Любая импульсная последовательность состоит из отдельных элементарных блоков, каждый из которых предназначен для совершенно определенных целей. Поэтому в данном сообщении рассматривается действие и свойства наиболее часто используемых на практике блоков, которые представляют собой различные комбинации импульсов и задержек между ними.

Одним из таких блоков является импульсная последовательность (τ-180-τ), которая хорошо известна как «*спиновое эхо*» Хана. Использование этого фрагмента в гомо- и гетероядерных методах спектроскопии ЯМР основано на возможности с его помощью устранять эффекты развития спиновых систем, происходящих за счет химических сдвигов, но совершенно не влиять на их развитие за счет скалярных взаимодействий между спинами. Эффективность применения этой импульсной последовательности рассматривается на примерах ее использования в методах INEPT, INADEQUATE, J-COSY, SECSY и др.

Гетероядерная импульсная последовательность ($90_x[S]$-$1/2J_{SI}$-$90_y[S]90_x[I]$) предназначена для *переноса поляризации* между двумя различными магнитными ядрами S и I, имеющими разные гиромагнитные отношения ($\gamma^S \neq \gamma^I$). Она используется для повышения чувствительности “редких” ядер I с малыми значениями γ^I за счет использования при регистрации их спектров разности населенностей энергетических уровней более чувствительных ядер S (S = ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P и др.), имеющих бо̀льшее значение γ^S. При таком способе регистрации спектров ЯМР малочувствительных ядер I (I = ^{13}C, ^{15}N и др.) выигрыш во времени их получения составляет $(\gamma^S/\gamma^I)^2$. Данная последовательность используется практически во всех гетероядерных корреляционных экспериментах спектроскопии ЯМР в одном и двух измерениях. Необходимым условием для ее применения является наличие скалярного взаимодействия между ядрами S и I с константой J_{SI}.

Использование этой импульсной последовательности демонстрируется на примере метода INEPT и его модификаций, а также для реализации инверсной регистрации спектров редких ядер в двумерном методе HSQC.

Гомоядерная трех импульсная последовательность (90_x-1/2J-$90_x 90_{i=x,y,-x,-y}$) позволяет устранить из спектра ЯМР сигналы изолированных спинов. Это происходит за счет использования процедуры так называемого *фазового циклирования*, которая предполагает, по крайней мере, четыре повторения этого эксперимента с различными начальными фазами последнего 90-градусного импульса (x,y,-x,-y) и синхронным, но противоположным по направлению (x,-y,-x,y), изменением фазы приемника. Таким образом, данная импульсная последовательность представляет собой не что иное, как простейший пример двухквантового фильтра. Она используется для регистрации скалярных констант между ядрами ^{13}C, а также для получения спектров ЯМР двухквантовых переходов. Применение этой импульсной последовательности рассматривается на примерах методов 2D-INADEQUATE и DQ-COSY.

Введение в импульсную последовательность дополнительного варьируемого времени t_1 является необходимым условием для получения двумерного представления спектральной информации. Простейшим примером такой двумерной спектроскопии ЯМР является гомоядерный корреляционный метод COSY, для реализации которого используется два 90-градусных импульса с варьируемой задержкой: $90_x - t_1 - 90_x$. Основное преимущество этого спектра заключается в том, что информация обо всех скалярных взаимодействиях между магнитными ядрами, находящимися в исследуемой молекуле, появляется в виде так называемых *кросс-пиков*, которые находятся на пересечении частот взаимодействующих ядер и расположены симметрично относительно диагонали двумерного спектра. В результате их появления значительно упрощается идентификации сигналов в спектре ЯМР, а также процедура определения величин скалярных констант, поскольку их значения могут быть получены непосредственно из анализа мультиплетной структуры соответствующих кросс-пиков.

Происхождение кросс-пиков связано с действием второго 90-градусного импульса, в результате которого происходит перемешивание всех спиновых состояний, образовавшихся за время t_1, и *перенос когерентности* между скалярно взаимодействующими магнитными ядрами. В качестве других примеров получения двумерных спектров рассматриваются импульсные последовательности для методов DQF-COSY, DQ-COSY, J-COSY, SECSY, NOESY, 2D-INADEQUATE, HSQC и COLOC.

Использование этих двумерных корреляционных методов для установления пространственной структуры молекул и исследования динамических процессов демонстрируется на примере изучения стероидных гормонов.

Литература

1. Р. Эрнст, Дж. Боденхаузен, А. Вокаун “ЯМР в одном и двух измерениях”, М.: Мир, 1990, 711 с.
2. Э. Дероум “Современные методы ЯМР для химических исследований”, М.: Мир, 1992, 403 с.
3. M.H. Levitt “Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance”, Wiley-VCH, Weinheim, N-Y, 2002, 686 pp.
4. S. Braun, H.-O. Kalinowski, S. Berger “150 and More Basic NMR Experiments” (A Practical Course), 2nd expanded ed., Wiley-VCH, Weinheim, N-Y, 1998, 596 pp.

Этот Прекрасный Резонанс

(сущность явления и его приложения в естествознании)

Сухаржевский С.М.

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская., д.1, НИИ физики им. В.А. Фока, кафедра квантовых магнитных явлений

Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является составной частью учения о магнетизме и магнитных свойствах веществ. Термин *парамагнетизм* (приставка *para* означает рядом) введен в конце позапрошлого века М. Фарадеем (1791-1867 гг.) и означает в данном контексте свойство, приобретаемое веществом рядом с магнитом.

ЭПР – избирательное поглощение электромагнитной энергии в диапазоне радиочастот веществами, помещенными в постоянное поляризующее магнитное поле, и обусловленное квантовыми переходами между магнитными подуровнями электронных систем.

В первой части лекции рассматривается физическая сущность явления электронного парамагнитного резонанса на феноменологическом уровне. Хорошо известно, что парамагнитными свойствами обладают вещества содержащие в своем составе микрочастицы (атомы, молекулы, ионы, электронные дефекты и др.), которые обладают собственным магнитным моментом, и при данной температуре хаотически ориентированы в пространстве в отсутствии внешнего магнитного поля. Поэтому ЭПР можно наблюдать, в первую очередь на:

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

В настоящее время ЭПР наблюдался в огромном колличестве веществ, перечислять которые не имеет смысла, а число парамагнитных центров (ПЦ) различной физической природы достигает нескольких тысяч. Более 80 химических элементов таблицы Д.И. Менделеева, в различных зарядовых состояниях и химических соединениях различного класса, изучены методом ЭПР. Трудно назвать отрасль естествознания где не используется данные получаемые методом ЭПР. За методом укоренилось понятие, что его результаты несут однозначную информацию о физической природе ПЦ и его ближайшем окружении. Это близко к истине, но только следует понимать, что однозначность наступает очень часто только после сложнейших квантово-механических расчетов. Явление ЭПР квантовое, что затрудняет как его понимание, так и интерпретацию экспериментальных данных, и, как следствие, широкое применение в различных научных исследованиях.

На примере атома водорода дается представление о природе парамагнетизма у микрочастиц. Вводится понятие спин-гамильтониана, описывающего поведение электронного магнитного момента в поляризующем магнитном поле с индукцией Во, а также контактное сверхтонкое взаимодействие с собственным ядром. Выводятся урав-

нения Брейта-Раби для атома водорода и на их примере проводится анализ поведения магнитных подуровней во внешнем магнитном поле. Далее рассматриваются особенности наблюдения ЭПР при различных условиях - ЭПР в слабых полях и ЭПР в сильных полях.

В рамках модели Рассела-Саундерса для мрогоэлектронных атомов, вводится полный спингамильтониан, учитывающий спин-орбитальное взаимодействие электронов, их сверхтонкое взаимодействие как с собственным ядром, так и с ядрами ближайших ионов – лигандов, которые создают некоторое кристаллическое поле определенной смметрии, нарушающее характер ращепления спиновых уровней. Все эти взаимодействия неспаренных электронов приводят к различным расщеплениям линий в спектре ЭПР. Спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с кристаллическим полем проявляется в спектрах линий тонкой структуры (ТС), взаимодействие с собственным ядром – в сверхтонкой структуре (СТС), а с ядрами лигандов - в суперсверхтонкой структуры (ССТС).

Далее излагается устройство стандартного спектрометра ЭПР, обсуждаются методические вопросы экспериментального наблюдения спектров ЭПР при различных условиях.

Во второй части лекции обсуждаются основные характеристики спектров ЭПР - положение в спектре, амплитуда, ширина и интенсивность, форма индивидуальной линии. Так как в стандартной методике ЭПР-спектроскопии принята дифференциальная форма записи линий поглощения, поэтому излагаются основные моменты их интерпретации. На конкретных примерах объясняется влияние особенностей внутреннего строения вещества, характера распределения ПЦ по объму пробы и т.п. на форму линии и ее параметры.

Заключительная часть лекции посвящена рассмотрению примеров применения метода ЭПР для решения различных задач в физике, химии, геологии, биологии, медицине, экологии и др.

Особое внимание предполагается уделить обсуждению вопросов, связанных с определением характера вхождения ПЦ в вещество и их взаимодействию между собой и решеткой. Будут проанализированы основные механизмы взаимодействий ПЦ, определющие форму спектральной линии. Также будут даны основные приемы анализа формы линий.

Все приложения метода ЭПР будут демонстрироваться на конкретных примерах.

Для желающих, получить более полное представление о методе ЭПР и технике проведения эксперимента будут проведены лабораторные занятия на мобильном измерительно-аналитическом комплексе ЭПР. Слушатели могут принять участие в измерении спектров ЭПР и их интерпретации. В качестве образцов будут использованы образцы кафедры квантовых магнитных явлений и слушателей школы.

Литература

1. Абрагам А., Блини Б.. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов, М., т 1, т 2, 1973
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., 2004
6. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. Изд. Мир. М. 1970. 557 с.

Физические основы ЯМР-томографии

Фролов В.В.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С.-Петербург, ул.Ульяновская, 1
E-mail: v.frolov@pobox.spbu.ru

Введение

Термин «*магнитный резонанс*», еще два десятилетия тому назад известный лишь сравнительно узкому кругу специалистов физиков и химиков, стал популярным среди широкой публики, особенно той, которая вынуждена иметь дело с медициной, благодаря *магнитнорезонансной томографии* (МРТ) – методу визуализации на основе ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Популярность метода обусловлена спецификой МРТ по сравнению с другими методами, так как магнитнорезонансные изображения содержат важную для диагностической медицины информацию. Такими характеристиками являются:

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.

При этом в ходе обследования пациента с помощью МРТ на него оказывается самое слабое воздействие физическими факторами по сравнению с другими томографическими методами, что, конечно, имеет первостепенное значение для медицинских применений. Ядерная магнитнорезонансная томография применяется не только в медицине, но и в психологии, физиологии растений и животных, биофизике, разведочной геофизике, материаловедении, химических и строительных технологиях, физиологии и т.д. 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).

Локализация сигналов ЯМР

Ядерная магнитнорезонансная томография представляет особый интерес для физиков, так как она в принципе отличается от всех остальных способов визуализации, не являясь по своей сущности лучевым методом, и проблемой является локализация сигналов магнитного резонанса, иначе говоря, установление соответствия между сигналом ЯМР и положением в пространстве того элемента объекта, который его производит. Существует много способов установления такого соответствия, но в основе всех их лежит пропорциональность между частотой магнитного резонанса и значением магнитного поля. 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 ото-

браженным 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.

Магнитнорезонансный контраст

В лекции описывается конструирование последовательностей радиочастотных и градиентных импульсов, позволяющих усилить контраст магнитнорезонансных томограмм за счет 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, с примерами диагностических применений и применений для анализа свойств геологических пород. Особый интерес с принципиальной и практической точек зрения представляют методы, отображающие пространственное распределение тензора самодиффузии. Направления наибольшей скорости диффузии отображают ориентацию нервных проводящих каналов. Разнообразные варианты импульсных последовательностей на базе серии Карра – Перселла позволяют получить как усиленный контраст по спин-спиновой релаксации, так и ускорить съем данных за счет многослойной томографии, или же реализовать выполнение так называемого «фазового кодирования» за один цикл измерений («ускоренные» импульсные последовательности). Другим направлением в развитии методов быстрой регистрации данных является использование не 90-градусных радиочастотных импульсов, а импульсов, отклоняющих равновесную ядерную намагниченность на малый угол.

Градиентное эхо

Отдельным направлением является также 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 быстрая томография, позволяющая даже получить изображения сердца в реальном времени. Сигналы градиентного эха применяются в методах, отображающих макроскопическое движение жидкости, известных в медицинских применениях под объединяющим названием «магнитнорезонансная ангиография».

Применение импульсного ЯКР в обнаружении взрывчатых и наркотических веществ (обзор)

Чернышев Ю.С.

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

Реалии современного мира диктуют все более интенсивные поиски надежных способов обнаружения взрывчатки и наркотиков. По оценкам экспертов ООН, только на полях как прошлых, так и современных театров военных действий находится к настоящему времени в скрытом и необезвреженном состоянии от 60 до 100 млн. мин, которые уносят ежегодно до 20 000 человеческих жизней. Статистика жертв употребления наркотиков выглядит еще более устрашающей.

Среди большого числа известных к настоящему времени физико-химических методов обнаружения или идентификации веществ взрывчатого, а также, как это не удивительно, наркотического характера одним из наиболее перспективных может быть метод импульсного ЯКР, что обусловлено наличием в большинстве этих веществ азотсодержащих молекул. Основным достоинством этого метода является бесконтактность и высокая степень достоверности результата, базирующаяся на современных математических методах обработки спектров. Вместе с тем присущие этому методу недостатки, обусловленные малой чувствительностью, помехоустойчивостью, а также малым радиусом действия обнаружителя стимулируют дальнейшее развитие различных многоимпульсных методик ЯКР, применение методов многочастотной спектроскопии, кросс-релаксации. В развитие этих методов большую роль внесли приоритетные работы российских исследователей В.С.Гречишкина (выпускник Ленинградского Госуниверситета), Н.Я.Синявского, Т.Н.Рудакова, Г.В.Мозжухина и др.

Литература

1. R.A.Marino. Detection and identification of explosives by nitrogen-14 NQR. Proc. New Concepts Symp. Workshop on Detection and Identifikation of Explosives. Quantico, VA, 1978, p.399.
2. T.Hirshfeld , S.M.Klainer. Short range remote NQR measurements. J.Molec. Struct. vol.58, pp.63-77, 1980.
3. V.S.Grechishkin. NQR device for detecting plastic explosives, mines, and drugs. Appl. Phys. A, vol 55, pp.505-507, 1992.
4. V.S.Grechishkin, N.Y.Sinyavskii, and G.V.Mozzhukhin. One-sided NQR explosives detector. Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Fiz. Vol.35,n.7,p.58, 1992.
5. V.S.Grechishkin Application of multipulse sequences in remote NQR. Appl. Phys. A. vol.58, pp.63-65, 1994.
6. A.N.Garroway, J.B.Miller, and M.L.Buess. Explosives detection by NQR. Proc.Ist. Int. Symp. Explosive Detection Technology. 1992, p.435.
7. A.N.Garroway, M.L.Buess, J.P. Yesinowski, and J.B.Miller. Narcotics and explosives detection by *N* 14 pure NQR. Proc. SPIE, vol.2092, pp.318-327, 1993.

С чего начинается ЯМР и его приложения?

Чижик В.И.

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

По традиции Зимняя школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения» начинается с лекций, дающих начальное представление о ядерном магнитном и электронном парамагнитном резонансах (ЯМР и ЭПР). Это делается для того, чтобы ввести в курс дела слушателей, которые приехали на Школу для ознакомления с возможностями магнитного резонанса. Естественно, что большинство участников знакомы с основами магнитного резонанса и участвуют в Школе-конференции с целью углубить свои знания и рассказать о своих достижениях. Поэтому первые лекции должны быть полезными для первых и нескучными для вторых (для большинства). Хочу надеяться, что эту задачу можно решить, используя историческую канву открытия ЯМР и акцентируя внимание слушателей на некоторых чертах простого по сути явления, которые часто остаются вне зоны внимания специалистов даже высокого уровня. Среди таких вопросов можно обсудить:

1. Основные параметры спектров ЯМР, используемые в приложениях,
2. Связь и противоречия квантово-механического и классического описаний ЯМР,
3. Уникальность явления ЯМР-релаксации,
4. Фурье-спектроскопия ЯМР.

Неэмпирические методы расчета параметров ЯМР в твердых телах

Шеляпина М.Г.

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

Введение

Цель данной лекции – дать краткий обзор основных *ab initio* методов и средств, используемых в настоящее время для квантово-механических расчетов физико-химических свойств периодических систем и проиллюстрировать возможности этих методов на примерах расчета физических характеристик кристаллов, определяемых экспериментально методами ядерного магнитно резонанса (ЯМР). Сам термин *ab initio* означает «из первых принципов», в русскоязычной научной литературе такие методы расчета называют еще неэмпирическими.

Выбор метода расчета

Задача любого *ab initio* метода заключается в том, чтобы для данного химического соединения с заданной кристаллической структурой рассчитать его физические и химические свойства как можно точнее и с минимальными затратами компьютерных ресурсов без использования какой бы то ни было эмпирической информации.

Перед началом квантово-механических расчетов электронной структуры исследуемого объекта, необходимо сделать выбор гамильтониана. Иными словами необходимо определиться какие взаимодействия должны быть учтены и в каком виде.

В большинстве случаев ограничиваются рассмотрением нерелятивистского гамильтониана, который включает кинетическую энергию, кулоновское взаимодействие электронов с ядрами и между собой, а также электростатическое взаимодействие ядер.

Вид гамильтониана и число электронов содержат всю необходимую информацию об электронной структуре системы, как статическую, так и динамическую. Далее необходимо определить какие свойства системы нас интересуют.

Очевидно, что основное состояние электронной системы играет фундаментальную роль в физике твердого тела. Таким образом, его определение и связанные с ним физико-химические свойства и являются объектами наиболее пристального внимания. Чтобы определить основное состояние системы необходимо решить уравнение Шредингера и найти энергию основного состояния, которая соответствует наименьшему собственному значению для данной конфигурации ядер. Однако решить такое уравнение в общем виде для многоэлектронной системы невозможно, поэтому для его решения используют ряд методов, сводящих, как правило, решение многоэлектронной задачи к одноэлектронной. В лекции будет рассказано о методе Хартри-Фока, методе теории функционала плотности (DFT), и двух методах, позволяющих оригинально решить уравнения Кона-Шэма – метод FLAPW и метод Корринги-Кона-Ростокера [1].

Рассчитываемые свойства

Решив уравнение Шредингера тем или иным методом и найдя волновые функции (или матрицу плотности), можно приступить к расчету различных физических свойств исследуемой системы [1], таких как

- фазовые переходы (структурные, магнитные, метал/изолятор …);
- локальное окружение ядер, положение легких атомов (водорода), пути их диффузии;
- магнитные свойства (магнитные моменты, взаимное упорядочение магнитных моментов, сверхтонкие поля …);

и многое другое.

Экспериментальные параметры ЯМР

Информацию о перечисленных выше свойствах системы можно извлечь из следующих параметров спектра ЯМР [2]:

- форма линии ЯМР;
- величина химического сдвига и сдвига Найта;
- резонансная частота для магнитоупорядоченных веществ;
- времена релаксации;
- величина квадрупольного расщепления резонансной линии.

Сравнивая параметры, рассчитанные из предположение некой структурной, магнитной или другой модели, с экспериментальными данными, можно сделать вывод о свойствах исследуемой системы.

Примеры

В качестве иллюстраций методов расчета параметров спектра ЯМР в твердых телах будут приведены следующие примеры:

1. расчет тензора градиента электрических полей в алюмо-иттриевом гранате [3,4];
2. расчет зависимости полного магнитного момента в NiH_x от концентрации водорода x [5];
3. расчет сверхтонких магнитных полей в неупорядоченных сплавах Fe-V [6] и Fe-Co-B [7];
4. расчет путей диффузии водорода в T-V-Cr [8,9].

Литература

1. М.Г. Шеляпина, А.В. Комолкин. Неэмпирические методы расчета кристаллов. СПб, 2007, 95 стр.
2. В.С. Касперович, М.Г. Шеляпина, Н.М. Вечерухин. Ядерный магнитный резонанс в твердых телах. СПб, 2007, 68 стр.
3. В.С.Касперович, Н.Г.Содель, М.Г.Шеляпина. ФТТ 48, 2006, 1593.
4. M.G. Shelyapina, V.S. Kasperovich and P. Wolfers. J.Phys. Chem. Solids 67, 2006, 720.
5. M. G. Shelyapina, D. Fruchart, E. K. Hlil, S. Miraglia, D. S. dos Santos, S. S. M. Tavares and J. Tobola. J. All. Comp. 356-357, 2003, 218.
6. M. G. Shelyapina, D. Fruchart, E. K. Hlil, N. Skryabina, J. Toboa and P. Wolfers. J. All. Comp. 383, 2004, 157.
7. Н.А.Клиндухов, В.С.Касперович, М.Г.Шеляпина, E.K. Hlil. ФТТ 50, 2007, 292.
8. М.Г.Шеляпина, В.С.Касперович, Н.Е.Скрябина, D.Fruchart. ФТТ 49, 2007, 385.
9. S. Miraglia, D. Fruchart, N. Skryabina, M. Shelyapina, B. Ouladiaf, E.K. Hlil, P. de Rango and J. Charbonnier. J. All. Comp. 442, 2007, 49.

Устные доклады

Исследование спектров ЯМР в движущейся жидкости, полученных с применением датчика ЯМР-кольцо

Баталов П.Б., Вечерухин Н.М.

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

Введение

Существует два основных подхода в использовании ЯМР для изучения гидродинамики движущейся жидкости. Первый основан на использовании неоднородности внешнего постоянного магнитного поля с применением соответствующих градиентных катушек. Второй – на использовании неоднородного радиочастотного поля специально созданных для этого датчиков. Применение первого подхода ограничено из-за его сложности как в постановке эксперимента так и в обработке полученных данных. При этом достаточно хорошее соответствие извлеченной таким образом гидродинамической информации с данными полученными другими методами возникает лишь в ситуации, когда движение жидкости в пределах изучаемой области происходит преимущественно в одном направлении, а точнее в направлении одного из используемых градиентов. Хорошим примером движения другого типа является течение Куэтта (течение жидкости, заключенной между двумя соосными вращающимися цилиндрами). Адекватного отражения гидродинамики с применением первого подхода ожидать в данном случае не приходиться из-за принципиальной невозможности создать градиент внешнего поля в круговом направлении движения.

Для изучения потоков жидкости подобных течению Куэтта в рамках второго подхода очевидным является применение датчика типа ЯМР-кольцо (см. рис. 1). В таком датчике вращение жидкости вокруг главной вертикальной оси приводит к пропорциональному угловой скорости сдвигу частоты ЯМР сигнала. Это свойство заменяет введение кругового градиента внешнего поля, которое принципиально невозможно, и в тоже время необходимо для реализации первого подхода в применении ЯМР для изучения течения Куэтта.

Самая простая разновидность течения Куэтта возникает в случае равенства скоростей вращения внутреннего и внешнего цилиндров по величине и направлению. В этом случае распределение угловых скоростей слоев жидкости в радиальном направлении отсутствует, что приводит к единому сдвигу частоты ЯМР сигнала для всей жидкости. Создание распределения скоростей между различными слоями возможно осуществить несколькими путями, одним из которых является введение в движущуюся жидкость неподвижного стержня небольшого диаметра, расположенного посередине между цилиндрами параллельно их общей оси. Экспериментальному и теоретическому исследованию возникающего при этом течения жидкости посвящена данная работа.

Эксперимент

В рассматриваем эксперименте внутренний и внешний цилиндр вращаются как единое целое со скоростью примерно 120 об/мин. Диаметр внешнего цилиндра 14 см, внутреннего – 5 см. Высота обоих цилиндров равна 20 см. Жидкость (вода), вращаясь вместе с цилиндрами, обтекает помещенный между ними стержень. Стержень расположен посередине между внутренним и внешним цилиндрами параллельно их общей оси. Регистрация сигнала спада свободной индукции в магнитном поле Земли стандартным для этого случая методом. Для предварительной поляризации образца, возбуждения ядерных спинов и приема ЯМР сигнала применяется одна и та же система из четырех рамочных катушек, расположенных как показано на рис.1а. При этом последо-

вательное соединение катушек реализовано так, чтобы направление создаваемого ими радиочастотного поля при круговом перемещении жидкости чередовалось (см. рис. 1б).

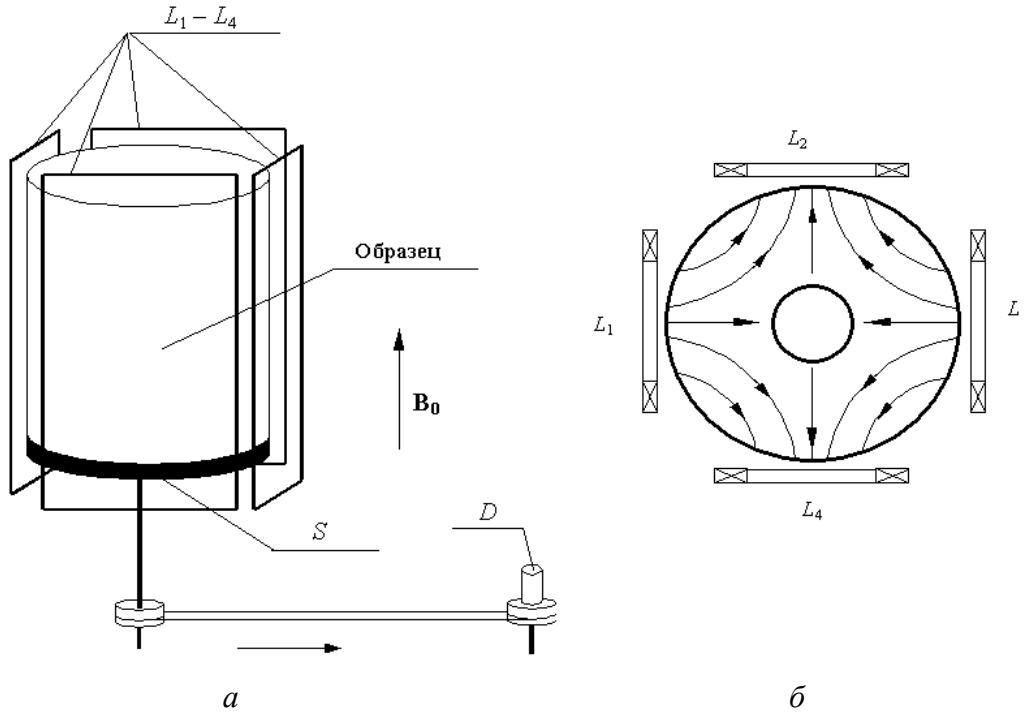


Рис. 1. а) Конструкция датчика «ЯМР-кольцо». $L_1 \div L_4$ – рамочные катушки; S – вращающийся столик; D – мотор. $\mathbf{B}_0$ – вектор геомагнитного поля. б) Конфигурация магнитных силовых линий радиочастотного поля (вид сверху)

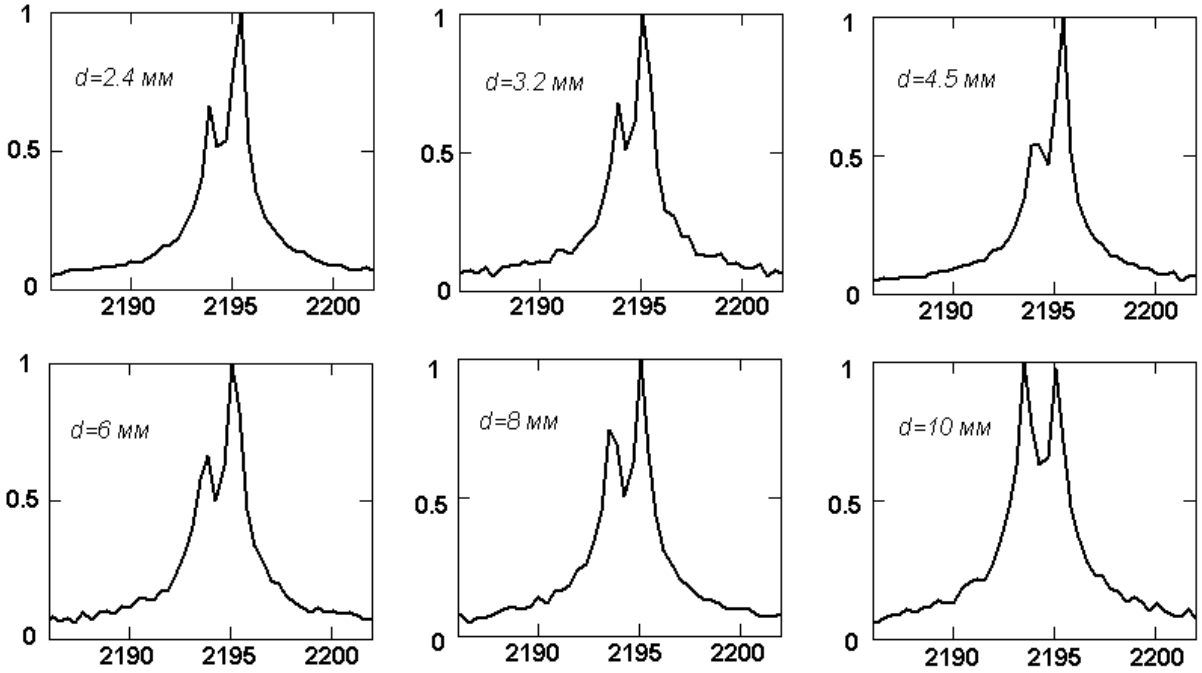


Рис. 2. Вид спектра ЯМР в зависимости от диаметра возмущающего стержня. По оси абсцисс отложена частота в герцах, по оси ординат - спектральная мощность в условных единицах

Данный эксперимент проводился и ранее (см. [1]), но без возможности получения спектра сигнала спада свободной индукции, так из-за несовершенства аппаратуры отсутствовала возможность полной оцифровки сигнала вместе с частотой заполнения,

что очевидно необходимо для получения спектра. Усовершенствование аппаратуры позволило получить спектры ЯМР сигнала. Вычисление спектров по экспериментальным данным производилось в среде MathCad путем Фурье-преобразования оцифрованного сигнала. На рисунке 2 представлены результаты проведенного эксперимента в виде спектра ЯМР сигнала для различных диаметров стержня.

Моделирование

Для анализа полученных спектров было произведено численное моделирование гидродинамики изучаемого движения жидкости в системе ANSYS. Вычисление радиочастотного поля используемого датчика было произведено в среде MathCad. В той же среде производилось и вычисление смоделированного ЯМР сигнала и его спектра.

Так же как в гидродинамике существует два подхода в описании движения жидкости- методы Лагранжа и Эйлера, так же и при вычислении ЯМР сигнала в моделируемом эксперименте существует два аналогичных подхода. В одном случае рассчитывается траектория движения каждого элементарного объема (ЭО) жидкости $\vec{r}_{ЭО}(t)$ с последующим вычислением ЯМР сигнала принимаемого датчиком от выбранного ЭО. При этом используется знание радиочастотного поля в каждой точке траектории движения ЭО, а так же знание начальной намагниченности ЭО, обусловленной действием предварительной поляризации и 90-градусного импульса с учетом положения ЭО в начальный момент времени. На окончательном этапе расчета ЯМР сигнала производится суммирование сигналов от всех ЭО жидкости.

Вычисление ЯМР сигнала в рамках второго подхода основано на предположении о том, что сигнал от отдельного элементарного объема пространства в результате движения меняется только по частоте. Причем сдвиг частоты пропорционален модулю угловой скорости жидкости в рассматриваемом ЭО пространства. Данное предположение позволяет быстро рассчитать сигнал, принимаемый датчиком от произвольного ЭО пространства. Суммирование сигналов от всех ЭО пространства в пределах области между цилиндрами приводит к вычислению полного ЯМР сигнала.

В ходе данной работы произведено сравнение обоих подходов путем сопоставления смоделированных спектров с экспериментальными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проект № 05-08-50280), а так же при финансовой поддержке Администрации Санкт-Петербурга (проект № 02/2.4/17-03/81).

Литература

1. Мельников А.В., Вечерухин Н.М., Бородин П.М. Альтернативный метод наблюдения спинового эха в движущейся жидкости. // Вестник СПбГУ, вып.3 (№ 18), сер. физ. хим., 2000, с.139-142.

ЯМР для исследования закономерностей образования и деструкции сетчатых полимеров

Волкова Н.Н., Ерофеев Л.Н.

142432, Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка Московской обл., ул. Ак. Семенова, 1

Сетчатые полимеры

Сетчатые полимеры обладают сложной многоуровневой структурой, анализ которой, как правило, представляет большие трудности. Тем не менее, современные методы, к которым относится и ЯМР-спектроскопия, при определенных условиях позволяют получать данные о строении полимерных сеток как на химическом, так и на топологическом и надмолекулярном уровнях.

Для редкосшитых полимеров создана теория спектров ЯМР [1-5], базирующаяся на взаимосвязи топологической структуры эластомеров с молекулярной подвижностью и связывающая характеристики спада свободной индукции (ССИ) с концентрацией узлов сетки и с функций распределения по длинам полимерных цепей, соединяющих эти узлы. Такая связь дает возможность исследовать изменение топологической структуры редкосшитых полимеров в процессе их синтеза, термо- и механодеструкции [5-6]. Изучение закономерностей эволюции функций молекулярно массового распределения ММР (ММР линейно связана с функцией распределения по длинам межузловых цепей) в химических и механо-химических процессах необходимо для понимания механизма деградации и создания реальных моделей, описывающих и прогнозирующих физико-механические свойства полимерных сеток.

Для густошитых полимеров и композитов на их основе существуют ЯМР-методики, позволяющие исследовать в реальном времени без нарушения системы изменение фазового состава, степени упорядоченности и микрогетерогенности образцов. Зная закономерности изменения сетчатой структуры полимеров, подвергнутых воздействию внешних факторов, можно предсказать механизм зарождения, развития и распространения дефектов, ответственных за разрушение, термическую стабильность и физико-механические свойства исследуемых полимеров и композитов на их основе.

Физико-механические свойства, термическая стабильность сетчатых полимеров определяются не только их химическим строением. Одним из важнейших факторов, влияющих на их свойства, является молекулярная подвижность. С помощью ЯМР можно установить количественные закономерности, связывающие молекулярную подвижность полимерных цепей с важнейшими свойствами полимерного материала. Так, скорость термодеструкции однородных по структуре аморфных полиэпоксидов зависит от плотности упаковки и, следовательно, от молекулярной подвижности полимерных цепей [7].

Для полимеров, обладающих гетерогенной, или микрогетерогенной структурой (сетчатые полиэфирдиметакрилаты [8]), скорость деструкции, а порой и механизм определяются долей областей с пониженной плотностью сшивания и повышенной молекулярной подвижностью.

В кристаллических полимерах различие молекулярной подвижности (например, у изомеров поли-1- и 2-метил-5-винилтетразолов) приводит к существенной разнице температур плавления. Плавящийся при высокой температуре поли-1-метил-5-винилтетразол разлагается с заметной скоростью при более высоких температурах, чем поли-2-метил-5-винилтетразолов, макромолекулы которого обладают большей молекулярной подвижностью.

Превращения сложных материалов

Метод ЯМР позволяет наблюдать за изменением структуры полимерных молекул в сложных системах. В качестве примера можно привести возможность исследования изменения структуры бурых и каменных углей при хранении, при тепловом и механическом воздействии. При длительном хранении углей происходит уменьшение молекулярной подвижности их органической составляющей, что может являться следствием процессов, связанных с реакциями конденсации и полимеризации органических молекул.

ЯМР и нанохимия

В настоящее время интенсивно разрабатываются теории, позволяющие связать характеристики ЯМР со свойствами наноразмерных структур, что из-за малой чувствительности метода представляет большие трудности. Тем не менее, ЯМР оказывается достаточно чувствительным методом при изучении закономерностей превращения систем и структур, состоящих из наноразмерных объектов.

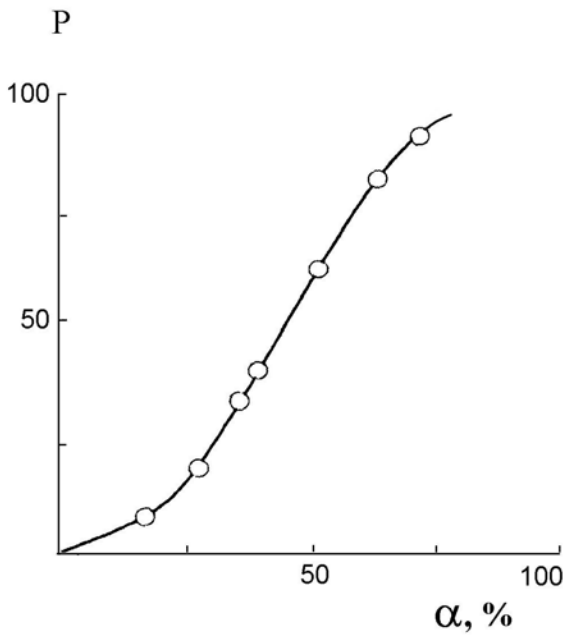


Рис. 1. Зависимость массовой доли густосшитых зерен полимера ТГМ-3 от глубины полимеризации

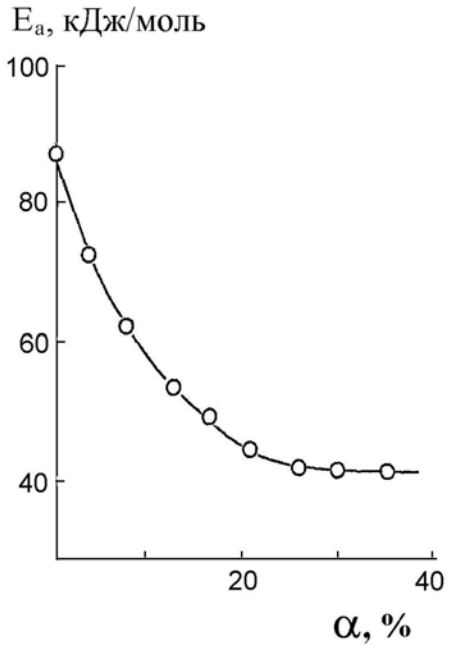


Рис. 2. Изменение энергии активации диффузионного движения олигомера ТГМ-3 с ростом α

В работе [8] на примере трехмерной радикально-цепной полимеризации диметакрилового эфира триэтиленгликоля (ТГМ-3) показаны возможности метода ЯМР в исследовании эволюции супрамолекулярных и наноразмерных систем. При анализе изменений ССИ и температурных зависимостей времени спин-спиновой релаксации T_{2e} в процессе полимеризации установлено, что при глубине полимеризации **α** ~ 20% система состоит из «бесконечного кластера» (термин теории перколяции) густосшитых наноразмерных зерен полимера ТГМ-3 и молекул олигомера. На рис. 1 приведена зависимость, показывающая накопление массовой доли протонов густосшитых зерен по мере роста глубины полимеризации ТГМ-3. Определены активационные параметры молекулярного движения полимеризационной системы на разных глубинах процесса (рис. 2). Высокие значения энергии активации молекулярного движения E_a позволяют

сделать вывод о том, что наблюдаемое движение является диффузией молекул олигомера в застеклованной полимеризационной системе. Уменьшение E_a от 88 до 40 кДж/моль в интервале **α** от 0 до 20% связано с образованием супрамолекулярных агрегатов из густосшитых наноразмерных зерен полимера, возникновение которых оказывает разрыхляющее действие на матрицу застеклованного олигомера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 06-03-32813а.

Литература

1. Готлиб Ю.Я., Лифшиц М.Н., Шевелев В.А., Лишанский И.С., Баланина И.В., *Высокомолек. соед.* А. 1976, **18**, №10, 2299.
2. Марченков В.В., Хитрин А.К., *Хим. физика*. 1984, **3**, № 10, 1399.
3. Кулагина Т.П., Марченков В.В. Провоторов Б.Н., *Высокомолек. соед.*, А. 1989, **31**, № 2., 381.
4. Сандаков Г.И., Тарасов В.П., Волкова Н.Н., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Ерофеев Л.Н., Хитрин А.К., *Высокомолек. соед.,* Б. 1989, **31**, № 11, 821.
5. Волкова Н.Н., Сандаков Г.И., Сосиков А.И., Ольхов Ю.А., Смирнов Л.П., Сумманен К.Т., *Высокомолек. соед*., А. 1992, **34**, № 3, 77.
6. Sandakov, G.I., Smirnov, L.P., Sosikov, A.I., Summanen, K.T., Volkova, N.N., *J.Polym. Sci., Polym. Phys.,* 1994, 32, № 9, 1585.
7. Волкова Н.Н., Богданова Л.М., Сумманен Е.В., Шумм Б.А., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П., *Высокомолек. соед.*, 2001, **43**, № 10, 1773.
8. Волкова Н.Н., Сосиков А.И., Березин М.П., Королев Г.В., Ерофеев Л.Н., Смирнов Л.П., *Высокомолек. соед.*, А. 1988, **30**, № 10, 2133-2140.

Перспективы использования комплексов гадолиния(III) с производными п-трет-бутилтиакаликс[4]арена в магнитно-резонансной томографии

Зиятдинова А.Б., Амиров Р.Р., Стойков И.И., Антипин И.С., Жуков А.Ю.

420008, Химический институт им. А.М. Бутлерова КГУ, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

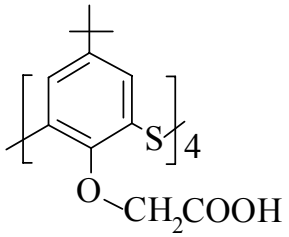
Введение

Магнитно-резонансная томография (МРТ), основанная на явлении ядерного магнитного резонанса, стала важным методом диагностики многих видов патологий [1]. Однако во многих случаях необходимы вещества, усиливающие контрастность изображения. К настоящему времени подавляющее большинство коммерчески доступных контрастных агентов – комплексных соединений гадолиния(III) с полиаминополикарбоксилатами – не проявляют сродства к определенным тканям органов и характеризуются достаточно низкой релаксивностью (3000-5000 $M^{-1}c^{-1}$) [2]. В целях снижения токсической нагрузки на организм актуальна разработка новых типов лигандов, комплексы которых с парамагнитными зондами обладали бы селективностью и высокой релаксационной эффективностью. Большой потенциал в этом плане имеют каликсарены, способные проявлять специфичность за счет включения фрагментов белков в ароматическую полость.

Введение заместителей различной природы расширяет возможности каликсаренов, уже зарекомендовавших себя в качестве рецепторов положительно заряженных субстратов [3]. Например, наличие гидрофобных заместителей позволяет каликсаренам встраиваться в организованные структуры (мицеллы, везикулы, липосомы) и проникать через биомемраны. Особый интерес вызывают хелатирующие производные каликсаренов, способные к прочному связыванию ионов металлов. Если последние обладают парамагнитными свойствами, то подобные системы удобно изучать методом ядерной магнитной релаксации, позволяющим следить за микроокружением зонда (иона металла) даже в опалесцирующих растворах [4].

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны хелатирующие п-третбутилтиакаликс[4]арены с тетра-ацетатными (SC[4]Ac) и тетра-N-ацетилглицинатными (SC[4]Gly) заместителями по нижнему ободу. Формулы каликсаренов приведены на рис. 1.



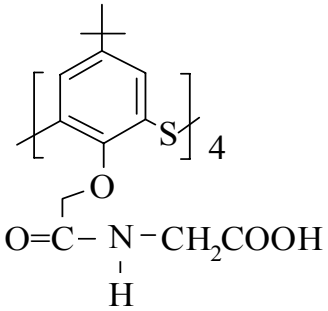


Рис. 1. Формулы тиакаликсаренов SC[4]Ac и SC[4]Gly соответственно

Исследование взаимодействия ионов Gd(III) с тиакаликсаренами в конформациях конус, частичный конус и 1,3-альтернат вели методом ядерной магнитной релаксации. Времена протонной спин-решеточной релаксации (T_1, с) измеряли на приборе

Bruker the minispec с рабочей частотой 19.65 МГц. «Парамагнитный» вклад в скорость релаксации ($\frac{1}{T_{1p}}$, c^{-1}) определяли по формуле

$$\frac{1}{T_{1p}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1d}},$$

где $\frac{1}{T_{1d}}$ = 0.4 c^{-1} - т.н. «диамагнитный» вклад (скорость релаксации в отсутствие парамагнитных добавок) [4]. Релаксивность (R_1, $M^{-1}c^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$R_1 = \frac{1}{C_M T_{1p}},$$

где C_M – концентрация ионов Gd(III), М.

Результаты и обсуждение

Обнаружено, что в водных растворах ионы гадолиния(III) взаимодействуют с карбоксильными группами тиакаликсаренов SC[4]Ac и SC[4]Gly с образованием комплексов в нейтральной области pH. В кислой среде металлокомплексы разрушались вследствие протонирования карбоксильных групп лигандов, а в щелочной среде - из-за гидролиза ионов зонда. Водные растворы каликсареновых металлокомплексов опалесцировали и оказались нестабильными во времени. Для стабилизации систем в раствор вводили мицеллообразующие неионные поверхностно-активные вещества (НПАВ). На рисунке 2 представлена зависимость релаксивности от кислотности среды системы Gd(III) – SC[4]Gly в мицеллярном растворе оксиэтилированного додеканола Brij-35.

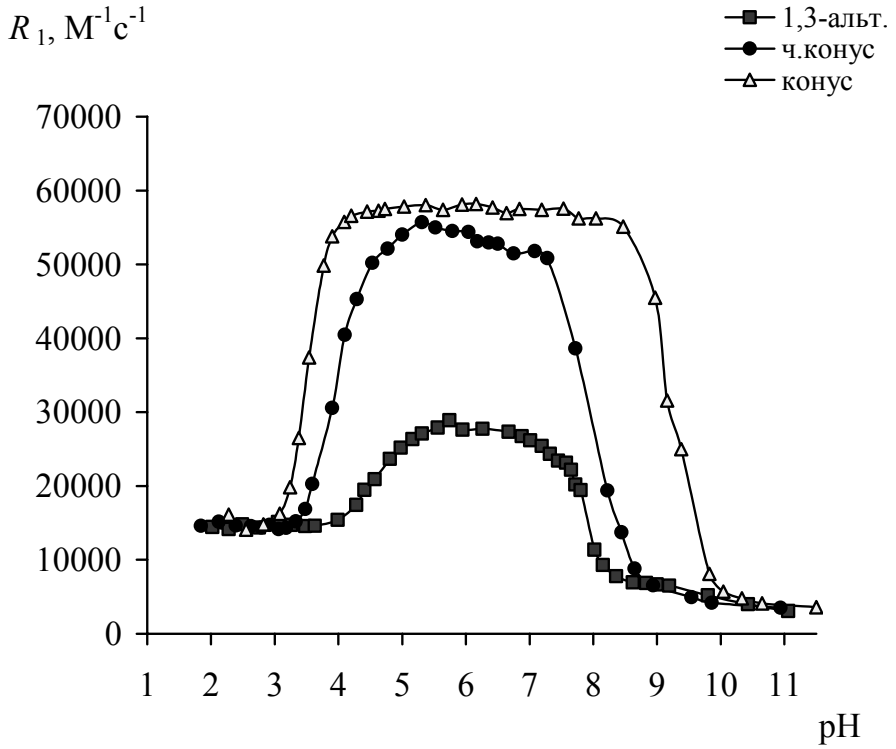


Рис. 2. Зависимость релаксивности R от кислотности среды системы, содержащей 0.1мМ $Gd(NO_3)_3$, 0.25 мМ SC[4]Gly и 10 мМ Brij-35

Из рисунка видно, что релаксивность достигает высоких значений (до 60000 $M^{-1}c^{-1}$) по сравнению с аква-ионом зонда (14000 $M^{-1}c^{-1}$) и сохраняется в широком диапазоне pH для конформаций конус (pH 4.5–9) и частичный конус (pH 5.5–8). В случае конформации 1,3-альтернат, релаксивность не превышает 25000 $M^{-1}c^{-1}$. Детальное изучение зависимости скорости релаксации от концентрации ПАВ при pH 6 показало, что увеличение концентрации Brij-35 ведет к росту релаксивности и большей устойчивости во времени систем Gd(III) с тиакаликсаренами в конформаций конус и частичный конус. Напротив, в случае конформации 1,3- альтернат избыток Brij-35 проводит к понижению скорости релаксации, вероятно, вследствие разрушения комплексов мицеллами НПАВ.

Интересно отметить, что значение релаксивности в случае SC[4]Ac в конформации частичный конус (при 50 мМ Brij-35) достигала 110000 $M^{-1}c^{-1}$. Смена Brij-35 на другой НПАВ - оксиэтилированный изооктилфенол (Triton-405) - привела к падению релаксивности, вероятно, вследствие более сильного взаимодействия ПАВ с тиакаликсареном.

Прочность ассоциатов Gd(III) с дифильными каликсаренами была оценена методом конкурентных реакций с участием анионов иминодиуксусной и нитрилотриуксусной кислот. Недостаточная устойчивость выявленных каликсареновых металлокомплексов (особенно в присутствии конкурирующих лигандов) пока не позволяет рассматривать их в качестве самостоятельных контрастных агентов. Однако предложенный принцип создания комплексов гадолиния на основе хелатирующих каликсаренов в конформациях конус и частичный конус, может быть полезен в МРТ при разработки новых контрастных агентов, сочетающих повышенную прочность с высокой релаксационной эффективностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-03-32063) и программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП.2.1.1.4794).

Литература

1. П.А. Ринк, Магнитный резонанс в медицине // Пер. с англ. под ред. В.Е.Синицына. - М.: Гэотар, 2003. - 226 с.
2. Р.Р. Амиров, Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Применение в МР-томографии и химии растворов. - Казань: Новое знание, 2005. - 316 с.
3. Ж.-М Лен, Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. / Пер. с англ. под ред. В.В. Власова, А.А. Варнека. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
4. А.А. Попель, Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. М.: Химия, 1978. - 224 с.

Наночастицы феррита в матрице боратного стекла

Иванова О.С., Иванцов Р.Д.

660036, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Академгородок

Введение

Работа посвящена изучению магнитных и магнитооптических свойств стекол K_2O-Al_2O_3-B_2O_3, допированных оксидами Fe и Mn, в которых формируются наночастицы ферритов. Получены характеристики формирующихся в исходных и термообработанных стеклах наночастиц, установлены корреляции в цепочке: технологические параметры – размер и структура наночастиц – свойства стекла.

Образцы

Исследованные стекла изготовлены в ГОИ им. С.И. Вавилова (г. Санкт-Петербург) под руководством С.А. Степанова. Для синтеза стекол $22.5K_2O22.5Al_2O_355B_2O_3$ были использованы KNO_3, Al_2O_3 и H_3BO_3 в соответствующих концентрациях. В шихту вводились оксиды Fe_2O_3 и MnO в концентрациях в масс. % сверх 100 масс. % основного состава. Стекла варились при 1100 °C в окислительных условиях. После выдержки при температуре варки в течение двух часов стекольная масса выливалась на стальные листы в пластины толщиной около 1 см, и охлаждалась до температуры 380 °C. Дальнейшее охлаждение производилось в режиме отжига. Полученные пластины разрезались на отдельные образцы, полировались, а затем образцы, синтезированные в одном цикле, подвергались дополнительной термообработке в различных режимах, отличающихся длительностью и температурой.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования исходных стекол, то есть стекол, не подвергнутых дополнительным термообработкам, с помощью электронного магнитного резонанса (ЭМР) и магнитооптического эффекта Фарадея, показали, что уже непосредственно после синтеза в стеклах возникают неоднородности распределения парамагнитных ионов и формируются магнитные кластеры. В этих процессах роль ионов Mn оказывается решающей. Типичные спектры ЭМР показаны на рис.1, откуда видно как изменяется структура спектров при изменении концентрации Mn при одинаковом содержании Fe в образцах. Структура в области g=2, а также температурные изменения спектра свидетельствуют о значительном вкладе магнитных кластеров в резонанс.

В стеклах, подвергнутых дополнительным термообработкам, формируются наночастицы, как об этом свидетельствуют данные электронно-микроскопических исследований. На рис. 2 приведены изображения некоторых образцов.

Исследование эффекта Мессбауэра показали, что характеристики окружения ионов железа типичны для феррита марганца с разной степенью отклонений от стехиометрического состава и включениями алюминия. Степень совершенства наноразмерных кристаллов зависит от концентраций Fe и Mn и от режимов термообработки.

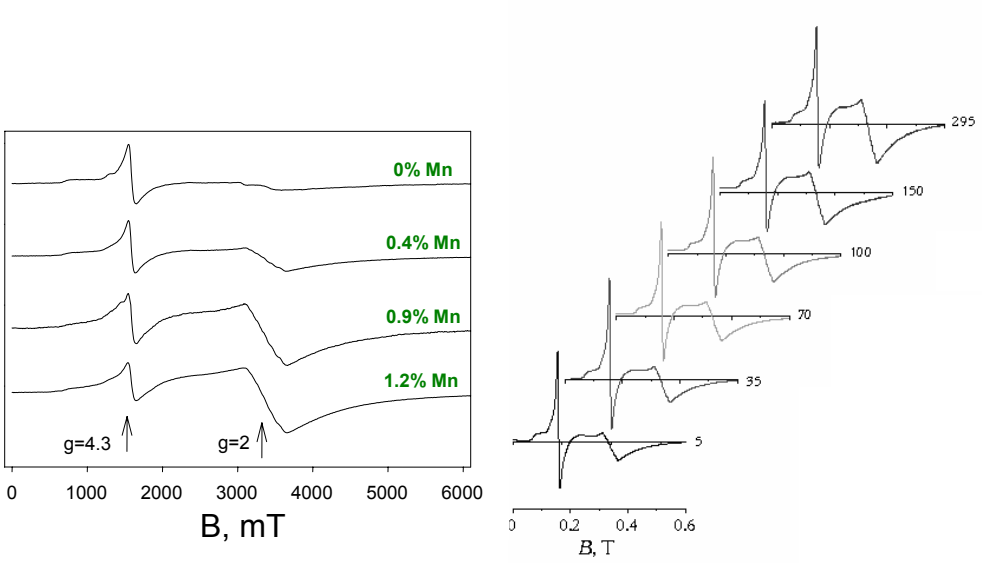


Рис. 1. Слева: спектры ЭМР исходных образцов, содержащих 1.5 масс. % Fe_2O_3, с различной концентрацией Mn при 300 К в X-диапазоне частот. Справа: спектры ЭМР (сигнал, умноженный на температуру) образца, содержащего 0.4 масс. % MnO при различных температурах

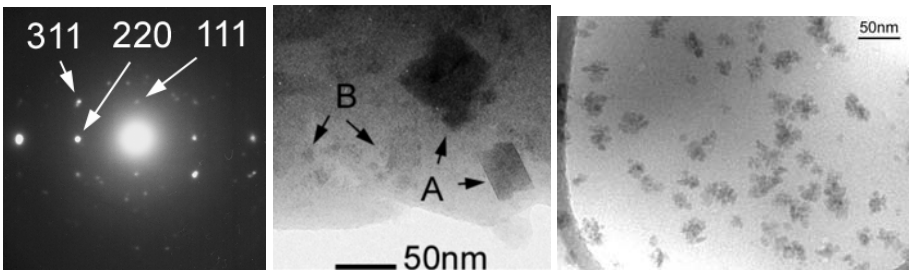


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение частиц для образцов, термообработанных при 520 ºС и (560+600) ºС (а,б) и электронная дифракция от большой частицы обозначенной стрелочкой

Формирование наночастиц объяснено фазовым расслоением исходного стекла и диффузией магнитных ионов в области межфазовых границ. Выявлена сложная роль марганца в процессах формирования наночастиц: при низких концентрациях марганец играет роль катализатора процесса формирования наночастиц, но сам в наночастицы не входит, при увеличении концентрации марганец входит в наночастицы, образуя феррит марганца.

Установлены корреляции между характеристиками наночастиц и магнитными и магнитооптическими свойствами стекол. Показано, что образцы с наночастицами размерами до 8 нм, характеризуются суперпарамагнитным поведением с низкими температурами блокировки (~20 К) и сильным возрастанием магнитного момента при понижении температуры. Образцы с частицами ~20 нм при комнатной температуре являются ферримагнитными. Образцы, содержащие частицы разных размеров, характеризуются суперпозицией ферримагнитных и суперпарамагнитных свойств.

Выявлена область концентраций и технологических условий, обеспечивающих формирование наноразмерных монокристаллов феррита марганца. Показано, что такие образцы обладают большой величиной эффекта Фарадея, магнитооптической добротности и остаточного эффекта в практически важной спектральной области 0.8-1.5 мкм.

Молекулярная динамика в системе ацетонитрил - хлористый литий – пористрая матрица

Иевлев А.В., Чернышев Ю.С.

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

Введение

Неупорядоченные углеродные наноматериалы и углеродные нанотрубки [1] с мезоразмерными (2 – 100 нм) порами благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств находят широкое применение для разработки современных функциональных материалов. Углеродные наноматериалы вместе с органическим электролитом на основе таких неводных растворителей, как ацетонитрил, циклические и линейные карбонаты и эфиры, составляют материаловедческую основу современных накопителей электрической энергии – литий-ионных аккумуляторов [2] и суперконденсаторов [3]. Однако дальнейший прогресс в этой области сдерживается отсутствием достоверной информации о микродинамике и трансляционной подвижности компонентов органического электролитного раствора в условиях микропористой среды. С учетом этого нами предпринята попытка комплексного исследования молекулярной динамики органических электролитов в модельных пористых средах на основе импульсного ЯМР и компьютерного моделирования [4].

Результаты и обсуждение

В данной работе приведены предварительные результаты изучения молекулярной подвижности в растворах *LiCl* в ацетонитриле для двух модельных матриц, образованных микропористым углем с диаметром пор порядка 10÷12 Å, а также для оксида алюминия с размером пор около 60 Å. На основе измерения времен спин-спиновой, спин-решеточной релаксации и коэффициентов самодиффузии молекул ацетонитрила и ионов *Li* анализируется микродинамика растворителя и ионов. Показано, что геометрия пористой среды существенным образом влияет на транспортные свойства органического растворителя. Комплексное сопоставление релаксационных и диффузионных характеристик раствора позволяет разделить влияние внутренних и внешних градиентов магнитного поля при оценке трансляционной динамики частиц методом спинового эха.

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-08-00548.

Литература

1. S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. Carbon Nanotubes. Wiley-VCH, 2004.
2. K. Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. Chem. Rev. 2004, 104, pp. 4303-4417.
3. Yu. Maletin et al. Matching the nanoporous carbon electrodes and organic electrolytes in double layer capacitors. Appl. Phys. A(2006) 82, №4, 653-657
4. V. Matveev, Y. Chernyshev and O. Kalugin. Transport phenomena in nonaqueous electrolyte solutions confined by carbon nanomaterials. NMRCM 2007, p. 19.

Визуализация молекул в компьютерном моделировании

Неверов В.

198504, С.-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, д. 3, физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

Введение

Одной из интересных особенностей молекулярной динамики является возможность собственными глазами наблюдать за атомами и молекулами. Эта возможность появляется потому, что, проводя компьютерный эксперимент, мы в любой момент времени знаем координаты и скорости всех атомов исследуемой системы. Каждый атом можно представить в виде шарика определенного радиуса, соединить эти шарики линиями связей, и, основываясь на этом, получить трехмерные изображения молекул. По понятным причинам, молекулярная динамика не имеет ограничений, присущих даже самому лучшему электронному микроскопу. С другой стороны, такая визуализация не может дать никакой качественно новой информации о веществе, так как изображаются не сами молекулы, а лишь их математические модели. Тем не менее, графическое изображение атомов и молекул может быть полезным. Во-первых, оно позволяет нагляднее представить себе, как выглядят наши представления об устройстве вещества. Во-вторых, это удобный способ контроля за моделируемыми системами: глядя на картинку, иногда гораздо проще понять, что же на самом деле моделируется. В-третьих, по записанным траекториям движения атомов можно создать последовательный набор картинок, который, будучи переведенным в видеоформат, позволит уже увидеть, как происходит движение внутри вещества.

Инструментарий

Визуализация осуществляется с помощью специальных программ, на вход которым подаются координаты атомов в каком-нибудь из распространенных форматов. Кроме координат, в этих форматах часто необходимо также указывать некоторые дополнительные параметры, например, заряды и имена атомов, названия молекул, номера атомов в молекулах и самих молекул, информацию о связях и так далее. В докладе будет представлен краткий обзор существующих сегодня программ для визуализации молекулярной структуры вещества, а также рассказ о том, в какие цвета можно и нужно красить атомы.

Визуализация молекулярного движения

Одним из самых интересных применений визуализации молекулярной динамики являются фильмы о молекулярном движении. Можно собственными глазами увидеть, как происходит тот или иной физический процесс, и как на его прохождение влияют параметры внешней среды и модельных потенциалов. Во время доклада будут представлены четыре учебных мультфильма о различных физических процессах,. По своему уровню мультфильмы рассчитаны на школьников и студентов младших курсов.

Один из мультфильмов посвящен жидким кристаллам и конформационному движению молекул. На примере жидкого кристалла 5CB рассказано о том, что такое жидкий кристалл и в чем его главное отличие от других фазовых состояний, а также показано, как можно наблюдать направление преимущественной ориентации молекул – директора. Кроме этого, показаны конформационные переходы, совершаемые молекулами.

Другой мультфильм посвящен растворению соли в воде. В нем показан кристалл NaCl, окруженный водой, и то, как постепенно ионы начинают отходить от кристалла и

связываться с молекулами воды. Кроме этого, сделана попытка проследить за жизнью разделенной пары Na–вода–Cl.

Третий мультфильм – о несмешивающихся жидкостях. Для моделирования выбраны бензол и вода, которые были полностью перемешаны в начальной конфигурации. Показано, как постепенно происходит полное разделение жидкостей и как, в конечном итоге, группируются молекулы воды и бензола.

В четвертом мультфильме изображен процесс испарения спирта из смеси спирта и воды. Молекула воды способна образовывать до четырех водородных связей, что является причиной аномалий многих ее свойств, в частности, высокой температуры кипения. Из смеси спирта и воды, уравновешенной при температуре между точками кипения этанола и воды и помещенной в вакуум, будут вылетать преимущественно молекулы этанола, так как вода удерживается в изначальном объеме водородными связями. В мультфильме показано, как выглядит такое испарение с поверхности жидкости.

В докладе будет также рассказано о способах и особенностях моделирования процессов, изображенных в мультфильмах, о методах создания таких мультфильмов, а также о наблюдении объемных изображений молекулярной структуры.

Продольная ЯМР-релаксация в целлюлозе

Никольская Е.А., Грунин Л.Ю., Карасев Д.В., Грунин Ю.Б.

424000, Марийский государственный технический университет, Йошкар-Ола, пл. Ленина, 3

Введение

Полисахариды являются чрезвычайно сложным и интересным объектом исследования. Несмотря на огромное количество материалов по изучению полисахаридов [1,2], в частности, целлюлозы, нельзя совершенно точно описать все особенности ее структурной организации. Известно, что целлюлоза относится к так называемым частично-кристаллическим полисахаридам, надмолекулярная структура которых включает в себя кристаллические области и менее упорядоченные «аморфные» участки. В представленной работе было предложено описание процесса продольной магнитной релаксации в частично-кристаллических полимерах, и сделана попытка оценить вклады в ЯМР релаксационные процессы в аморфных и кристаллических областях полисахаридов с целью объяснения их структурной организации и количественной оценки.

Образцы

В качестве исследуемых образцов были выбраны различные типы целлюлоз: хлопковая, сульфитная вискозная, сульфатная из смешанных лиственных пород, сульфатная беленая и небеленая из хвойной древесины. Приготовленные образцы высушивались до абсолютно-сухого состояния при 106ºС в течение 10 часов. Измерения параметров ЯМР-релаксации проводились с помощью универсального ЯМР-спектрометра низкого разрешения Spin Track производства организации «Резонансные Системы» с резонансной частотой 19.2 МГц, диаметром пробирки 10 мм и длительностью 90-градусного импульса 1.9 мкс. Время восстановления чувствительности датчика 8.5 мкс.

Результаты и обсуждение

Ранее нами был предложено описание процесса спин-решеточной релаксации [3], суть которого состоит в том, что скорость спин-решеточной релаксации можно представить в виде суммы скоростей продольной релаксации R_{1D}, обусловленной диполь-дипольными взаимодействиями, и релаксации R_{1p} через специфические центры «оттока» энергии спинового резервуара в решетку в виде различных дефектов в кристаллитах (1):

$$R_1 = R_{1D} + R_{1p}.$$

Принимая во внимание особенности структуры целлюлозы, скорость продольной релаксации R_{1D}, также как и R_{1p}, можно представить в виде суммы скоростей релаксации двух компонент – менее упорядоченной R_{1D}^{a} и более упорядоченной R_{1D}^{c}.

Нами были проведены расчеты скоростей R_{1D}^{a} и R_{1D}^{c} релаксации по диполь-дипольному механизму, и с помощью теории Бломбергена-Парселла-Паунда [2, 4] были оценены значения времен корреляции для менее и более упорядоченных областей. Сначала измерялись скорости поперечной релаксации для дублета и для центрального пика в спектрах, затем определялись времена корреляции, а потом по известным временам корреляции рассчитывались времена продольной релаксации по дипольному механизму. Оказалось, что для более упорядоченных областей основной вклад в продольную релаксацию вносит релаксация за счет центров «оттока», а для менее упорядоченных областей – дипольная релаксация. Центрами «оттока» или релаксационными центрами, во-видимому, и являются менее упорядоченные участки.

Учитывая, что скорость спин-решеточной релаксации R_{1p} находится в прямой зависимости от коэффициента спиновой диффузии, надо полагать, что она зависит от

доступности путей переноса поляризации, т.е. возрастает с увеличением степени кристалличности, присутствия плотно упакованных структур, длинных цепей макромолекул и т.д. и уменьшается при наличии различных примесей, дефектов, оборванных цепочек и т.п. Так как в менее упорядоченных областях с более высокими временами корреляции по сравнению с более упорядоченными, спиновая диффузия, значительно ослабевающая при возрастании подвижности цепей, менее эффективна, поэтому, несмотря на существующую упорядоченность [5], вкладом в скорость релаксации $R_{1\rho}$ менее упорядоченных участков можно пренебречь.

Для измерения времен продольной диполь-дипольной релаксации была применена стандартная импульсная последовательность [4], состоящая из двух импульсов – 180-градусного и 90-градусного с переменным шагом τ между ними, с отстройкой частоты от резонанса на 15 кГц. Спектры, форма которых представляет собой центральный пик на частоте отстройки и дублет, хорошо аппроксимируемые суммой трех функций Лоренца, снимались для каждого значения шага τ. Для вычисления вкладов в продольную релаксацию от менее и более упорядоченных участков структуры целлюлозы строились зависимости амплитуд центральных пиков и дублетов от τ. Дублет в спектрах представляет собой сигнал от более упорядоченных областей с коротким временем спин-спиновой релаксации (до 20 мкс) и характерной для всех типов целлюлоз осцилляцией. Длинная компонента в ССИ в результате преобразования Фурье в спектрах имеет вид центрального пика.

При увеличении длительности τ амплитуда центрального пика постепенно уменьшается, при этом форма дублета остается неизменной (рис. 1). Начиная с определенного значения τ, при котором центральный пик зануляется, начинается последовательный рост амплитуды пика и уменьшение площади дублета. При дальнейшем увеличении τ мы наблюдаем только центральный пик. Из этого следует, что вклад от протонов двух областей в процесс продольной релаксации разный. Принимая во внимание также, что форма спектров целлюлоз не описывается одной гауссовой линией, а представляет собой сумму центрального пика и дублета, можно сделать вывод, что между спинами, формирующими сигналы центрального пика и дублета, существует медленный обмен. Причем для всех рассматриваемых целлюлоз время спин-решеточной релаксации для более упорядоченных областей в спектре оказывалось больше, чем для менее упорядоченных, что подтверждает выбранный нами подход к описанию спектральной формы целлюлоз. Можно сделать предположение, что к более упорядоченным областям с характерными временами корреляции относятся кристаллические участки в структуре целлюлозы, а за появление центрального пика ответственны менее упорядоченные или «аморфные» области, а также прочно связанная вода.

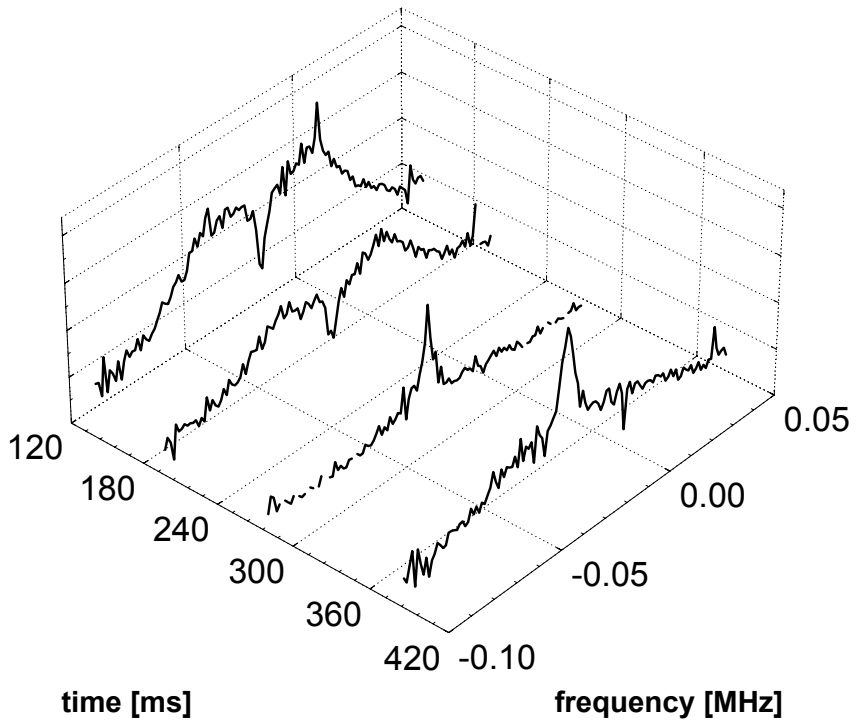


Рис. 1. Зависимость формы спектра хлопковой целлюлозы от времени τ в последовательности 180°-τ-90° (отстройка от резонанса 25 кГц)

Таким образом, появляется возможность разделения и количественной оценки вкладов в продольную релаксацию от аморфных участков и кристаллических областей, а также расчета соотношения менее упорядоченной и более упорядоченной фракций в частично-кристаллических полисахаридах.

Литература

1. Грунин Ю.Б. Анализ системы целлюлоза- вода модифицированными методами протонного магнитного резонанса: Дисс. доктора хим. наук. Рига, 1989. – 448 с.
2. Грунин Л.Ю. Протонная магнитная релаксационная спектроскопия природных полимеров: Дисс. канд. хим. наук. Йошкар-Ола, 1998. – 142 с.
3. Грунин Л.Ю., Никольская Е.А., Карасев Д.В., Грунин Ю.Б. ЯМР-релаксация и спиновая диффузия в полисахаридах: теоретические аспекты и практические приложения // Структура и динамика молекулярных систем: сб. тезисов. Вып. XIV. –Казань: КГУ им. В.И. Ульянова-Ленина, 2007. С.71.
4. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях: Пер. С англ. - М.: Мир, 1990. - 711с.
5. Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю., Никольская Е.А. Импульсный метод ЯМР для определения термодинамических характеристик адсорбционных процессов в биополимерах // Журнал физической химии, 2007, том 81, № 7, с. 1165-1170.

Использование серий прямоугольных радиочастотных импульсов для выделения слоя в ЯМР томографии

Паршина В.Л.

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

Введение

Томография на основе ядерного магнитного резонанса, или ЯМР-томография является хорошо известным методом медицинской диагностики. Особенностью ЯМР-томографии является, что смысл томографического изображения меняется в зависимости от условий эксперимента. Это позволяет решать с помощью нее различные задачи: исследование протонной плотности объекта, исследование движущихся жидкостей (в медицине – ЯМР-ангиография), диагностика патологий с помощью изображений, контрастированных по временам релаксации и т.п.. Кроме медицины, ЯМР-томография применяется в промышленности: ЯМР-мониторинг потоков, ЯМР-томография для контроля качества пищевой и парфюмерной продукции, в материаловедении (исследование пористых образцов) а также в нефтяной промышленности (ЯМР-каротаж нефтяных скважин). В настоящее время наиболее распространена ЯМР томография, где объект исследуется послойно, т.е. интересующий объем условно разбивается на слои, и строится двумерное изображение плоскости каждого слоя. Для выделения слоя и пространственного кодирования используется магнитное поле, имеющее градиенты в различных направлениях. Чтобы выделить слой, во время действия радиочастотного (РЧ) импульса включается поле с градиентом, действующим в направлении, перпендикулярном выделяемому слою. РЧ импульс возбуждает максимальный сигнал ядерной индукции в плоскости, в которой ларморова частота точно совпадает с частотой заполнения РЧ импульса («резонансной плоскости»). По мере удаления от плоскости в обоих направлениях условие магнитного резонанса нарушается, и сигнал постепенно ослабевает. Таким образом формируется слой, от которого принимается еще достаточно сильный сигнал ядерной индукции. Вклады от плоскостей, далеких от резонансной плоскости искажают изображение и приводят артефактам. Представленное сообщение посвящено развитию метода повышения качества выделения слоя, доложенного ранее [2, 3].

Обоснование метода

Для решения этой проблемы вместо одного были использованы последовательности прямоугольных РЧ импульсов. «90-градусный» РЧ импульс поворачивает вектор макроскопической намагниченности на угол 90 градусов, тем самым создавая максимальную поперечную намагниченность, которая определяет величину сигнала ЯМР. После возбуждения слоя 90 градусным РЧ импульсом включаются кодирующие градиенты по двум осям, регистрируемый сигнал после Двумерного преобразования Фурье превращается в изображение. В данной работе возбуждающий 90 градусный импульс был разделен временными промежутками на 10 частей. Равные интервалы соответствуют последовательности DANTE [1], неравные – модифицированные последовательности [2]. К настоящему времени исследованы селектирующие свойства 4 модифицированных последовательностей. Две из них ранее были представлены в [2,3], другие две модификации были получены с использованием программы, созданной в среде Mathcad, и ранее в эксперименте не применялись. Свойство модифицированных последовательностей улучшать качество выделения слоя было продемонстрировано на одномерных проекциях протонной плотности вдоль выделенного направления.

Эксперимент

На минитомографе сектора медицинской томографии НИИФ им В.А. Фока СПбГУ, работающего в поле 7 мТл, были выполнены эксперименты, демонстрирующие эффективность предложенного метода. В качестве образца был взят контейнер с тремя ампулами, диаметр которых равен 0,8 см, наполненными водой с парамагнетиком (см рис.1а). Расстояние между двумя ампулами в верхнем слое 2 см, расстояние между слоем с одной ампулой и слоем с двумя ампулами - 1 см. Плоскость выделения перпендикулярна оси Y, место расположения плоскости – нуль расстройки (точный резонанс). Положение нуля может быть изменено путем изменения величины постоянного магнитного поля. Одномерные проекции протонной плотности образца получены вдоль осей X, Y.

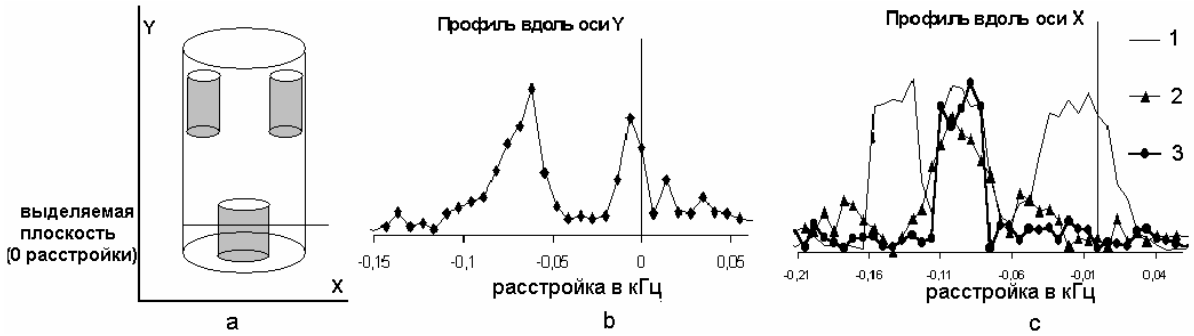


Рис. 1. Схема образца и экспериментально полученные проекции

Результаты

На рис.1b показана проекция распределения плотности протонов в образце на ось Y, полученная без выделения слоя, два пика соответствуют слоям с одной и двумя ампулами. Как видно, нуль расстройки находится на уровне слоя с одной ампулой. На рис.1с приведена проекция трех ампул на ось X (линия 1,без маркера), где три пика соответствуют трем ампулам. На этом же рисунке изображены проекции, полученные при выделении слоя с одной ампулой: с применением DANTE (линия 2 с треугольными маркерами), на рисунке виден один пик по центру и небольшие пики по обеим сторонам; и аналогичная проекция, полученная с использованием модифицированной последовательности (линия 3 с круглыми маркерами), также виден один пик, но боковые пики, которые представляют собой артефакт, значительно уменьшены. Как видно из полученных проекций обе импульсные последовательности хорошо выделяют слой, однако модификация по своим селектирующим свойствам превосходит DANTE.

Литература

1. G.A.Morris and R.F.Freeman «Selective Excitation in Fourier Transform NMR» Journal of Magnetic Resonance N29 p435-462
2. В.Л.Паршина К.В.Тютюкин В.В.Фролов «Выделение слоя в ЯМР томографии с использованием модифицированной последовательности DANTE» Книга тезисов Международного симпозиума и летней школы в СПб «ЯМР в конденсированных средах»2006 стр.88
3. В.Л.Паршина «Использование последовательности радиочастотных импульсов в ядерной магнитной томографии для выделения слоя» Сборник трудов молодежной научной конференции «Физика и Прогресс», Санкт-Петербург 2006 стр.146

Разделение сдвигов линий, связанных с обменным и сверхтонким взаимодействиями, в спекртах ЭПР

Пасуманский А.Е., Баранов В.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет

Введение

Методы спинового зонда и спиновой метки широко используются в химических, биологических и физических исследованиях. По изменению параметров ЭПР спинового зонда или метки можно судить о процессах, которые протекают в изучаемой системе. Основными параметрами спектров ЭПР в подобных исследованиях являются ширины и сдвиги линий ЭПР. Из-за того, что сдвиги линий определяются как скоростью спинового обмена, так и величиной СТР, они практически не интерпретировались и были малоинформативны. В случае слабых магнитных полей был предложен метод разделения вкладов обменного и сверхтонкого взаимодействий. Целью данной работы являлось проведения подобного разделения (при некоторых допущениях) для случая сильных полей и определение констант спинового обмена.

Образцы

Для изучения использовались растворы радикала, сожержащего ^{15}N (см. рис. 1), в трех растворителях: ацетон, изопропанол и ацетониртил.

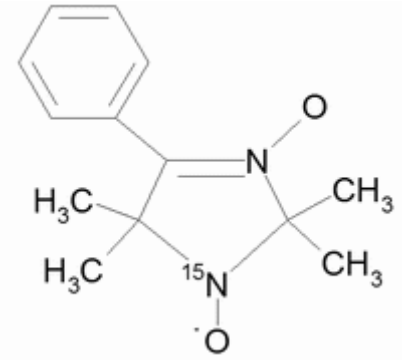


Рис. 1. Исследуемый радикал

Данный радикал не исследовался ранее, поэтому любая информация о нем может быть полезна. В случаях с каждым растворителем были сняты концентрационные зависимости ширины линии и расщепления в пределах концентраций 0,0005 ÷ 0,04 моль. В качестве точки отсчета сдвига линий использовалась эталонная линия ДФПГ.

Результаты и обсуждение

В области больших концентраций существует вероятность тройных соударений, не каждое из которых сопровождается актом спинового обмена. Этот факт дает основания полагать, что происходит изменение константы спинового обмена K_e. А это изменение, в свою очередь, позволяет рассчитать вклад обменного взаимодействия в сдвиг линий ЭПР. При переходе системы из одного состояния в другое (при изменении концентрации) можно записать следующее соотношение для изменения ширины линии:

$$\Delta B_2^k - \Delta B_1^k = 1{,}314 \cdot 10^{-7} \frac{\left(K_{e1} \cdot C_1 - K_{e2} \cdot C_2\right)}{2g}.$$

Для изменения сдвига линии можно также записать соотношение, пренебрегая при этом изменением сверхтонкого расщепления (общая погрешность при этом не превысит нескольких процентов):

$$\delta B_2^k - \delta B_1^k = \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \Delta B_0^k \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-7} \frac{\left(K_{e1} \cdot C_1 - K_{e2} \cdot C_2\right)}{g \cdot \Delta B_{hf}} + 0{,}65 \cdot 10^{-14} \frac{K_{e1}{}^2 \cdot C_1^2 - K_{e2}{}^2 \cdot C_2^2}{\Delta B_{hf} \cdot g^2}.$$

Используя две эти формулы можно получить выражение для вычисления обменного сдвига:

$$\delta B_{обм} = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{1{,}14}{1{,}314} \cdot \frac{\Delta B_0^k}{\Delta B_{hf}} \cdot \left(\Delta B_2^k - \Delta B_1^k\right) + \frac{4}{\Delta B_{hf}} \cdot \left(\frac{1{,}14}{1{,}314}\right)^2 \left(\Delta B_2^k - \Delta B_1^k\right)\left(\Delta B_2^k + \Delta B_1^k - 2\Delta B_o^k\right).$$

Таблица 1. Расчет константы обменного взаимоействия K_e

Растворитель	из ширины линии ($с^{-1}$·$моль^{-1}$·л ·10^9)	из полного сдвига ($с^{-1}$·$моль^{-1}$·л ·10^9)	из обменного сдвига ($с^{-1}$·$моль^{-1}$·л ·10^9)
Ацетон	4,21 ± 0,07	5,53 ± 0,07	4,57 ± 0,07
Изопропанол	3,42 ± 0,07	4,35 ± 0,07	3,2 ± 0,07
Ацетонитрил	5,12 ± 0,08	6,37 ± 0,08	5,31 ± 0,08

Таблица 2. Сравнительная таблица общего и обменного сдвигов (Гс) для трех растворителей

ΔC	В ацетоне		В изопропаноле		В ацетонитриле	
	полный	обменный	полный	обменный	полный	обменный
0,04-0,03	0,88	0,67	0,46	0,35	0,95	0,78
0,03-0,02	0,63	0,46	0,36	0,29	0,76	0,60
0,02-0,01	0,49	0,33	0,28	0,19	0,54	0,39

Литература

1. Баранов В.С., Русаков Д.В., Яковлева Т.Ю. О возможности разделения вкладов обменного и сверхтонкого взаимодействия в сдвиги линий ЭПР в слабых магнитных полях. Химическая физика. 1985., том 4, №1.
2. A. E. Pasumansky, V. S. Baranov. Segregation of contributions to the line-shifts of the EPR spectrum related to the hyperfine and exchange interactions for systems (I = 1/2, S = 1/2) and (I = 1, S= 1/2). NMRCM-2006, Book of Abstracts.
3. E. Pasumansky, V. S. Baranov. Segregation of contributions to the line-shifts of the EPR spectrum related to the hyperfine and exchange interactions in high magnetic field. NMRCM-2007, Saint-Petersburg. Book of Abstracts.

Новый подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики

Пичкалева О.Л., Комолкин А.В.

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

Введение

Метод молекулярной динамики применяется как вычислительный алгоритм в различных областях науки, таких как, например, физика конденсированного состояния, химия, биология и других. Идея и суть этого метода заключается в получении искомых сведений о системе при обработке ее фазовых траекторий, полученных путем прямого численного интегрирования уравнений движения каждой из частиц системы. Как правило, исследуемые системы состоят из достаточно большого числа молекул, порядка десяти тысяч, что приводит к большим вычислительным и временным затратам. Поэтому моделирование удается проводить лишь на промежутке в несколько наносекунд, что при моделировании вязких веществ или больших биологических молекул является недостаточным. Это и является той проблемой, решение которой предлагается в данной работе.

Идея нового подхода

В молекулярной физике и ее приложениях в биологии, фармацевтике и др. важным является знание конформаций молекул, взаимного расположения всех атомов соседних молекул относительно друг друга (в том числе и атомов водорода). Такую детализацию исследуемых молекул обеспечивают полноатомные модели. В полноатомных моделях рассчитываются взаимодействия всех атомов друг с другом, что позволяет достаточно точно моделировать структуру, конформационную динамику и взаимное расположение молекул. Современные задачи, решаемые с помощью компьютерного моделирования, требуют исследования систем, состоящих из сотен тысяч атомов. Такое количество взаимодействующих центров в модельных системах приводит к большим вычислительным затратам, и, как следствие, интервал времени, на котором удается проследить эволюцию системы, ограничивается единицами наносекунд.

Моделирование системы можно ускорить, применив другой подход, суть которого можно выразить в следующем: группы атомов одной молекулы объединяются в единые элементы структуры, образуя «объединенные атомы» или «грубые зерна». За счет сокращения числа взаимодействующих центров и увеличения их массы удается сократить вычислительную нагрузку для выполнения одного шага моделирования и увеличить временной шаг моделирования.

В данной работе предлагается последовательно использовать обе модели для увеличения интервала моделирования без существенной потери важной информации о структуре и динамике молекул. Моделирование должно выполняться последовательно в полноатомной модели и в модели объединенных атомов (при этом можно использовать несколько моделей с разной степенью детализации молекул). Переход от одного этапа моделирования к другому должен осуществляться с минимальным возмущением, вызванным изменением количества и масс взаимодействующих центров, представляющих структуру молекул. Желательно, чтобы координаты и скорости молекул, а также групп атомов при их слиянии или разделении в процессе перехода к новой модели сохранялись.

В данной работе представлен алгоритм перехода от полноатомной модели к модели объединенных атомов и наоборот. Данный алгоритм осуществлен на примере моделирования смеси состоящей из молекул гептана и бензола.

В модели объединенных атомов взаимодействующие центры представляют собой частицы, в которых атомы углерода объединяются со связанными с ними атомами водорода. Координаты этих частиц совпадают с координатами атомов углерода в полноатомной модели. Суть перехода заключается в постепенном приведении полноатомной системы к системе объединенных атомов и наоборот: в слиянии атомов водорода с атомом углерода для превращения их в «объединенный» атом и в разделении «объединенного» атома на атомы углерода и водорода. Для уменьшения возмущения системы при слиянии и разделении атомов предлагается последовательно сокращать (увеличивать) длины связей между атомами углерода и водорода, при этом изменяя параметры атом-атомных взаимодействий на каждом шаге. Подобрав экспериментальным путем, оптимальное количество шагов, необходимых для перехода от одной системы к другой, мы сможем сократить время, требуемое для последующего приведения системы к состоянию термодинамического равновесия. Таким образом, появляется возможность непрерывного моделирования систем с поочередным использованием полноатомной модели и модели объединенных атомов (рис. 1).

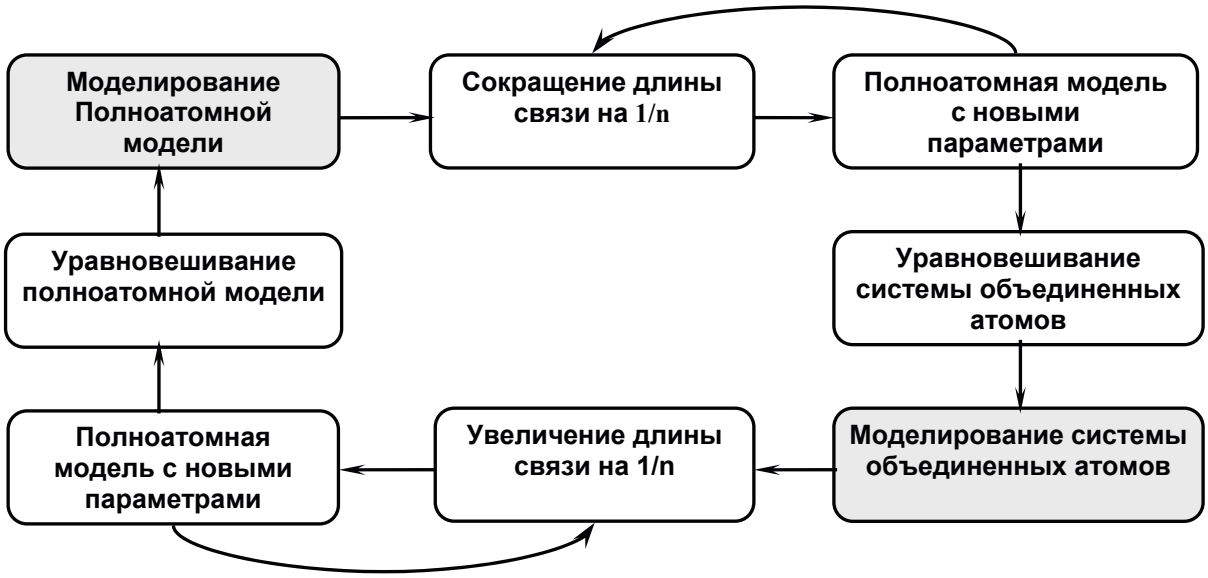


Рис. 1. Алгоритм последовательного моделирования в двух масштабах

Результаты

Была промоделирована смесь, состоящая из 108 молекул гептана и 108 молекул бензола на протяжении 4 нс. В начале моделирование велось в системе объединенных атомов (рис. 2), система была уравновешена за 10^6 шагов (2 нс), далее на протяжении $0{,}4 \cdot 10^6$ шагов моделирование продолжалось в системе объединенных атомов. После чего был осуществлен плавный переход в полноатомную модель (рис. 3), который осуществился за 1000 шагов. Шаг моделирования в системе объединенных атомов составил 2 фс, в полноатомной модели – 1 фс, в переходном процессе – 0,1 фс.

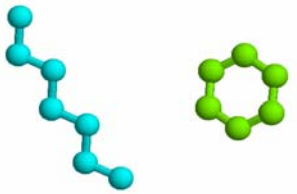


Рис. 2

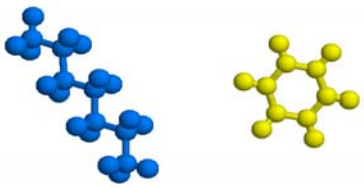


Рис. 3

В результате анализа проведенного эксперимента получается, что после перехода от модели объединенных атомов к полноатомной модели происходит скачок лишь в распределении кинетической энергии по степеням свободы молекул, например, внутренняя кинетическая энергия увеличивается в цепочной молекуле гептана и уменьшается в бензольном кольце. Процесс уравновешивания такого изменения занимает 0,1 – 0,2 фс, что несравнимо меньше времени, необходимого на приведение системы объединенных атомов к термодинамическому равновесию. Остальные параметры существенных изменений не терпят. Таким образом, можно сделать вывод, что переход от одного типа моделирования к другому не только возможен, но и требует незначительных вычислительных и временных затрат для приведения системы к термодинамическому равновесию.

Литература

1. А.Г. Гривцов. Методика численных экспериментов и динамика микрогетерогенных систем, // М.:Наука, 1987, с. 91.

Радиохимический и ЭПР-анализ наноструктур природных титано-тантало-ниобатов

Сухаржевский С.М., Богданов Р.В., Пидченко И.Н., Парников Н.Г.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 3

Природные уран- и торий-содержащие минералы выступают в качестве моделей синтетических матриц для долговременной консервации актиноидов. Исследование таких объектов литосферы позволяет прогнозировать поведение матричных материалов в условиях высокой радиации и жестких гидротермальных воздействий. Характерной чертой большинства природных радиоактивных минералов является возрастающая с течением времени дефектность кристаллической решетки вплоть до полной аморфизации структуры минерала. Процесс аморфизации происходит таким образом, что постепенно в течение геологической истории минерала размеры кристаллических участков структуры уменьшаются до тех пор, пока кристаллические «островки» не приобретают размеры нескольких нанометров. Такие структуры получили название метамиктных. Основной причиной метамиктизации (наноструктурирования) минералов является образование каскадов смещенных атомов под действием ядерной отдачи после альфа-распада нуклидов. Процесс аморфизации кристаллических веществ происходит при дозах альфа-радиации примерно 10^{16} альфа-распадов /мг [1,2].

Поскольку те же самые процессы ожидаются в синтетических матрицах актиноидов, то представляет интерес исследование физико-химического поведения атомов в процессе аморфизации минералов. Объектом исследования в настоящей работе послужили природные титано-тантало-ниобаты – так называемые «виикиты», рассматриваемые в настоящее время как минеральные структуры, близкие к пирохлорам и описываемые минералогической формулой $(Y,Ce)(U^{IV},Fe,Ca)(Nb,Ta,Ti,Si)_2(O,OH)_6$. Предполагается, что первоначально уран входил в виикиты в четырехвалентном состоянии в качестве изоморфной примеси, замещая кальций, иттрий и редкие земли. Колебание содержания основных компонентов в викитах (%): Ta_2O_5 – 5,0-19,9; Nb_2O_5 – 14,8-32,4; TiO_2 – 2,3-23,8; Ce_2O_3 – 0,2-6,25; UO_{2+x} – 0,25-19,6; ThO_2 – 0,1-5,5; Y_2O_3 – 1,6- 29,3. Для сопоставления с некоторыми ранее опубликованными радиохимическими данными были изучены образцы эвксенита $(Y,Ca,Ce,U,La,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ и самарскита $(Y,Er,CeU,Fe,Ca)(Nb,Ta)_2O_6$[3].

Выполненный нами рентгенодифракционный анализ выявил рентгеноаморфную структуру у всех исследуемых минералов. В качестве кристаллических примесей отмечено присутствие кварца и ряда глинистых минералов (иллита и др.). Микрорентгеноспектральное исследование подтвердило неоднородность структур виикитов, а именно значительное содержание силикатной фазы, особенно в образце виикита № 4.

Для выяснения вопроса о наличии радиационных нарушений в электронной подрешетке минералов было выполнено исследование минералов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Изучение спектров ЭПР проводилось на кристаллических образцах (гранулометрическая фракция 0.1-0.06 мм) при комнатной температуре на спектрометрах X- и Q- диапазона ($\nu \approx 9100$ МГц и $\nu \approx 37100$ МГц соответственно). Спектрометр X-диапазона представляет собой компьютеризированный мобильный измерительно-аналитический комплекс ЭПР, предназначенный для проведения исследований в лабораторных и полевых условиях. Типичный спектр ЭПР для образцов виикита на спектрометре Q-диапазона – РЭ-1308 – представлен на рис. 1.

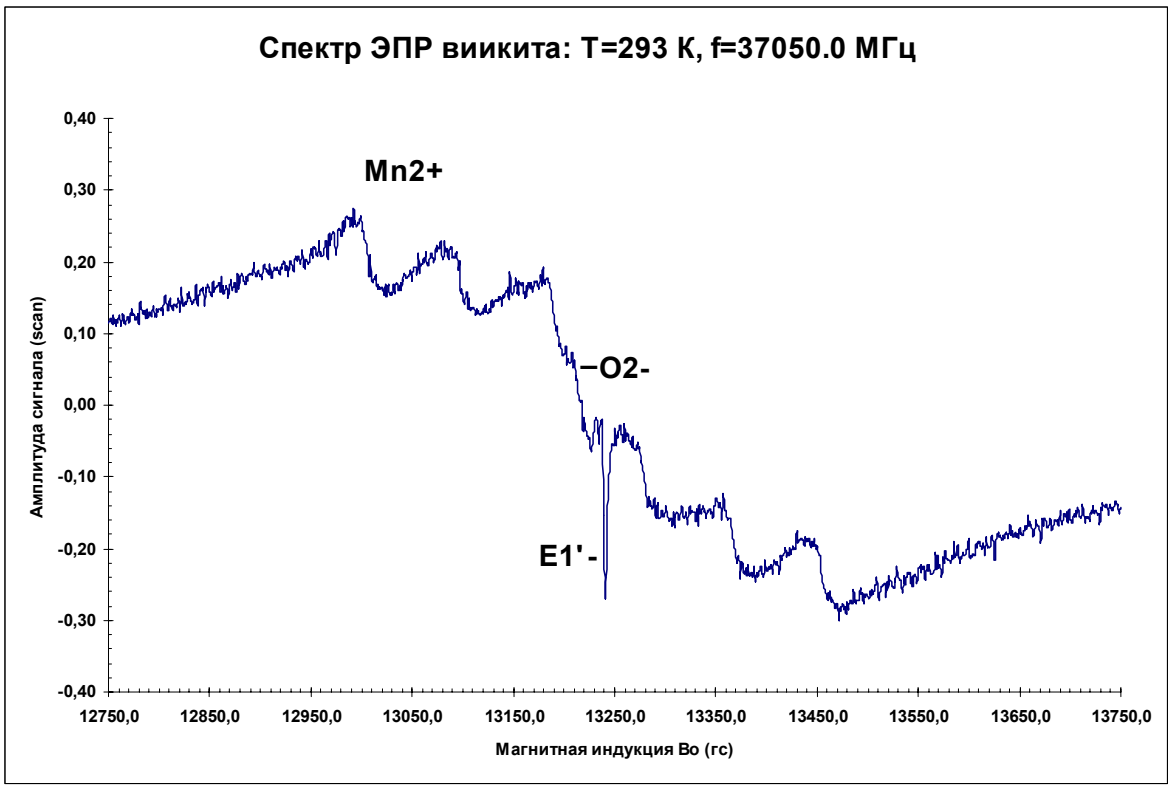


Рис. 1. Спектр ЭПР виикита при T=293 K и частоте f=37050 Мгц

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что во всех пробах содержится Mn^{2+}, количество которого варьирует в достаточно широких пределах. Также можно сделать предположение о вхождении в структуры минералов некоторого количества ионов Fe^{3+}, вариации содержания которого меньше вариаций содержания Mn^{2+}. Часть ионов трехвалентного железа может принадлежать гидроксидным пленкам, покрывающим поверхность образцов. Кроме парамагнитных ионов Fe^{3+} и Mn^{2+} в спектре ЭПР виикита регистрируются сигналы от электронно-дырочных центров. Анализ спектроскопических характеристик (в первую очередь g-фактора) этих центров позволяет сделать вывод, что они соответствуют электронным центрам O^{2-} и E_1' в кварце. Появление этих центров в исследуемых виикитах связано с присутствием акцессорного кварца в пробе, либо с его образованием в процессе метамиктного распада исходного вещества под действием излучения. В том и другом случае данные центры могут быть использованы в качестве индикаторов радиационного воздействия на минералы, содержащие радиоактивные элементы, и на породы, окружающие эти минералы.

На основе анализа спектроскопических характеристик спектров ЭПР ионов Mn^{2+} можно сделать предположение, что они находятся в окружении, имеющем элементы кристаллического порядка. Принимая во внимание тот факт, что данные пробы рентгеноаморфны, следует признать, что кристаллическое строение сохраняется на наноуровне. Анализ тонких и сверхтонких расщеплений в ЭПР-спектре позволяет сделать заключение о различном ближайшем окружении ионов Mn^{2+}. В отличие от виикита другие исследуемые тантало-ниобаты (эвксенит и самарскит) практически не показали ЭПР-спектров, которые можно было бы приписать парамагнитным центрам Fe^{3+} и Mn^{2+}.

Обнаружение электронных центров захвата позволяет сделать вывод о существовании в минеральной композиции комплементарных (дырочных) центров, не обнаруживаемых методом ЭПР. Поскольку дырочный центр с точки зрения химии означает окисленное состояние атома, то в качестве методологического подхода к поиску таких

центров может служить анализ валентного (редокс) состояния тех или иных атомов в составе виикита. Методами радиохимического анализа и альфа-спектрометрии мы определили состояние окисления урана в виикитах, точнее – двух изотопов урана: ^{238}U и ^{234}U. Первый несет информацию в основном о радиационно-химических процессах в минерале в целом, второй дает дополнительную информацию о специфике редокс-процессов в треке, образуемом атомом отдачи ^{234}Th.

Разделение валентных форм U(IV) и U(VI) при полном растворении образцов виикитов с использованием плавиковой кислоты показало, что в минералах содержится значительная доля шестивалентного урана-238: от 19 % в эвксените до 91-95 % в виикитах № 5 и № 6. Последние, по сравнению с виикитом № 4, были в наибольшей степени преобразованы под воздействием собственного излучения, а также (чего нельзя исключать) под воздействием агрессивных факторов окружающей среды. Наоборот, виикит № 4, хорошо сохранившийся в течение своей геологической истории (сотен миллионов лет), содержит только 26 % $^{238}U(VI)$. Таким образом, можно сделать вывод, что одним из дырочных центров в виикитах являются атомы урана, стабилизирующиеся в результате захвата дырок в состоянии окисления 6+.

Радиогенный уран-234 не в полной мере повторяет поведение урана-238. Отношение активностей изотопов урана $^{234}U/^{238}U$ во фракции U(VI) в викитах № 5 и № 6 меньше 1, а во фракции U(IV) превышает 1. Это означает, что в объеме трека создаются условия для захвата электронов, в результате чего из атомов шестивалентного урана-238 образуются атомы четырехвалентного урана-234. Эти же закономерности проявляются при инконгруентном растворении минералов в соляной кислоте. В вииките № 4 картина более сложная: в плавиковой кислоте фракция U(IV) незначительно обеднена радиогенным изотопом. При первичной обработке минералов соляной кислотой обнаруживается значительный дефицит урана-234 в составе U(IV). Однако при повторном воздействии соляной кислоты отношение активностей изотопов урана $^{234}U/^{238}U$ во фракции U(IV) достигает значений 1.10-1.14. Следовательно, дефицит радиогенного изотопа на ранних стадиях инконгруентного растворения в соляной кислоте можно объяснить эффектом Ширвингтона [4], а именно захватом атомов отдачи $^{234}Th(^{234}U)$ глинистыми минералами, входящими в состав минеральной композиции. Корректность полученных данных подтверждают результаты радиохимического анализа эвксенита и самарскита: при воздействии плавиковой кислоты на минералы радиогенный уран в эвксените обогащает фракцию U(IV), в самарските наблюдается равновесное соотношение активностей изотопов урана в обеих валентных формах. К такому же выводу пришла ранее группа японских исследователей [5,6].

В заключение следует подчеркнуть, что возможность захвата электронов радиогенными атомами в аморфизованной структуре является весьма благоприятным фактором при консервации актинидов в титано-тантало-ниобатных матрицах: в результате этого процесса продукты распада (U, Np, Pu, Am) будут стабилизироваться преимущественно в восстановленной (четырехвалентной) форме и менее подвергаться выщелачивающему действию природных растворов. В качестве минеральных присадок к синтетической тантало-ниобатной матрице можно рекомендовать добавки некоторых глинистых минералов.

Литература

1. Rodney C. Ewing. The metamict state: 1993 – the centential. / Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1993, B 91, pp 22-29.
2. Gregory R. Lumpkin and Rodney C. Ewing. Alpha-decay damage in Minerals of the Pyrochlore Group. / Phys. Chem. Minerals. 1988, Vol.16, pp 2-20.

3. Минералогическая энциклопедия / под ред. К. Фрея. (Перевод с англ.) Ленинград, «Недра» Л/О, 1985.
4. Shirvington P.J. Fixation of radionuclides in the 238U decay series in the vicinity of mineralized zones: the Austatom Uranium Prospect, Northern Territory, Australia. / Geochim. Et Cosmochim Acta. 1983, Vol. 47, pp 403-412.
5. Kobashi A., Sato J., Saito N. / Radiochimica Acta. 1979, Vol. 26, № 2, pp 107-111.
6. Kobashi A., Tominaga T. / Radiochimica Acta. 1982, Vol. 30, № 2, pp 205-212.

Регистрация магнитного резонанса по туннельному послесвечению в системах с нанокристаллами

Толмачев Д.О., Романов Н.Г., Баранов П.Г.

194021, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Политехническая, 26

Введение

В настоящее время значительный интерес представляют полупроводниковые наноструктуры, высокая эффективность излучения которых делает их привлекательными для оптоэлектроники [1]. Одним из методов, которым можно исследовать такие системы является оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР).

Данный доклад посвящен исследованию двух различных типов систем методом ОДМР регистрируемого по туннельному послесвечению. Такой метод обладает рядом особенностей и перспектив, о которых будет сказано ниже.

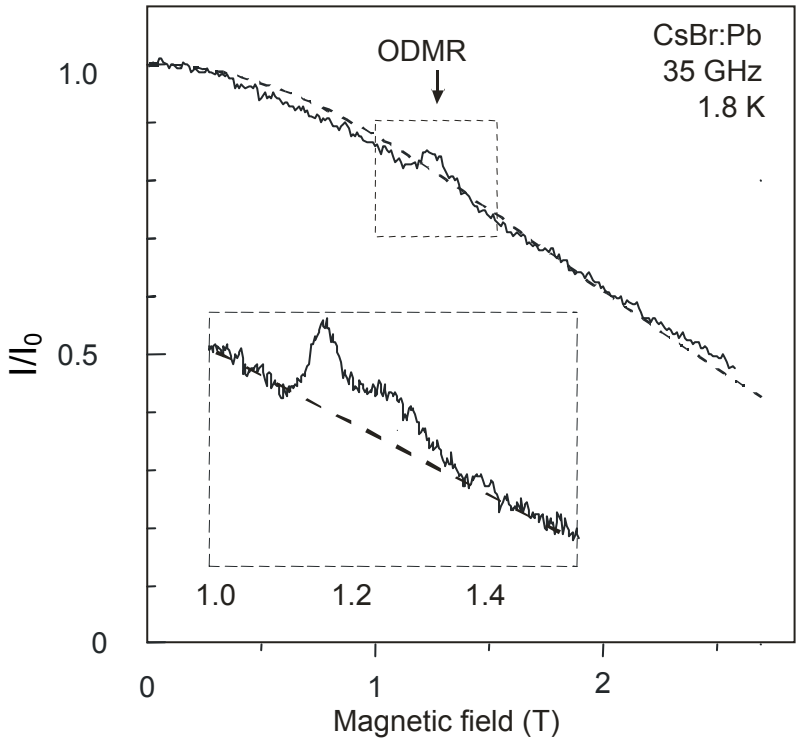


Рис. 1. Зависимость интенсивности ТП нанокристаллов CsPbBr3 в матрице CsBr от магнитного поля при температуре 1.8 К в присутствии СВЧ поля частотой 35,2 ГГц. Расчетная зависимость для рекомбинации двух центров с S=1/2 и g=2.0 показана пунктирной линией

Самоорганизованные нанокристаллы в матрице ЩГК

В щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) со структурой CsCl образуются микро- и нанокристаллы $CsPbCl_3$ ($CsPbBr_3$) [2]. Встроенные нанокристаллы имеют ширину запрещенной зоны примерно на 5 eV меньшую по сравнению с матричным кристаллом, поэтому системы таких нанокристаллов могут рассматриваться как массивы ориентированных квантовых точек, встроенные в кристаллическую решетку.

Кристаллы CsBr:Pb (0.02-0.2% $PbBr_2$ в расплаве) были выращены методом Бриджмена. После рентгеновского облучения при 77 К в этих системах наблюдалось длительное туннельное послесвечение (ТП) при низких температурах (1.5-80 К), обу-

словленное туннельной рекомбинацией между электронными и дырочными центрами, наведенными рентгеновским облучением. В спектре послесвечения присутствует полоса люминесценции приписываемая [2] экситонам в нанокристаллах $CsPbBr_3$, встроенным в решетку CsBr, и образовавшимися в результате самоорганизованного роста.

Маловероятно, что в нанокристаллах образуются электронные и дырочные центры, рекомбинация между которыми приводит к длительному туннельному послесвечению, поскольку малые размеры нанокристаллов ограничивают расстояние между рекомбинирующими партнерами. Кроме того, подобные широкие полосы ТП наблюдались нами и в кристаллах CsBr с примесью других элементов, то есть, по крайней мере, частично ТП обусловлено рекомбинацией собственных дефектов матрицы. Таким образом, возбуждение послесвечения в нанокристаллах, встроенных в матрицу, свидетельствует о направленном переносе энергии электронно-дырочной рекомбинации, происходящей в матрице CsBr к нанокристаллу через интерфейс. Исходя из сдвига энергии излучения в сторону высоких энергий относительно объемных кристаллов $CsPbBr_3$ [2,5] мы оцениваем размер нанокристаллов $CsPbBr_3$ в образце равным примерно 6 nm.

На рис. 1 показана зависимость интенсивности ТП в полосе люминесценции нанокристаллов от магнитного поля при температуре 1.8 К в присутствии СВЧ поля частотой 35,2ГГц. Приложение микроволнового поля (частота 35 GHz) приводит к увеличению интенсивности ТП в магнитных полях, соответствующих ЭПР переходам для электронных и дырочных центров, вследствие переориентации электронного спина и включения режима рекомбинации, то есть имеет место оптическое детектирование магнитного резонанса. Анализ сигналов ОДМР, свидетельствует о том, что по послесвечению нанокристаллов, встроенных в решетку матрицы, наблюдается ЭПР F– и V_K– центров, рекомбинирующих в матрице, что однозначно свидетельствует о том, что это излучение нанокристаллов возбуждается рекомбинационными процессами в матрице. В виду малых размеров нанокристаллов и малых расстояний, на которые переносится энергия, весьма вероятно, что перенос энергии обусловлен взаимодействиями по механизму ближнего поля без излучения фотонов во внешнюю среду.

Свободные квантовые точки

В квантовых точках (нанокристаллах) ZnO, длительное ТП наблюдается при низких температурах после кратковременного облучения ультрафиолетовым светом (УФ) с энергией квантов в области межзонного поглощения. Ранее длительное туннельное послесвечение наблюдалось только в объемных кристаллах после рентгеновского облучения и было индуцировано туннельной рекомбинацией между электронными и дырочными центрами, наведенными рентгеновским облучением [8]. При включении магнитного поля также наблюдается тушение ТП. В области магнитных полей 1.2-1.3 Т наблюдается резкое усиление интенсивности ТП (до 10%) в присутствии микроволнового поля (частота 35.2 GHz).

Исследовался порошок из свободных квантовых точек представляющих собой ZnO нанокристаллы, покрытые одним-двумя монослоями $Zn(OH)_2$, полученных методами коллоидной химии (методика приготовления образцов описана в работах [9-11]. Нами исследовались нанокристаллы размером 3.5 nm, разброс их размеров составлял не более 10%.

Анализ спектров ОДМР показал, что в рекомбинации участвуют мелкие доноры и глубокие акцепторы двух типов: (i) глубокие акцепторы, традиционные для объемных кристаллов ZnO - атомоы лития, замещающие атомы цинка Li_{Zn} и вакансий цинка V_{Zn}; (ii) глубокие акцепторы, связанные с натрием, расположенным вблизи интерфейса.

Зависимость ТП от ориентации спинов электронных и дырочных центров позво-

ляет непосредственно измерять времена спин-решеточной релаксации T_1 по спаду сигнала магнитного резонанса со временем, прошедшим после выключения микроволновой мощности. При температуре 1.7 K время T_1 составляет для электронных и дырочных центров 3-4 sec.

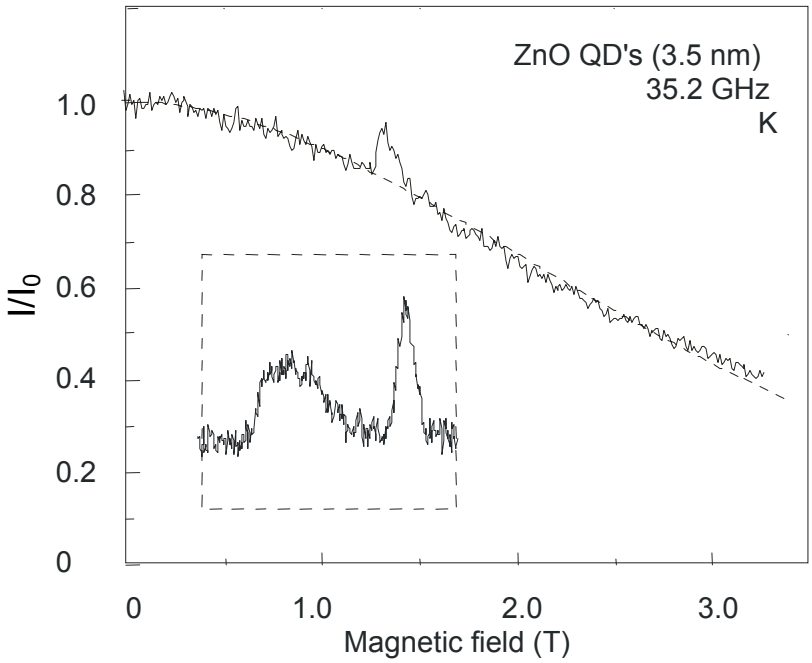


Рис. 2. Зависимость интенсивности ТП нанокристаллов ZnO от магнитного поля при температуре 2 К в присутствии СВЧ поля частотой 35,2 ГГц. Зависимость регистрировалась по полному спектру ТП через два часа после прекращения УФ возбуждения. На вставке показан сигнал ОДМР за вычетом кривой тушения

Метод регистрации ОДМР по туннельному послесвечению также является перспективным для наблюдения одноэлектронных резонансов в виду высокой чувствительности метода вследствие отсутствия возбуждающего света. Также появляется возможность определения абсолютных знаков *g*-факторов рекомбинирующих партнеров, что представляет интерес при исследовании мелких доноров, поскольку знак их *g*-факторов зависит от зонной структуры материала.

Литература

1. D. Bimberg, M. Grundmann and N.N. Ledentsov, Quantum Dot Heterostructures John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1998.
2. M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, et al, Phys. Rev. B {\bf 51}, 5192 (1995)
3. П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Н.Г. Романов, ФТТ {\bf 22}, 3732 (1980)
4. Н.Г. Романов,В.А. Ветров, П.Г. Баранов, Письма в ЖЭТФ {\bf 37}, 325 (1983)
5. I.P. Pashuk, N.S. Pidzyrailo, M.G. Matsko, Sov. Phys.-Solid State {\bf 23}, 1263 (1981).
6. Y. Urda, T. Fujita, Y. Kazumata, J. Phys. Soc. Japan {\bf 46}, 889 (1979).
7. П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Н.Г. Романов, ФТТ {\bf 20}, 2622 (1978)
8. C.J. Delbecq, Y. Toyozawa, and P.H. Yuster, Phys. Rev. B 9, 4497 (1974).
9. S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, D.M. Hofmann, C. de Mello Doneg\'{a}, and A. Meijerink, Phys. Rev. Lett. 92, 047603 (2004).
10. S.B. Orlinskii, J. Schmidt, E.J.J. Groenen, P.G. Baranov, C. de Mello Doneg\'{a}, and A. Meijerink, Phys. Rev. Lett. 94, 097602 (2005).
11. S.B. Orlinskii, H. Blok, J. Schmidt, P.G. Baranov, C. de Doneg\'{a}, and A. Meijerink. Phys. Rev. B 74, 045204 (2006).

Нефтяные асфальтены с точки зрения ЯМР релаксации

Шкаликов Н.В., Скирда В.Д.

420008, Казанский государственный университет, Казань, ул. Кремлевская, 18

Введение

В настоящее время для исследования свойств асфальтенов в растворах зачастую используют метод ^{1}H ЯМР высокого разрешения (ЯМР ВР) [1], который на практике применяется для исследования жидких объектов, обладающих временами спин-спиновой релаксации более 1 мс. Известно, однако, что асфальтены не плавятся при нагревании вплоть до 300-400 °С. Поэтому при исследовании свойств асфальтенов имеет смысл учитывать сигнал ^{1}H ЯМР от твердотельных образований, обладающих временами спин-спиновой релаксации порядка 10 мкс.

Образцы

В качестве объектов исследования были выбраны асфальтены, полученные из нефтей, существенно различающихся компонентным и структурно-групповым составами. В частности, исследовались асфальтены трех нефтей: нефть Мамуринского месторождения, битум Мордово-Кармальского месторождения и нефть Дачного месторождения, характеризующихся повышенным содержанием парафинов, смол и асфальтенов, соответственно. Осаждение асфальтенов из нефтей проводилось петролейным эфиром ($T_{кип}$=40-70°C) при соотношении объемов: нефть/растворитель = 1/40. Осажденные асфальтены отмывали на фильтре в аппарате Сокслета горячим петролейным эфиром до обесцвечивания растворителя. Затем, с целью удаления неуглеводородных примесей, асфальтены вымывались бензолом, который затем отгоняли. Полученные асфальтены сушились в вакууме до постоянной массы.

Результаты и обсуждение

Были проведены исследования температурных зависимостей параметров сигнала ^{1}H ЯМР асфальтенов, с использованием импульсной методики «Солид-Эхо» [2]. На рисунках 1 и 2 представлен вид затухания сигнала ^{1}H ЯМР асфальтенов при температурах 24 и 145 °С, соответственно.

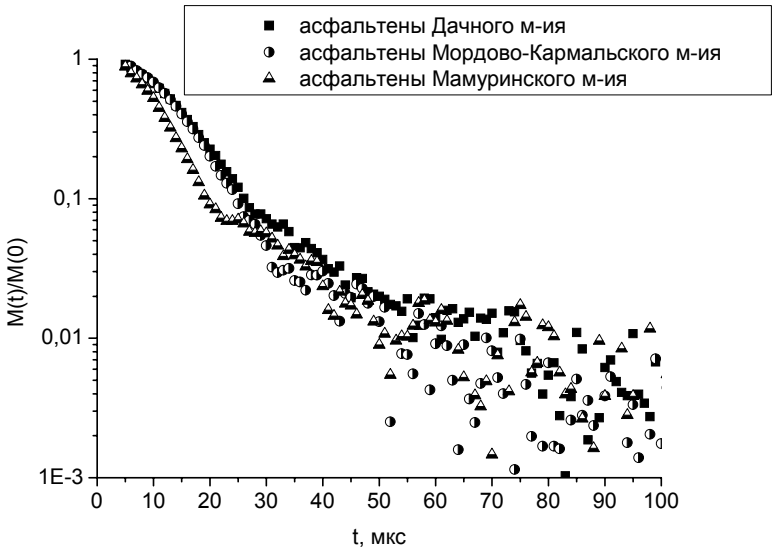


Рис. 1. Затухание сигнала ^{1}H ЯМР в импульсной последовательности «Солид-Эхо» (τ=11μs) для асфальтенов при комнатной температуре (24°С)

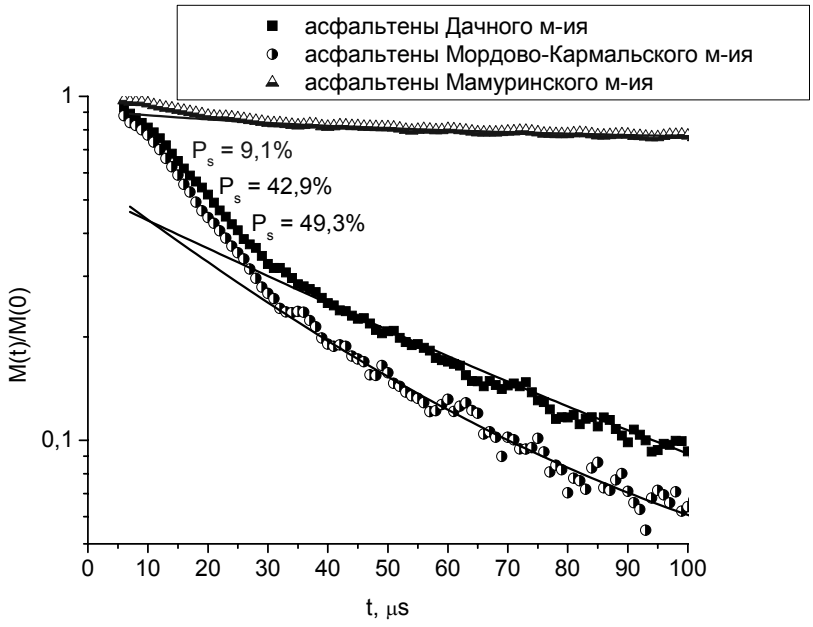


Рис. 2. Затухание сигнала ^{1}H ЯМР в импульсной последовательности «Солид-Эхо» (τ=11μs) для асфальтенов при высокой температуре (145 °C)

В табл. 1 и 2 представлены результаты экспоненциального разложения сигналов ^{1}H ЯМР асфальтенов при температурах 24 и 145 °C, соответственно. Обозначения в таблице приведены следующим образом: P_l – суммарная доля компонент лоренцевой формы в сигнале ^{1}H ЯМР асфальтенов со средним временем спин-спиновой релаксации T_{2l}; P_s– доля компоненты гауссовой формы в сигнале ^{1}H ЯМР асфальтенов с временем спин-спиновой релаксации T_{2s}.

Таблица 1. Разложение сигналов ^{1}H ЯМР асфальтенов при комнатной температуре (24 °C) на экспоненциальные компоненты лоренцевой и гауссовой форм

Образцы асфальтенов	P_l,%	T_{2l}, мкс	P_s,%	T_{2s}, мкс
Мамуринского месторождения	16,8	24,4	83,2	10,6
Мордово-Кармальского месторождения	3,2	53,0	96,8	14,5
Дачного месторождения	34,7	16,5	65,3	14,9

Таблица 2. Разложение сигналов ^{1}H ЯМР асфальтенов при высокой температуре (145 °C) на экспоненциальные компоненты лоренцевой и гауссовой форм

Образцы асфальтенов	P_l,%	T_{2l}, мкс	P_s,%	T_{2s}, мкс
Мамуринского месторождения	88,7	455,8	11,3	18,2
Мордово-Кармальского месторождения	57,1	33,4	42,9	16,8
Дачного месторождения	50,7	52,5	49,3	17,9

Таким образом, видно, что сигнал ^{1}H ЯМР асфальтенов содержит компоненту с гауссовой формой затухания, как при комнатной температуре, так и при +145°C. В дальнейшем компоненту с гауссовой формой затухания мы будем именовать твердотельной компонентой, поскольку такой формой затухания могут обладать малоподвижные протоны с высокой плотностью упаковки.

Из температурных зависимостей доли P_s твердотельной компоненты в сигнале ^{1}H ЯМР асфальтенов (рис.3) видно, что твердотельная компонента в сигнале асфальтенов сохраняется даже при температуре 150°С. Существенное изменение значения P_s в исследованном температурном диапазоне и сам вид зависимостей $P_s(T)$ свидетельствуют как о сложном строении самих асфальтенов, так и о различиях, обусловленных их происхождением (разные исходные нефти). Наибольшее отличие наблюдается около 100°С для асфальтенов, полученных из высокопарафинистой нефти (Мамуринское месторождение). Возможно, оно связано с тем, что вместе с асфальтенами произошло соосаждение высокомолекулярных парафинов. Различия в поведении $P_s(T)$ для двух других нефтей могут быть связаны с различиями в строении боковых алифатических цепей, которые преимущественно и определяют долю сигнала ^{1}H ЯМР, характеризующуюся компонентами лоренцевой формы.

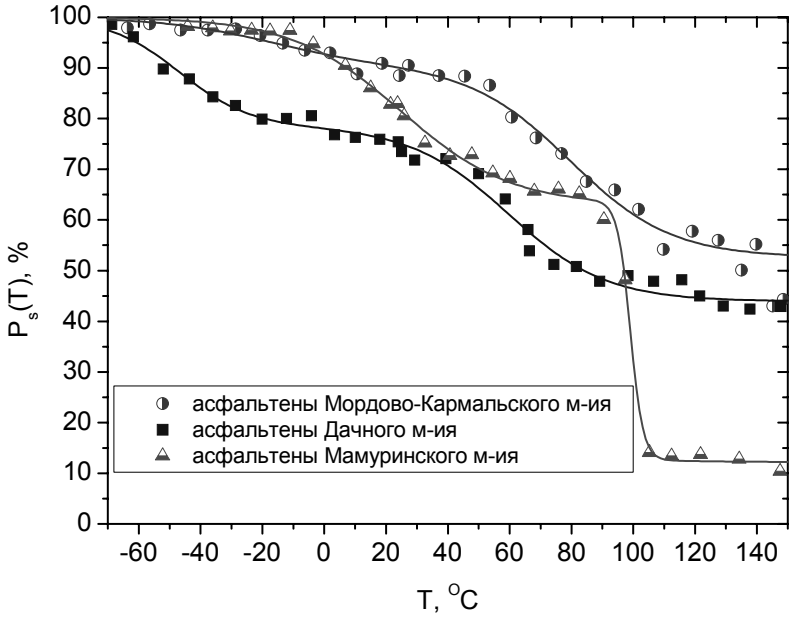


Рис. 3. Зависимости $P_s(T)$ для асфальтенов, измеренные при нагревании с помощью импульсной последовательности «Солид-Эхо» (τ=13μs)

При растворении асфальтенов возможно существенное увеличение времен релаксации для боковых алифатических цепей, допускающее возможность их исследования даже методами ЯМР ВР. Однако, как следует из вышеприведенных данных, это не значит, что весь сигнал ЯМР от асфальтенов в одинаковой мере будет доступен анализу.

Таким образом, при исследовании свойств асфальтенов, в том числе способности их к агрегации в растворах, методом ЯМР важно учитывать вклад в сигнал ^{1}H ЯМР от твердотельных образований с временами спин-спиновой релаксации порядка 10 мкс.

Литература

1. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки// М.:Химия, с.290-310 (2000)
2. J.G. Powles, P. Mansfield, *Phys. Letters*, 2, 2, p.58 (1962).

Стендовые доклады

Анализ концентрационных и температурных зависимостей спектров ФМР наночастиц магнетита в диамагнитной матрице

Бычкова А.В., Сорокина О.Н., Коварский А.Л.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, 119334 Москва, ул. Косыгина, д.4

Введение

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) эффективно используется для исследования систем, содержащих магнитные наночастицы (МНЧ). Форма, ширина и положение линий ФМР зависят от размера частиц, их формы, величины магнитного момента, энергии взаимодействия между ними, внутренних магнитных полей, свойств матрицы. На основании этих зависимостей можно получать информацию о размерных параметрах наночастиц, о характере их распределения в матрице, образовании агрегатов и их форме, взаимодействии молекул окружающей среды с поверхностью частиц. В работе выполнен анализ температурных и концентрационных изменений в спектрах ФМР диамагнитных матриц, наполненных наночастицами магнетита.

Характеристики объектов и методов исследования

Была использована магнитная жидкость с концентрацией наночастиц магнетита 0,05 – 1 об.%. Частицы магнетита в гидрозолях имели средний размер 17 нм, стандартное отклонение 12 нм и были стабилизированы фосфат-цитратным буфером с pH=4. Пленки поливинилпирролидона (ПВП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) были приготовлены высушиванием раствора полимеров в гидрозолях магнетита на стеклянной подложке. Концентрация частиц в пленках варьировалась от 0,05 до 33 об.%. Спектры ЭМР регистрировали в X-диапазоне в интервале температур 273-363 K на спектрометре Bruker EMX 2.7/8.

Результаты и обсуждение

Ширины линий ФМР и их концентрационная зависимость. Ширина линии складывается из двух составляющих: независящей от концентрации ΔH_0 и зависящей от нее ΔH_{dd}, определяющейся энергией диполь-дипольных взаимодействий между частицами:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta H_{dd} \quad (1)$$

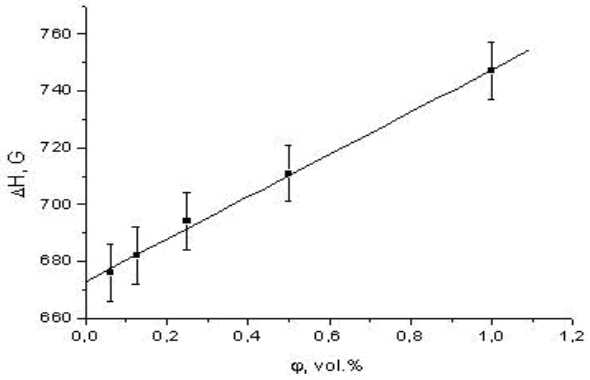


Рис. 1. Концентрационные изменения ширины линии ФМР наночастиц магнетита в гидрозоле

На рис. 1 представлена зависимость ΔH (Гс) от объемной концентрации наночастиц магнетита φ (об.%) в буфере. Выражение (1) для данной системы принимает вид:

$$\Delta H = 672 + 75\varphi \quad (2)$$

Выполнение линейного закона для концентрационной зависимости служит подтверждением диполь-дипольного механизма взаимодействия между частицами, согласно которому $\Delta H \sim r^{-3}$, где r – среднее расстояние между частицами.

Данные по пленкам ПЭГ приведены на рис. 2. Отметим, что ширины линий мало отличаются при одинаковой концентрации МНЧ в аморфном ПВП и в кристаллическом ПЭГ, лишь половина которого (степень кристалличности 50 %) доступна для МНЧ. Вероятно, в обоих случаях частицы в системе распределены неравномерно.

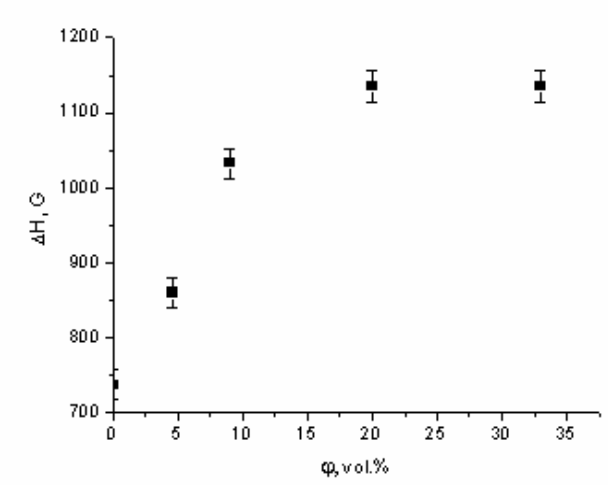


Рис. 2. Концентрационные изменения ширины линии ФМР наночастиц магнетита в пленке ПЭГ

Из данных рис. 2 следует, что значение ΔH_0 составляет для полимеров около 700 Гс и мало отличается от соответствующей величины в жидкости. При увеличении концентрации ширина линии стремится к предельному значению, соответствующему максимально возможному диполь-дипольному взаимодействию. При концентрациях выше 20 об.% частицы образуют области высокой концентрации, в которых расстояние между частицами достигает минимальной величины, и дальнейшее увеличение φ не приводит к дипольному уширению линий.

Температурная зависимость ширины и положения линий ФМР. Образцы полимеров, наполненных МНЧ, были прогреты при 363 К в течение 1 часа, а затем охлаждены. Площади под сигналами поглощения для пленок ПВП и ПЭГ, не подвергавшихся обработке, практически равны. Длительное прогревание (1 час) приводит к уменьшению площадей под сигналами поглощения как для пленок ПЭГ, так и для пленок ПВП приблизительно на один порядок вследствие уменьшения магнитного момента частиц системы. Это приводит к ослаблению диполь-дипольных взаимодействий, в результате чего линия ФМР сужается (табл. 1). При кратковременном прогревании (с последующим охлаждением) образца в спектрометре площадь под сигналом поглощения уменьшается незначительно. Однако, линии при этом уширяются, а значит увеличивается энергия диполь-дипольного взаимодействия, то есть происходит сближение частиц и их агрегирование.

Если формирование пленок из раствора осуществляется в магнитном поле или подсушенные пленки выдерживаются в поле постоянного магнита в течение нескольких суток, то в спектре ФМР появляются дополнительные линии в области низких полей, однозначно свидетельствующие об образовании анизотропных линейных агрегатов наночастиц. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [1].

Таблица 1. Значение ширин линии ФМР (Гс) пленок с концентрацией магнетита 5 об. % (φ). Объем пленок одинаков. Температура регистрации спектров 293 К

ΔH, Гс	ПЭГ без обработки	ПЭГ, после прогревания	ПВП без обработки	ПВП, после прогревания
нагревание	827	705	815	650
охлаждение	1100	730	850	710

При исследовании температурных зависимостей в полимерных пленках в интервале температур 293-333 К и концентраций 0,05-9 об. % происходит резкое изменение положения центра спектра – сдвиг в более низкие поля (рис.3). При охлаждении системы этого эффекта не наблюдается. При повторном нагревании зависимость положения центра линейна, а точки совпадают с точками кривой охлаждения.

Причиной сдвига является формирование линейных агрегатов в магнитном поле спектрометра. По феноменологической теории резонанс вытянутых анизотропных структур, ориентированных вдоль поля спектрометра, описывается уравнением:

$$\omega_0 / \gamma = H_0 + 2\pi M_s \qquad (3)$$

Появление дополнительного члена 2рM_s в уравнении приводит к изменению условий резонанса и смещению спектра в более низкие поля. Этими же эффектами объясняется раздваивание спектра при формировании образцов в магнитном поле.

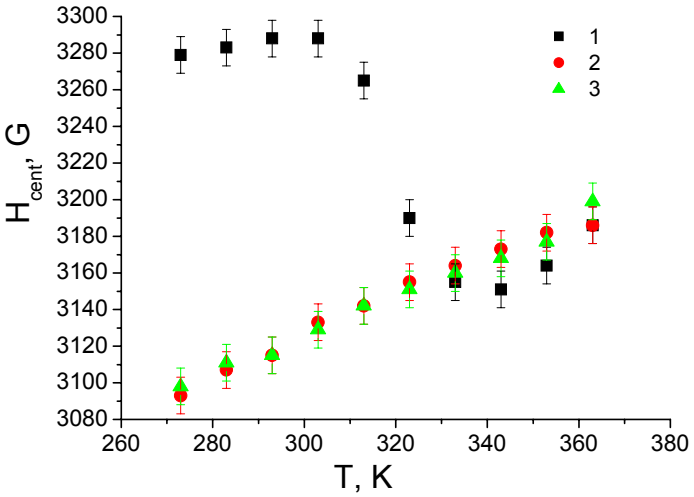


Рис. 3. Температурная зависимость положения центра спектра ФМР МНЧ в полимерной матрице: 1 – нагревание, 2 – охлаждение, 3 – повторное нагревание

Заключение

В работе выполнен анализ спектров ФМР наночастиц магнетита в полимерных матрицах в широком интервале температур, концентраций. Установлено, что концентрационная зависимость ширины линии спектра описывается кривой с насыщением примерно при 1 кГс (концентрация насыщения составляет около 20 об.%). Полученный результат объяснен с позиций неравномерного распределения частиц по полимерной матрице; образованием локальных областей с высоким содержанием наночастиц и максимальным диполь-дипольным взаимодействием.

Обнаружены резкие изломы на температурных зависимостях положения центра спектра в магнитном поле. Этот эффект наблюдается только при нагревании образца. Кривая охлаждения носит линейный характер. Сдвиги спектра объяснены образовани-

ем в магнитном поле в определенном интервале температур линейных агрегатов нано-частиц.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-03-32753 и в рамках Государственного контракта № 02.513.11.3092.

Литература

1. Sorokina O.N., Kovarski A.L. Study of the Magnetically Anisotropic Aggregates of Nanoparticles by Electron Magnetic Resonance Spectroscopy. – Труды шестой ежегодной молодежной конференции ИБХФ РАН-вузы. «Биохимическая физика». Москва 24-26 ноября 2006 г., стр.239-243.

Парамагнитный мониторинг электрохимических реакций

Валитов М.И.[1], Холин К.В.[1], Кадиров М.К.[2], Будникова Ю.Г.[2]

[1]420008, Казанский государственный университет, Казань ,ул.Кремлевская, 18
[2]420088, Институт органической и физической химии КНЦ РАН, Казань, ул. Арбузова, 8

Электрохимические методы в неперемешиваемом растворе, в котором преобладающим видом массопереноса оказывается диффузия, являются наиболее полезными и доступными методами исследования электродных процессов с участием органических соединений. Особый интерес представляет вольтамперометрия (ВА) с ее возможностью регистрирования потенциалов восстановления или окисления и оценки обратимости этих процессов. Однако зависимость тока от приложенного потенциала является обобщенной характеристикой, включающей в себя ток заряжения двойного слоя, токи примесей и фарадеевские токи подсистем, составляющих исследуемый субстрат. Нередко бывает сложно отнести полуволны к тем или иным процессам.

Продукты или интермедиаты, образующиеся в ходе реакции органических веществ на электроде, нередко являются парамагнитными, поэтому комбинирование электрохимического оборудования со спектрометром ЭПР позволяет получать уникальную информацию о процессах на электроде и в объеме раствора. Спектр ЭПР чрезвычайно специфичен и он почти однозначно характеризует парамагнитный субстрат, к которому принадлежит.

Программно-аппаратный комплекс для исследования электролиза-ЭПР объединяет два классических метода – электрохимию и ЭПР, причем объединяющими звеньями являются оригинальная трехэлектродная ячейка электролиза-ЭПР (Эл-ЭПР) для исследования парамагнитных частиц и компьютер с интерфейсом, присоединенным к электрохимической установке, состоящей из программатора с потенциостатом, и спектрометру ЭПР (рис.1). Он позволяет автоматически в цифровом виде регистрировать обычные ВА кривые и кривые, когда наряду с зависимостью интенсивности сигнала ЭПР от потенциала s(E), фиксируется и ее первая производная s’(E). s(E) пропорциональна переносимому заряду, а s’(E) - току через ячейку, поэтому отличительной особенностью регистрации s’(E) по сравнению с записью только s(E) является сопоставимость первой с кривой i(E), получаемой в ходе ВА. Если первоначальное изменение s(E) будет связано с гетерогенным переносом первого электрона с образованием парамагнитного продукта, то s’(E) будет повторять i(E) лишь с той разницей, что является характеристикой, точнее описывающей фарадеевские процессы, т.к. s’(E), в отличие от i(E), не подвержен влиянию токов заряжения двойного электрического слоя и токов примесей.

В режиме измерения спектра компьютер выдает на цифро-аналоговые преобразователи модуля данные для линейной развертки тока магнита спектрометра с заданной скоростью изменения и регистрирует сигналы, измеряемые АЦП модуля по заданным каналам. Сигналы ЦАП суммируются в плате сопряжения, подвергаются управляемой аналоговой фильтрации и передаются на схему сравнения, которая сравнивает их с напряжением на опорном резисторе тока магнита и управляет выходными каскадами управления током. В соответствии с заданной шириной спектра выбирается диапазон развертки из восьми возможных, отличающихся по шагу изменения поля. В результате этого регистрируется участок спектра заданной ширины с заданным положением центра. Результаты измерения заносятся в таблицу Excel и отображаются на графике. Возможна работа с привязкой начала отсчета спектра. При этом по выбранному каналу регистрации фиксируются до двух последовательных событий, например сигнал ЭПР превышает заданный порог, а затем становится меньше другого заданного уровня. Точ-

ка привязки может находиться как в пределах регистрируемого спектра, так и за пределами, но в диапазоне развертки.

В режиме измерения вольтамперограмм развертка поля не используется: поле устанавливается на максимум сигнала ЭПР нужной линии спектра. Развертка потенциала задается программатором. Этот сигнал после преобразования потенциостатом подается на ячейку с исследуемым деполяризатором, а метод ЭПР параллельно регистрирует отклик на изменение потенциала. Сигналы потенциала и тока потенциостата в интерфейсе преобразуются в цифровую форму и регистрируются в таблице Excel и на графике вместе с сигналом ЭПР. При последующей обработке может быть получена первая производная сигнала ЭПР s'(E).

Характеристики ячейки электролиза-ЭПР дают возможность использовать для одного эксперимента всего 0,5 мл раствора деполяризатора, проводить откачку воздуха методом многократного замораживания в жидком азоте – вакуумирования – размораживания и заполнить ячейку инертной атмосферой.

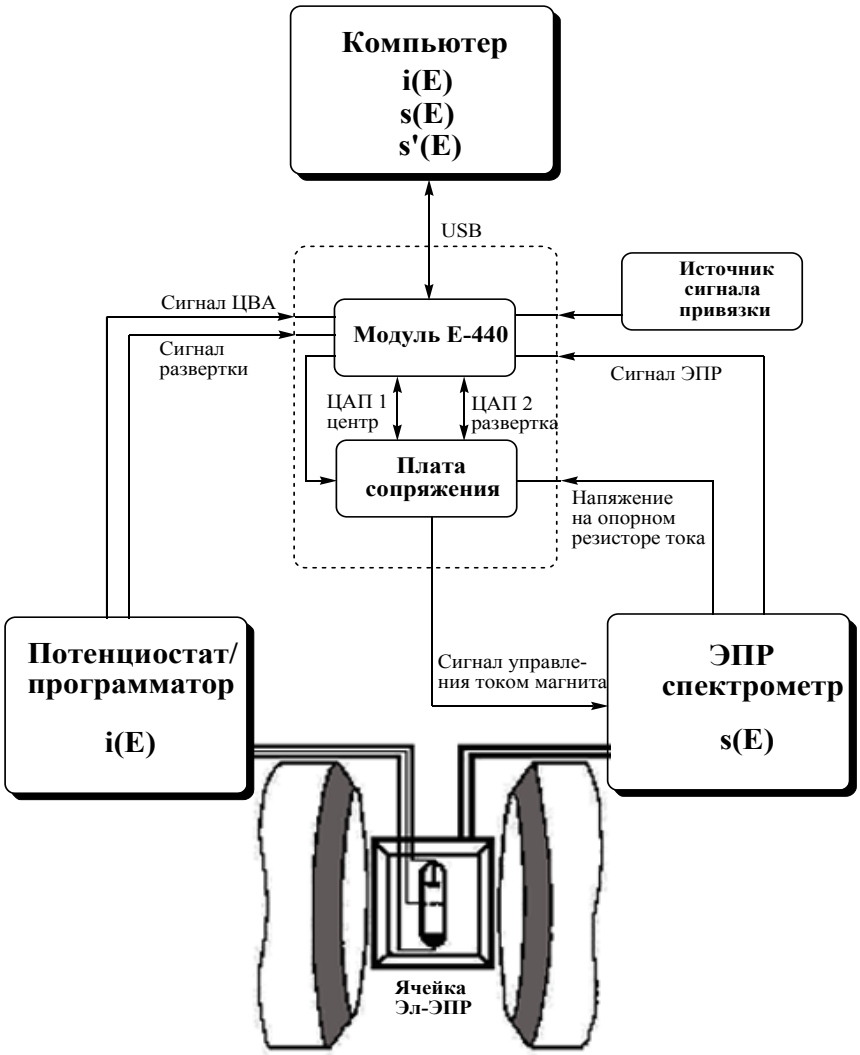


Рис. 1. Блок-схема аппаратной части комплекса

Следующее достоинство метода ПМЭР заключается в его чувствительности к магнитным свойствам многоспиновых систем и к обменным взаимодействиям между их субстратами в ходе электрохимических превращений. Все это позволяет надеяться, что, мы получаем мощный инструмент для исследования сложных молекулярных систем, обладающих магнитными свойствами.

Отличные идентификационные возможности ПМЭР иллюстрируется на примере линейной вольтамперометрии (ЛВА) двухвалентного комплекса меди Cu(II) с 4-(2'-оксопропилиден)-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолиден-1-оксилом (L) при наложении линейно изменяющегося потенциала. Спектр ЭПР нитроксильного радикала LH в ацетонитриле (первую производную интенсивности сигнала обозначим как s'_L) при 293 К имеет следующие магнитно-резонансные параметры: g = 2.0061, a(N) = 1,44 мТ. LCuL – трехспиновая система со значительным обменным взаимодействием между парамагнитными центрами, что приводит к укорачиванию времени электронной релаксации радикальных центров лигандов до времени электронной релаксации иона меди. В итоге наблюдается обобщенная линия (первая производная интенсивности – s'_{LCuL}) шириной около 70 Гс со средневзвешенным g-фактором, равным 2,037.

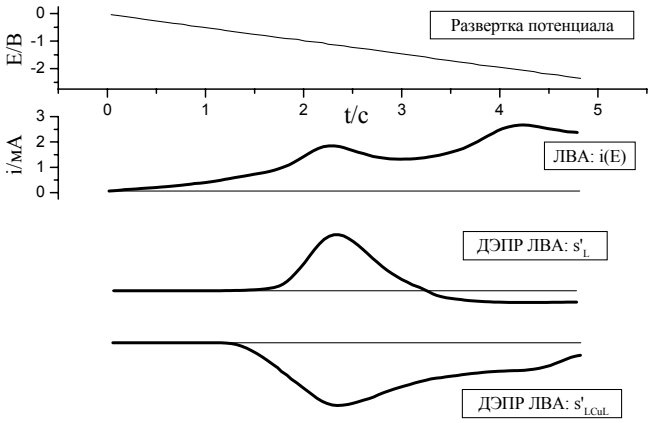
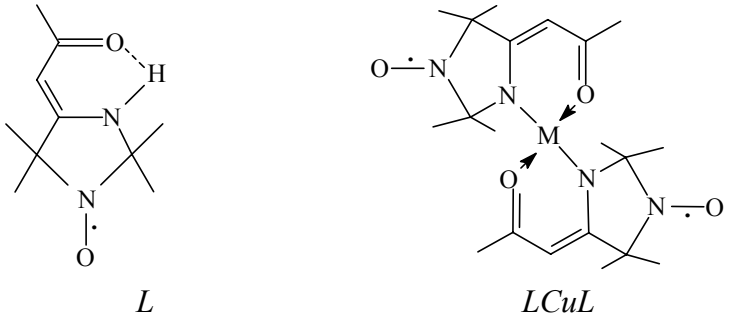


Рис. 2. ЛВА i(E) и ДЭПР ЛВА s'_{LCuL} и ДЭПР ЛВА s'_L $5\cdot10^{-4}$ комплекса меди Cu(II) с 4-(2'-оксопропилиден)- 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолиден-1-оксилом (L) на фоне $5\cdot10^{-2}$ Et_4NClO_4; 293 К. Скорость развертки потенциала E(t) 0,5 В/с

При потенциалах первого пика (рис.2) уменьшается s'_{LCuL} и синхронно возрастает s'_L, т.е. ион меди переходит в диамагнитное одновалентное состояние без разрушения комплекса. Рост s'_L обусловлен исчезновением обменного взаимодействия с ионом меди, и, соответственно, возрождением сигналов ЭПР лигандов. Изменения при потенциалах следующего пика согласуются с механизмом постадийного восстановления лигандов. Скорость исчезновения s'_L из-за восстановления лигандов становится выше скорости роста сигнала из-за восстановления Cu(II), и кривая детектируемой электронным парамагнитным резонансом (ДЭПР) ЛВА лигандов идет ниже нулевой линии. При этом существенного изменения в характере ДЭПР ЛВА s'_{LCuL} не наблюдается. Таким образом, можно констатировать, что первая волна ЛВА комплекса CuL_2 соответствует восстановлению двухвалентного иона меди до одновалентного, а на следующих волнах идет восстановление лигандов.



L *LCuL*

Рис. 3

Применение метода ^{1}H ЯМР при исследовании самоорганизации цинк(II)тетра-4-алкоксибензоилоксифталоцианина

Вашурин А.С., Лебедева Н.Ш.

153045, Институт химии растворов РАН, Иваново, ул. Академическая, 1

Введение

В последнее время все больше внимания уделяется вопросу самоорганизации молекул в растворах и кристаллах и возможности управления этим процессом [1-2]. Известно, что кислород-ацилированные металлофталоцианины (MPc) обладают жидкокристаллическими свойствами [3-4] и способностью к самоорганизации. Возможность использования данных молекул в качестве матриц для создания наноорганизованных структур вызывает необходимость изучения их состояния в растворах в зависимости от природы периферийных заместителей и характера их взаимодействия с сольватирующей средой. Подобные исследования отдельных структурных составляющих сложной системы, в конечном итоге, позволит получить требуемую пространственную упаковку и создать модель архитектуры всей макросистемы.

Образцы

^{1}H ЯМР исследования приводились на импульсном спектрометре BRUKER AC-200 с рабочей частотой 200 МГц, в режиме Фурье-преобразования, в ампулах диаметром 5 мм при температуре 293.15 К. Точность измерений составляла ± 0.005 ppm. Внутренний стандарт - тетраметилсилан.

Результаты и обсуждение

В данной работе исследована самоорганизация цинк(II)тетра-4-алкоксибензоилоксифталоцианина ($Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$) в хлороформовом растворе. В качестве методов исследования были выбраны ^{1}H ЯМР и электронная абсорбционная спектроскопия, термодинамические параметры (изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) процесса диссоциации металлофталоцианиновых димеров определяли калориметрией разведения.

Судя по данным электронной адсорбционной спектроскопии $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$ в хлороформе в концентрационном интервале $3\cdot10^{-6} \div 3\cdot10^{-4}$ формирует два типа димеров. В соответствии с экситонной теорией можно сделать вывод о формировании π-π-димеров (D) и димеров (D′) с копланарным расположением ароматических π-систем, сформированных за счет специфического взаимодействия между периферийными заместителями. Математический расчет межплоскостных расстояний в D′-димере показал, что расстояние между двумя молекулами $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$ оптимально подходит для встраивания молекулы DABCO (1.4диазабицикло[2.2.2.]октан), которая, как свидетельствуют литературные данные, с металлопорфиринами [5] и металлофталоцианинами [6] формирует димеры сэндвичевого типа. Данный вывод согласуется с результатами спектрального анализа. Так, электронные спектры димера D′ полностью совпадают с электронными спектрами, полученными при добавлении DABCO в раствор $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$. При ^{1}H ЯМР исследовании растворов $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$ в $CDCl_3$ с содержанием DABCO и $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$ в мольном соотношении DABCO: $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$ от 0 до 20 нами не обнаружено расщепление сигналов протонов DABCO, что говорит об их эквивалентном состоянии относительно воздействующих на них кольцевых токов ароматических π-систем макрогетероциклов, входящих в состав сэндвичевого димера $Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$–DABCO-$Zn(4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_6H_4\text{-}OC_{11}H_{23})_4Pc$, что подтверждает образо-

вание димеров сэндвичевого типа. Сигналы протонов DABCO, Zn(4-O-CO-C_6H_4-$OC_{11}H_{23})_4$Pc, хлороформа проявляются в области 2.8, 8-7 и 1-2 ppm, соответственно.

Литература

1. Н.М. Селиванов, В.В. Осипова, М.В. Стрелков и др., Известия АН, 2007, 1, 1.
2. Н.М. Селиванов, В.В. Осипова, Ю.Г. Галяметдинов, Журн. физ. химии, 2006, 80, 1.
3. Т.А. Агеева, В.Г. Андрианов, Б.Д. Березин, Д.Б. Березин, и др., Успехи химии порфиринов, 2001, 2 (НИИ химии СПбГУ, Санкт- Петербург).
4. T.V. Tararykina , V.E. Mayzlish, G.P. Shaposhnikov, N.V. Zharnikova, V.V. Bykova, N.V Usoltseva, J. Liq. Cryst. and their application, 2005, 3, 7.
5. C.A. Hunter, M.N. Meah, J.K. Sanders, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 5773.
6. N. Sh. Lebedeva, R. S. Kumeev, G. A. Al’per, et all // J. of Sol. Chem., 2007 , 36, 793.

Проявление устойчивости и неустойчивости течения Куэтта-Тейлора в ЯМР

Вечерухин Н.М., Мельников А.В., Пирушкин В.И.

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

Введение

Работа посвящена исследованию ядерно-резонансных эффектов в движущейся жидкости. Ранее были исследованы, в частности, эффекты «кинематического сдвига» [1] резонансной частоты ЯМР при ламинарном течении и «кинематического спинового эха» [2] в однородном магнитном поле при возмущении потока. Последний эффект является качественно новым и требует продолжения исследований. В данной работе впервые в мировой практике выполнены пробные исследования режимов устойчивости и неустойчивости течения Куэтта-Тейлора методом свободной ядерной индукции в магнитном поле Земли.

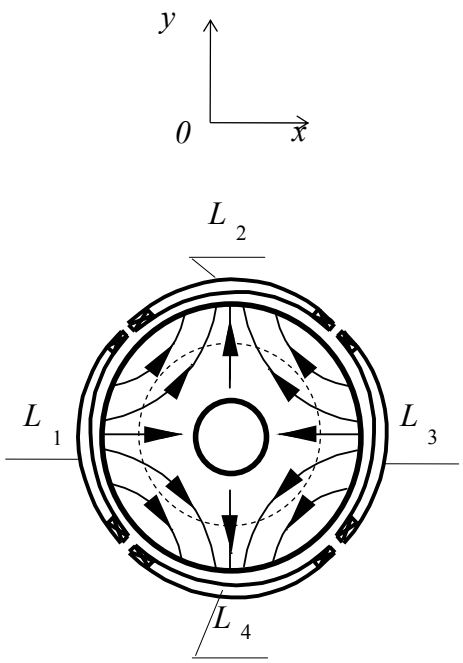


Рис. 1. Конфигурация магнитных силовых линий полей $\mathbf{B}^*$ *и* $\mathbf{B}_1$ *(вид сверху; пунктиром обозначена траектория движения).* $L_1 \div L_4$ *– рамочные катушки*

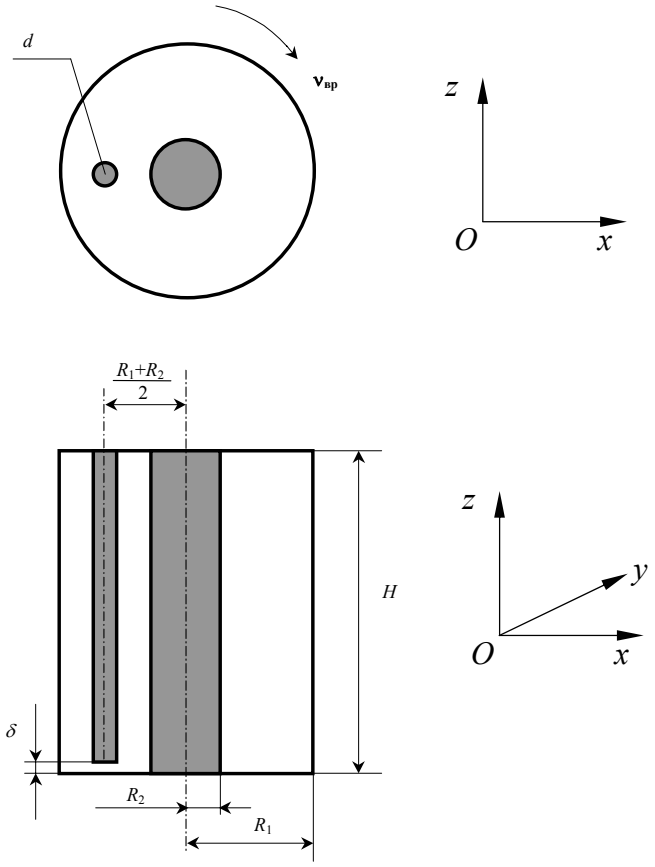


Рис. 2. Установка для создания стационарной турбулентности. R_2*= 50 мм;* R_1*=140 мм; H=200 мм;* δ*=0,5 мм; d=1÷10 мм;* $\nu_{вр}$*=30÷120 об/мин*

Техника эксперимента

Основным элементом экспериментального устройства является специальный датчик типа «ЯМР-кольцо». Он состоит из четырех катушек, расположенных вокруг кольцеобразного цилиндрического сосуда и включенных по магнитному потоку в соответствии с рис.1. Система катушек последовательно обеспечивает предварительную поляризацию образца дополнительным магнитным полем **B***, возбуждение ядерных спинов радиочастотным полем $\mathbf{B}_1$ (90^0 - импульс) и непосредственно прием сигнала ЯМР. Геометрия катушек позволяет игнорировать зависимость полей **B*** и $\mathbf{B}_1$ от координаты *z*. Исследуемая жидкость находится между внешним и внутренним цилиндрами сосуда. Перемещение жидкости вдоль неподвижных катушек обусловлено вращением этого сосуда. Диаметр внешнего цилиндра 14 см, внутреннего - 5 см, а высота сосуда равна 20 см. Внутренний и внешний цилиндры могут вращаться независимо в разных направлениях. Требуемые режимы течения Куэтта-Тейлора обеспечиваются вращением одного из цилиндров при втором неподвижном. При движении внешнего цилиндра, течение устойчивое, если движется внутренний цилиндр - неустойчивое. Возмущение потока осуществляется введением во вращающийся сосуд неподвижного стержня (рис.2).

Результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что если оба цилиндра движутся в одну сторону с равными частотами, то параметры сигналов свободной индукции от неподвижной и движущейся жидкости, которая перемещается вместе с сосудом как единое целое, не изменяются, а происходит лишь сдвиг резонансной частоты на величину, равную частоте вращения образца. Возмущение образца путем введения в движущуюся жидкость неподвижного стержня вызывает уменьшение времени спин-спиновой релаксации (T^*_2). Воздействие на образец импульсной последовательностью 90^0-τ-180^0 приводит к регистрации в приемной катушке сигнала кинематического спинового эха. Отметим, что наблюдение сигнала эха происходит в однородном геомагнитном поле и обусловлено перемешиванием жидкости при условии неоднородного возбуждающего поля.

Эксперименты также показали, что в условиях устойчивости и неустойчивости течения Куэтта-Тейлора отмечается значительное в 2-3 раза (в зависимости от частоты вращения цилиндров) уменьшения времени T^*_2 по сравнению с неподвижной жидкостью. Причем подчеркивается, что этот спад T^*_2 в устойчивом режиме меньше, чем в неустойчивом. Если же при этих условиях жидкость возмущать неподвижным стержнем воздействовать последовательностью 90^0-τ-180^0, то в устойчивом режиме наблюдается кинематическое эхо, в неустойчивом – нет. Таким образом, пробные эксперименты показали, что кинематическое спиновое эхо может быть критерием устойчивости или неустойчивости течения Куэтта-Тейлора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 05-08-50280-а).

Литература

1. Бородин П.М., Вечерухин Н.М., Мельников А.В., Морозов А.А. *ЖТФ*, 1996, т.66, № 3, с.28-36.
2. Мельников А.В., Вечерухин Н.М., Бородин П.М. *Вестник СПбГУ*, вып. 3 (№ 18), сер. физ. хим., 2000, с.139-142.

Компьютерное моделирование нестехиометрических кристаллов со структурой флюорита

Винокуров А.А., Сухаржевский С.М.

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

Введение

Компьютерное моделирование является хорошим дополнением экспериментальных методов исследования вещества. В данной работе ставится задача изучения структуры флюоритов, содержащих примеси редкоземельных элементов, с помощью компьютерного моделирования методом Монте-Карло (МК). Всевозможные варианты зарядовой компенсации во флюоритах довольно хорошо изучены, известно вероятностное распределение различных типов позиций редкоземельного иона в зависимости от концентрации примеси. Так же установлено, что при определенных концентрациях возникает тенденция к ассоциации примесных катионов и образованию различных типов кластерных структур. Авторы работы ожидают, что такое поведение примесных ионов проявится в результате моделирования кристаллов методом МК.

Методика

Флюориты — одни из ярчайших представителей чисто ионных кристаллов, поэтому для моделирования BaF_2 и CaF_2 с примесями Gd^{3+} и Eu^{2+} используется модель «жестких ионов» с потенциалом Борна-Майера-Хаггинса:

$$U_{ij} = z_i z_i e^2 / r + A_{ij} \exp(- r / R_{ij}) — C_{ij} / r^6,$$

где r — расстояние между взаимодействующими ионами, z_i, z_i — эффективные заряды ионов, e — заряд электрона, A_{ij}, R_{ij}, C_{ij} — постоянные параметры. Эффективный заряд катионов считается равным (+2), а анионов (-1), причем в случае взаимодействия двух катионов учитывается только кулоновское взаимодействие. В качестве параметров потенциала используются данные из работы [1,2]. Моделируемая ячейка состоит из 27 кубических элементарных ячеек, каждая из которых содержит 4 формульные единицы флюорита. Используются периодические граничные условия. Для учета дальних взаимодействий используется метод суммирования по Эвальду.

Эффект кластеризации

Флюориты хорошо растворяют в себе фториды редкоземельных элементов, образуя твердый раствор MF_2-RF_3. В работах [3] показано, что больших концентрациях в таких растворах образуются кластерные структуры. На данный момент установлено наличие двух базовых кластерных структур: октаэдрической $[M_{6-x}R_xF_{36}]$ и тетраэдрической $[M_{4-x}R_xF_{26}]$. Вероятность формирования того или иного типа кластера зависит от соотношения ионных радиусов катионов M^{2+} и R^{3+}. В данной работе ставится задача изучения характера вхождения ионов редкоземельных элементов в кристаллы типа флюорита методом МК и наблюдения за поведением ионов примеси при увеличении их концентрации.

Литература

1. И. Ю. Готлиб, И. В. Мурин, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская. Вестник СПбГУ. 2000, 4, вып. 2 (№12), 62.
2. Yu. Gotlib, E. M. Piotrivskaya, I. V. Murin. Comp. Materials Science, 2006, 36, 73.
3. В. А. Важенин, А.П. Потапов, А. Д. Горлов, В. А. Чернышев, С. А. Казанский, А. И. Рыскин. ФТТ, 2006, 48, вып. 4, 644.

Синтез и ЯМР спектры индола-^{15}N и хинолина-^{15}N

Горбатенко Е.В.[1], Смирнова О.В.[1], Шестакова А.К.,[2] Чертков В.А.[1]

[1]119992, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Воробьевы горы, д.1, корп. 3
[2]111123, Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Шоссе Энтузиастов, д. 38

Введение

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению спектров ЯМР индола-^{15}N и хинолина-^{15}N. Интерес к этим гетероциклам определяется их исключительной важностью в качестве удобной модельной системы для изучения поведения гетероциклов с более чем одним циклом. Они могут служить прототипами лекарственных препаратов и природных соединений содержащих гетероциклические фрагменты. В этих молекулах есть развитая π-электронная система, благодаря которой можно достичь высокой степени ориентации. До сих пор были детально изучены только простейшие азотсодержащие соединения, как нитробензол, пиррол и пиридин. Анализ литературных данных показал, что отсутствует приемлемая методика получения ^{15}N-обогащенных индола и хинолина.

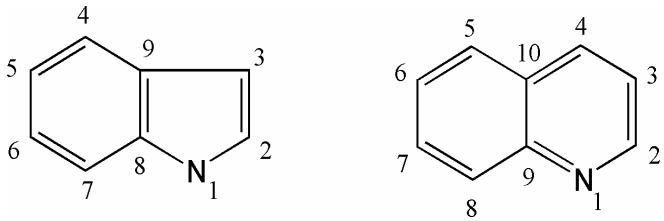


Рис. 1. Нумерация атомов в индоле и хинолине

Синтез

В качестве источника изотопа азота-^{15}N у нас в распоряжении имелся сульфат аммония-^{15}N, в соответствии с этим была предложена синтетическая схема получения индола-^{15}N и хинолина-^{15}N (рис. 2).

Анализ спектров

Для регистрации спектров образец хинолина-^{15}N был приготовлен в виде 1М раствора (0,67 мл) в CD_3CN (степень изотопного обогащения составляет 99,8%),а образец индола в виде 0,22 М раствора (0,67 мл) в этом же растворителе. В виду необходимости получения как можно большего разрешения для всех образцов была проведена дегазация вещества.

Спектры ЯМР ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N полученных соединений были регистрировали на спектрометре с напряженностью магнитного поля 14,09 Тл (“Bruker AV-600”) при температуре 303 К с рабочими частотами 600 МГц, 150,92 МГц и 60,67 МГц для ядер ^{1}H, ^{13}C и ^{15}N, соответственно. Для получения максимально достоверных результатов наряду с протонными спектрами изучены спектры ЯМР ^{13}C и протонно-связанные спектры ЯМР ^{15}N (см. рис. 3), а так же двумерные корреляционные спектры COSY, ^{13}C-HSQC, ^{13}C-HMBC, ^{15}N-HSQC и ^{15}N-HMBC. В результате впервые получены полные наборы экспериментальных констант спин-спинового взаимодействия ^{1}H-^{1}H, ^{13}C-^{15}N и ^{1}H-^{15}N для индола и хинолина.

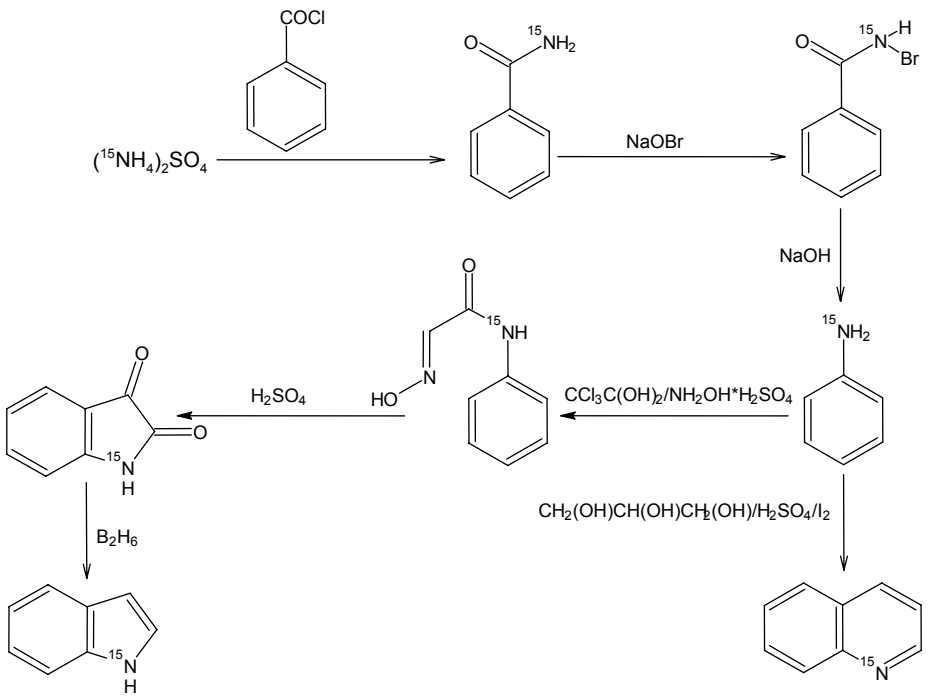


Рис. 2

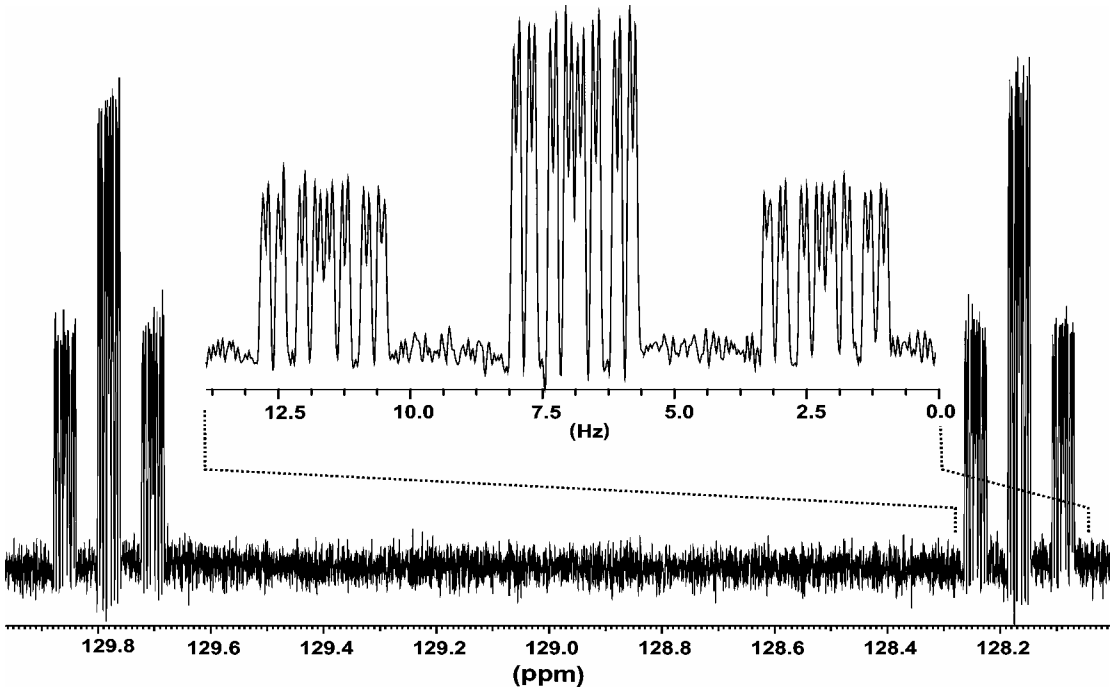


Рис. 3. Протонно-связанный спектр ЯМР ^{15}N индола-^{15}N(Bruker AV-600, 0,22 М р-р в CD_3CN, 303 К)

В работе также проведен неэмпирический расчет молекулярной геометрии (приближение RHF с базисными функциями 6-311G++) и параметров анизотропии тензора магнитной восприимчивости (метод CSGT в приближении UB3LYP с базисными функциями типа 6-311G++(df)) индола и хинолина (см. табл. 1). Рассчитанные значения анизотропии и ромбичности тензора магнитной восприимчивости использованы для оценки констант диполь-дипольного с использованием программы SHAPE. На основании этих данных введена поправка на ориентационные эффекты, вызванные действием

сильного магнитного поля. Таким образом получены константы спин-спинового взаимодействия свободные от систематических ошибок, вызванных эффектами ориентации.

Таблица 1. Расчетные значения анизотропии ($\Delta\chi$) и ромбичности ($\delta\chi$) магнитной восприимчивости индола-^{15}N и хинолина-^{15}N

Вещество	CSGT	
	$10^{34}\Delta\chi$	$10^{34}\delta\chi$
индол-^{15}N	-21,60	-0,85
хинолин-^{15}N	-26,94	-0,26

В настоящей работе мы определили серию изотопных эффектов ядер ^{13}C[1], вызванных заменой ядер ^{14}N на ^{15}N (см. табл. 2).

Таблица 2. Химические сдвиги, константы спин-спинового взаимодействия $J^{13}{}_{C}{}^{15}{}_{N}$ и изотопные сдвиги для атомов углерода в индоле-^{15}N и хинолине-^{15}N

	индол-^{15}N			хинолин-^{15}N		
	химический сдвиг,м.д.	константа спин-спинового взаимодейст-вия $^{13}C^{15}N$, Гц	изотопный сдвиг, Гц	химический сдвиг,м.д.	константа спин-спинового взаимодейст-вия $^{13}C^{15}N$, Гц	изотопный сдвиг, Гц
C2	125,68	13,08	3,09	151,26	1,59	2,82
C3	102,32	2,55	0,84	121,94	2,67	0,11
C4	121,11	1,19	0,25	136,90	2,13	-0,50
C5	120,14	0,14	–[a]	129,15	1,99	0,13
C6	122,28	2,02	0,19	127,40	0,81	0,00
C7	112,13	1,63	0,44	130,32	3,90	-0,15
C8	136,97	15,37	–[a]	130,35	8,99	-0,11
C9	128,93	4,80	0,47	159,20	0,78	2,25
C10				128,91	0,14	0,27

[a] – экспериментально не наблюдаются.

Для индола все изотопные сдвиги такого типа имеют положительные значения, в то время как для хинолина мы зарегистрировали ряд отрицательных значений (для C3, C7 и C8). Наибольшие значения наблюдаются для атомов углерода, непосредственно связанных с местом изотопного замещения (это C2 для индола, C2 и C9 для хинолина). В целом изотопные эффекты убывают по мере удаления ядра наблюдения от места изотопного замещения.

Литература

1. Berger S., “Chemical models for deuterium isotope effects in 13C- and 19F-NMR” – In: “*NMR. Basic Principles and Progress”*, Diehl P., Fluck E., Guenther H., Kosfeld R., Seelig J., Eds., «Springer», Berlin, Paris, N. Y., London, Paris, Tokyo, Hong Cong, **1990**, v. 22, p.1-30.

Исследование методом ЯМР молекулярных комплексов цинк(II)тетрафенилпорфирина с гетероциклическими N-оксидами

Губарев Ю.А.[1], Лебедева Н.Ш.[1], Андреев В.П.[2], Нижник Я.П.[2]

[1]153045, Институт химии растворов РАН, Иваново, ул. Академическая, 1
[2]185640, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, пр. Ленина, 33

Введение

Практический интерес к гетероароматическим N-оксидам и их молекулярным комплексам с v-акцепторами обусловлен в первую очередь тем, что многие из них проявляют высокую биологическую активность. Немаловажным является и тот факт, что in vivo в процессе метаболизма азотсодержащих гетероциклов образуются их N-оксидированные производные, способные выступать в качестве активных компонентов донорно-акцепторных комплексов. С другой стороны они обладают целым рядом уникальных свойств, что принципиально отличает этот класс соединений от неокисленных аналогов. Например, пространственная доступность реакционного центра N-оксидов при его низкой основности и в настоящее время остается практически единственным объяснением их супернуклеофильности. Исследование же данного феномена наиболее удобно на модельных реакциях комплексообразования с участием различных типов v-акцепторов, включая соединения p- и d- элементов, а также сложные органические структуры подобные металлопорфиринам (МП). Ранее нами было показано, что некоторые стирильные производные N-оксидов пиридинов и хинолинов обладают апоптогенной активностью при действии на опухолевые клетки К564 и/или подавляют синтез гемоглобина (основного маркера эритроидной дифференцировки) [1]. Кроме того, координация цинк(II)тетрафенилпорфирина (ZnTPhP) в хлороформе и хлороферрипротопорфирина IX (гемина) в ацетоне с N-оксидами пиридинового, хинолинового и акридинового рядов была изучена методом электронной спектроскопии (ЭСП), а состав, структура и термическая устойчивость выделенных в индивидуальном состоянии молекулярных комплексов исследована методами элементного анализа, ИК спектроскопии, РСА и термогравиметрическими методами [2,3]. Целью данной работы являлось исследование комплексообразования металлопорфиринов с гетероароматическими N-оксидами методом ядерного магнитного резонанса.

Образцы

В качестве модельного v-акцептора был выбран синтетический симметричнозамещенный ZnTPhP, который как и природные МП может присоединять по 5 и 6 координационному месту лиганды, но в отличие от природных макроциклов не имеющий функциональных заместителей, способных к конкурентным взаимодействиям (по отношению к $Zn^{\delta+}$) с N-оксидами. В качестве лиганда на первом этапе исследования был использован N-оксид транс-4-(4- диметиламиностирил)пиридина (4-DPyO) (см. рис. 1.), в нетоксических дозах вызывающий апоптоз опухолевых клеток К562.

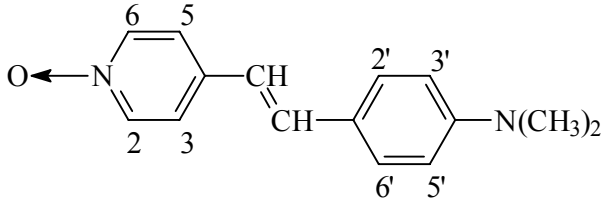


Рис. 1. N-Оксид транс-4-(4- диметиламиностирил)пиридина (4-DPyO)

Ввиду того, что данное соединение является бидентантным лигандом, на основании ПМР спектров, мы рассчитывали определить какой из его донорных центров ($N(CH_3)_2$ или N→O группа) ответственен за комплексообразование с ZnTPhP. ^{1}H ЯМР исследования приводились на импульсном спектрометре BRUKER AC-200 с рабочей частотой 200 МГц, в режиме Фурье-преобразования, в ампулах диаметром 5мм при температуре 293,15 К. Точность измерений составляла ± 0.005 ppm. Внутренний стандарт - тетраметилсилан. Исходные растворы металлопорфирина и лиганда для ^{1}H ЯМР исследования в очищенном стандартными методами $CDCl_3$ (отмывание водой, высушивание над безводным хлоридом кальция и перегонка) готовили весовым методом ($C_{4\text{-}DPyO}$ = 0.03440 моль/кг, C_{ZnTPhP} = 0.0249 моль/кг) и смешивали их в соотношениях указанных в таблице 1. Дополнительная очистка коммерческого дейтерохлороформа была обусловлена наличием примесей, конкурирующих в процессах комплексообразования и искажающих картину донорно-акцепторного взаимодействия.

Таблица 1. Объемные соотношения растворов лиганда и ZnTPhP

№ кюветы	Объемы, мл			
	$CDCl_3$	$CDCl_3$+L	ZnTPhP+$CDCl_3$	ZnTPhP+L
1	0.0	1.0	0.0	0:1
2	0.57	0.03	0.4	1:1
3	0.54	0.06	0.4	1:2
4	0.51	0.09	0.4	1:3
5	0.48	0.12	0.4	1:4
6	0.45	0.15	0.4	1:5
7	0.42	0.18	0.4	1:6
8	0.39	0.21	0.4	1:7
9	0.36	0.24	0.4	1:8
10	0.30	0.30	0.4	1:10
11	0.15	0.45	0.4	1:15
12	0.0	0.60	0.4	1:20

Результаты и обсуждение

Нами обнаружено, что при комлексообразовании по мере увеличения концентрации лиганда (соотношения ZnTPhP / 4-DPyO от 1:0 до 1:20) в ПМР спектрах происходит постепенное все большее смещение сигналов протонов (1 -8H) МП в слабое поле, а при избытке ZnTPhP смещение сигналов протонов $H^{2,6}$ и $H^{2',6'}$ N-оксида транс-4-(4-диметиламиностирил) пиридина в сильное поле. На основании значений химических сдвигов нами сделан вывод, что в молекулярном комплексе донорно-акцепторная связь образуется между атомом цинка МП с остаточным положительным зарядом и атомом кислорода группы N→O лиганда. Мы рассчитали константу устойчивости данного комплекса на основании зависимости изменения химических сдвигов МП и его комплекса от соотношения донорно-акцепторных компонентов в реакционной смеси как описано в работе [4] в соответствии с приведенными ниже уравнениями:

$$\text{Zn-ТФП} + L \leftrightarrows \text{Zn-ТФП}\cdot L \qquad (1)$$

$$K = [\text{Zn-ТФП}\cdot L]/[\text{Zn-ТФП}]\,[L] = \alpha / (1-\alpha)\{[L]_0 - \alpha[\text{Zn-ТФП}]_0\} \qquad (2)$$

где α – степень образования аксиального комплекса (определяли по изменению химических сдвигов (δ) протонов 1-8 в Zn-ТФП при комплексообразовании, $\alpha = (\delta-\delta_{нач}) / (\delta_{кон}-\delta_{нач})$, L – лиганд.

Оказалось, что она практически совпадает со значением 2110 л · моль$^{-1}$, полученным ранее методом ЭСП [2]. Следует особо подчеркнуть, что использование коммерческого (в отличие от специально очищенного) дейтерохлороформа (как и других

растворителей, например, бензола-d_6 [4]) приводит к заниженным значением констант устойчивости молекулярных комплексов МП с гетероциклическими соединениями ряда пиридина по сравнению с теми, которые определяют методом ЭСП или флуориметрией. Это связано со значительным количеством примесей в растворителях, применяемых в ядерном магнитном резонансе [5]. Удивительным является тот факт, что в процессе координации с ZnTPhP не изменяются химические сдвиги протонов $H^{3,5}$ пиридинового кольца и CH=CH стирильного фрагмента. Объяснение этого феномена требует дополнительной информации. В дальнейшем предполагается исследование с помощью ядерного магнитного резонанса комплексообразования ZnTPhP с широким рядом N-оксидов пиридинов, хинолинов и акридинов как с электронодонорными, так и электроноакцепторными заместителями и с различной пространственной доступностью реакционного центра – атома кислорода группы N→O.

Литература

1. А.Г. Анисимов, Т.О. Волкова, А.А. Чекмасова, В.П. Андреев, Цитология, 2000, **3,** 258 .
2. В.П. Андреев, Я.П. Нижник, Д.Г. Безручко, А.К. Морозов, ЖОХ, 2005, **8,** 1379.
3. Ю.А. Губарев, Н.Ш. Лебедева, В.П. Андреев, Я.П. Нижник, А.И. Вьюгин, ЖОХ, 2007, **6,** 1006.
4. H. Tamiaki, S. Yagai, T. Miyatake, Bioorg. And Med. Chem., 1998, **6**, 2171.
5. H.E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. J. Nudelman, Org. Chem., 1997, **62**, 7512.

Возможности диагностики онкологических заболеваний по исследованию компонент крови методом ядерного магнитного резонанса

Гумерова А.В.[1], Моисеев В.Н.[2], Скирда В.Д.[1]

[1]420008, Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, ул. Кремлевская, 18
[2]420029, Клинический онкологический диспансер Министерства здравоохранения Республики Татарстан, Казань, ул. Сибирский тракт, 29

Введение

Анализ статистических данных Всемирной Организации Здравоохранения за последние годы свидетельствует о нарастании заболеваемости населения Земного шара различными формами рака. Лечение онкологических заболеваний является высокоэффективным лишь на самой ранней стадии, когда рост опухоли остается местным процессом и находится в скрытом доклиническом состоянии. В результате, проблема онкологии почти полностью сводится к необходимости своевременной диагностики болезни задолго до ее клинического проявления. Несмотря на большое количество существующих сегодня способов диагностики от 60% до 80% онкологических заболеваний выявляется лишь на III –IV стадии.

Основная цель наших исследований – нахождение методики, которая позволит проводить экспресс-диагностику онкологических заболеваний на ранней стадии, прогнозировать течение болезни, производить контроль результатов лечения.

Известно, что в крови онкологических пациентов обнаруживаются как сами раковые клетки, так и продукты их метаболизма – онкомаркеры. Также существует гипотеза, что при онкологии определенным образом изменяется способность сывороточного белка альбумина связывать некоторые субстраты [1]. Таким образом, кровь может нести информацию об онкологическом процессе в организме, что в целом подтверждается данными [1,4-8]. По этой причине в качестве объекта исследования мы выбрали кровь. Помимо этого, такой объект исследований обладает важным преимуществом: вне зависимости от локализации рака исследуется только одна ткань организма – кровь.

В ЯМР-томографии для диагностики онкологии используется тот факт, что времена релаксации протонов опухолевой ткани и одноименной нормальной ткани отличаются, что создает предпосылки для визуализации нормальных и измененных тканей на МР-томограммах. Кроме того, известен факт, что времена спин-решеточной релаксации протонов воды в плазме и сыворотке крови онкологических больных в среднем больше, чем у здоровых [4-8]. Основываясь на этих фактах, для проведения исследований мы выбрали метод Ядерного Магнитного Резонанса.

В 1971 году Damadian впервые предложил использовать метод протонного магнитного резонанса для диагностики онкологических заболеваний [2]. Вслед за ним многие исследователи стали изучать релаксационные характеристики опухолевых тканей. Уже в 1972 году появилось первое сообщение (Floyd et al. [3]) о том, что присутствие опухоли в организме приводит к увеличению времен продольной релаксации протонов в тканях органов, удаленных от опухоли. Это явление было названо «системным эффектом». В 1974 году впервые было обнаружено проявление «системного эффекта» во временах продольной релаксации протонов как сыворотки, так и цельной крови экспериментальных животных (Frey et al. [4]).

В 1984 году появилась статья (Beall et al. [5]), в которой для отдельных видов рака показано проявление системного эффекта во временах продольной релаксации сыворотки крови людей и высказана гипотеза, согласно которой увеличение времен ре-

лаксации водных протонов сыворотки может быть связано с концентрацией белковых фракций альбуминов и г-глобулинов.

В 1993 году была запатентована методика диагностики онкологических заболеваний, основанная на исследовании спектров ЯМР высоко разрешения плазмы крови в норме и при патологии. Показано сужение некоторых спектральных линий при онкологии в сравнении с контрольной группой. Также в работе высказана гипотеза, согласно которой увеличение времен продольной релаксации протонов воды в плазме при раке можно связать с концентрацией холестерина и других липидов [6].

В 1995 году была опубликована статья (Гангардт и др. [7]), в которой показано увеличение времени продольной релаксации водных протонов сыворотки крови онкологических больных относительно контрольной группы здоровых доноров. Исследования времен продольной релаксации и населенностей неводной компоненты сыворотки не выявили различий между здоровой и онкологической группой. По мнению авторов это может свидетельствовать либо о недостаточной точности определения этой компоненты, либо об отсутствии различий в динамике макромолекул в норме и при патологии. Если подтвердится второй вариант, то придется исключить этот механизм из рассмотрения при анализе влияния патологии на протонную релаксацию в сыворотке крови.

Той же группой ученых (Гангардт и др. [8]) были исследованы зависимости времен продольной релаксации от концентрации «сухого остатка» сыворотки. Показано, что существующая разница во временах релаксации протонов воды в здоровой и «патологической» сыворотке существенно увеличивается при концентрировании образца.

Изучив литературные данные, на первом этапе исследований мы поставили задачу: сравнить релаксационные характеристики плазмы крови онкологических пациентов и здоровых доноров, сопоставить полученные данные с литературными и, если системный эффект будет обнаружен, оценить возможности практического использования этого эффекта для ранней диагностики рака.

Образцы и методы исследований

Для исследований использовалась плазма крови пациентов с онкологическими заболеваниями разных локализаций и распространенностей. Образцы крови для исследований предоставлялись Республиканским Онкологическим Центром Татарстана. Контрольную группу составили пациенты районной поликлиники, с определенной достоверностью не имеющие онкологических заболеваний.

Приготовление образцов производилось следующим образом: кровь забиралась из локтевой вены непосредственно в вакуумную пробирку с 3,8 % раствором цитрата натрия (антикоагулянт для предотвращения свертывания крови); соотношение цитрата натрия и крови - 1:7 по объему. После этого пробирка с образцом центрифугировалась и отделялась плазма.

Для измерения времен T_1-релаксации использовалась стандартная импульсная последовательность «инверсия-восстановление». Все измерения проводились в диапазоне задержек между 180°- и 90°-импульсом 1-4000 мс. при температуре 38±0.1°С.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены результаты измерения времен спин-решеточной релаксации водных протонов плазмы в норме и при патологии. На рис. 1 видно, что в среднем времена T_1-релаксации водных протонов плазмы при онкологии выше, чем в норме. Средние значения составили: 2,16±0,14 с. в онкологической группе и 2,01±0,11 с. в контрольной группе. Полученные данные хорошо согласуются с данными других исследований [5-8].

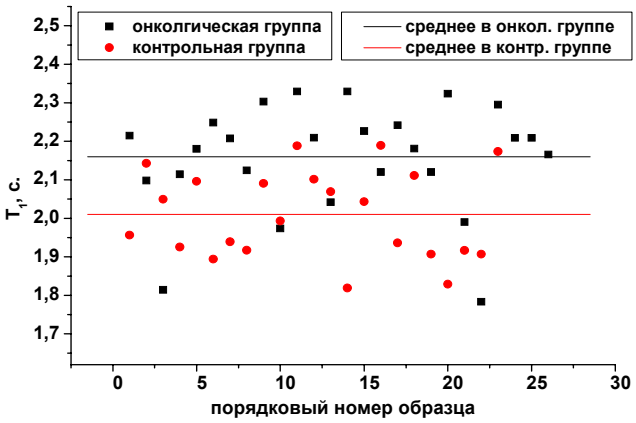


Рис. 1. Времена продольной релаксации (T_1) водных протонов плазмы здоровых доноров и онкологических больных

Сравнение полученных значений времен продольной релаксации для группы онкологических больных и контрольной группы, в которую вошли здоровые доноры и неонкологические больные, позволяет сделать выводы: в онкологической плазме статистически наблюдается системный эффект; значит, кровь несет в себе информацию об онкологии, эта информация может быть зафиксирована методом ЯМР.

С целью усиления системного эффекта были предприняты попытки концентрирования и разбавления образцов плазмы. Обнаружено, что системный эффект усиливается при увеличении концентрации неводных компонент в плазме. В то же время для образцов онкологической и контрольной группы, имеющих при исходной концентрации близкие значения времен продольной релаксации, не обнаружено существенных расхождений в концентрационных зависимостях.

Полученные данные позволяют высказать предположение: для того, чтобы стало возможным практическое использование в диагностике различий между здоровой и «патологической» плазмой, необходимо усилить проявление системного эффекта. Для этого, возможно, следует модифицировать образцы введением специально подобранного соединения, которое, специфически взаимодействуя с плазмой онкологических больных, позволит уже на самой ранней стадии проявить факторы онкологии.

Литература

1. V. Muravsky (U.S. Patent No. 7166474 B2 Issued on Jan. 23, 2007)
2. R.Damadian, Science 171: 1151-1153, 1971
3. R.A. Floyd, J.S. Leigh, B. Chance, M. Miko, Cancer Res., 1974, 34, Pp.89-94
4. H.W. Frey, R.R. Knispel, J. Kruvv et al., J. Natl. Cancer Inst, 1972, 49, P.903-907
5. P.T. Beall, P.A. Narayana, S.R. Amtey et al., Magn. Reson. Im., 1984,Vol.2, Pp.83-87
6. Eric T. Fossel. (U.S. Patent No. 517400 Issued on May 25, 1993)
7. М.Г. Гангардт, Н.Ф. Карякина, АС. Павлов, Е.А. Папиш, Бюлл. Эксп. Биол. Мед., 1995, №10, 445-448
8. М.Г. Гангардт, Н.Ф. Карякина, АС. Павлов, Е.А. Папиш, Бюлл. Эксп. Биол. Мед., 1995, №11, 557-560

Исследование методом ЭПР комплексов включения спин-меченых производных андростана и холестана с циклодекстринами

Демишева И.В., Лившиц В.А.

119421, Центр Фотохимии Российской Академии наук, Москва, ул. Новаторов, д. 7а

Введение

Комплексы гость/хозяин холестерина и других стероидов с циклодекстринами могут иметь важные применения при транспорте лекарственных стероидных препаратов и регуляции уровня холестерина в биомембранах и других клеточных структурах. В настоящей работе для изучения закономерностей образования и структуры таких комплексов использованы спин-меченые аналоги холестерина – 3-доксилхолестан (CSL) и 3-доксил-17β-гидрокси-5α-андростан (ASL), а в качестве циклодекстринов (ЦД) – гидроксипропил-β-ЦД (hpbCD) и метил-β-ЦД (mbCD).

Результаты и обсуждение

Образование комплексов гость/хозяин проявляется в увеличении времени корреляции вращения (t_{corr}) CSL и ASL и параметра гидрофобности окружения репортерской NO группы (h) в этих молекулах (см. таблицу 1). Моделирование спектров комплексов ASL, CSL с hpbCD и mbCD показывает, что форма комплексов может быть аппроксимирована эллипсоидом вращения, причем длинная ось симметрии эллипсоида совпадает с осью Y в системе координат радикального (доксильного) фрагмента.

Для определения стехиометрии и констант связывания комплексов применен метод растворимости. Показано, что комплексы ASL с hpbCD и mbCD имеют стехиометрию 1:1, а комплексы CSL с hpbCD и mbCD характеризуются стехиометрией 1:1 и 1:2.

Константы связывания определяли путем моделирования экспериментальных зависимостей концентрации комплексов от концентрации ЦД с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (см. рис. 1 и 2). Константы CSL и ASL с обоими ЦД существенно различны; для CSL они более чем на два порядка меньше констант связывания ASL с ЦД (см. табл. 1).

Таблица 1. Параметры гидрофобности окружения (h), вращательной подвижности (t_{corr}), константы скорости спинового обмена k_{ex} и константы связывания (K_1 – стехиометрия 1:1, K_2 – стехиометрия 1:2) ASL и CSL в комплексах с циклодекстрином

	h	**t_{corr}, нс**	**k_{ex}, $c^{-1}\cdot M^{-1}$**	**K_1, M^{-1}**	**K_2, M^{-1}**
ASL-H_2O	0	0.42	$5.05\cdot10^8$		
ASL-hpbCD	0.3	0.7	$4.2\cdot10^7$	$1.06\cdot10^5$	
ASL-mbCD	0.38	0.49	$1.8\cdot10^7$	$2.19\cdot10^5$	
CSL-hpbCD	0.36	1.62	$7.6\cdot10^7$	$6.1\cdot10^2$	$7.2\cdot10^2$
CSL-mbCD	0.38	0.88	$2.85\cdot10^7$	$3.2\cdot10^4$	$4.5\cdot10^2$

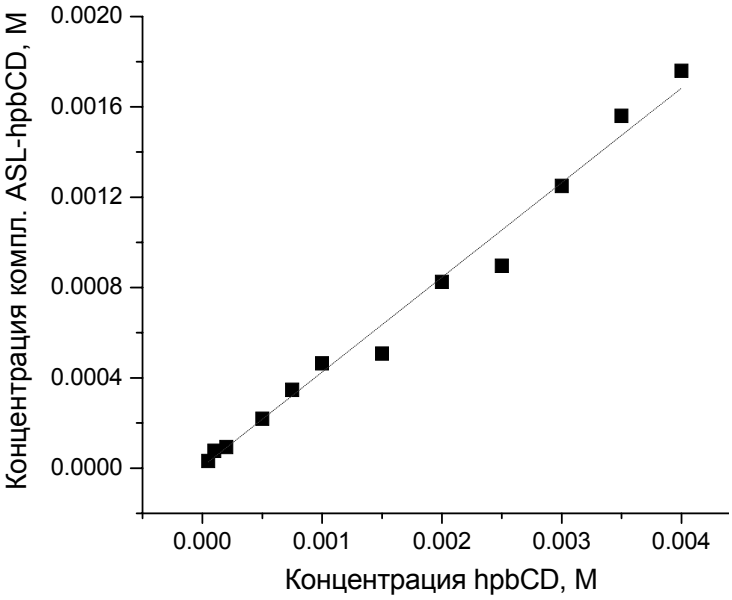


Рис. 1. Кривая связывания ASL с hpbCD

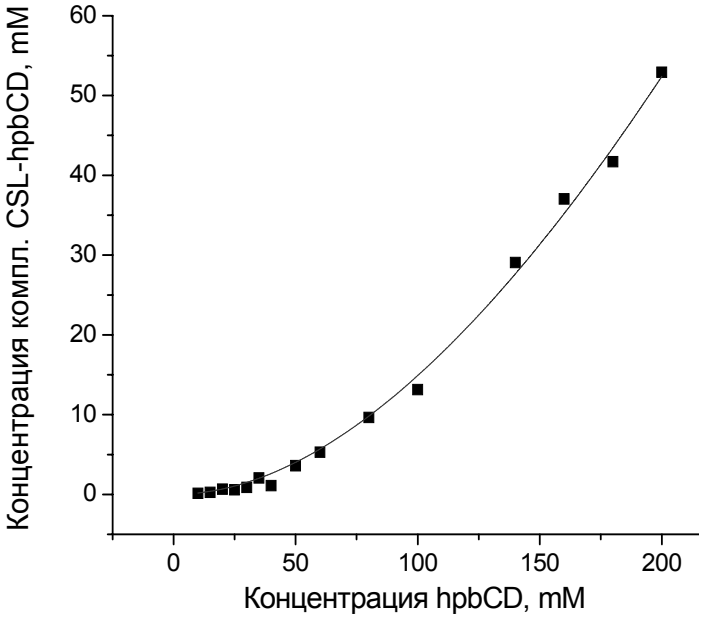
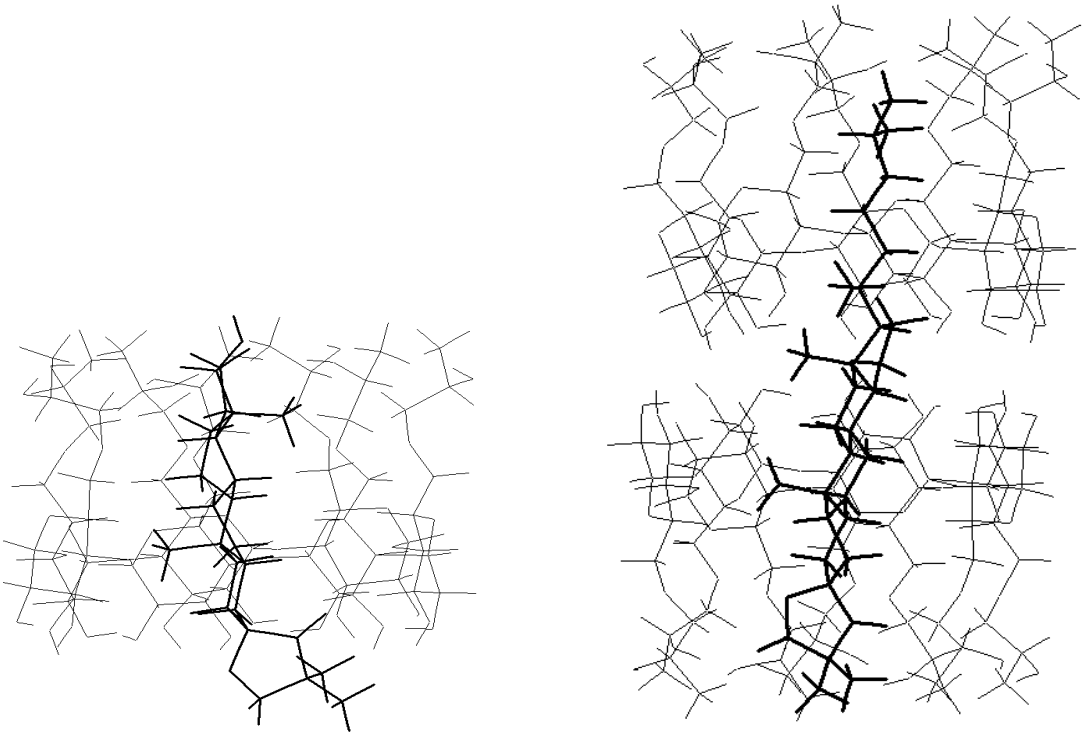


Рис. 2. Кривая связывания CSL с hpbCD

Для определения степени доступности NO группы парамагнитным водорастворимым ионам был изучен спиновый обмен комплексов с ионами Ni^{2+}. Бимолекулярные константы спинового обмена (см. табл. 1) для комплексов ASL и CSL с hpbCD и mbCD более чем на порядок меньше константы скорости спинового обмена для свободного зонда в воде. Эти результаты показывают, что NO группа спиновых зондов локализована внутри полости ЦД, что хорошо согласуется со значениями параметров гидрофобности (см. табл. 1).



а *б*

Рис. 3. Расчетные структуры комплексов ASL (а) и CSL (б) с hpbCD

Методом PM3 проведены квантово-химические расчеты энергий и конформаций всех полученных комплексов при различных способах введения молекул-гостей в полости ЦД. В случае ASL показано, что наиболее устойчивой структуре соответствует ориентация NO группы внутрь полости в хорошем согласии с экспериментальными данными. Для CSL наиболее устойчива структура со стехиометрией 1:2, где спиновый зонд полностью включен в полость димера ЦД.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 07-03-00461.

Температурные эффекты изменения микроструктуры ионных растворов, содержащих органические компоненты

Донец А.В., Чижик В.И.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1, e-mail: aldonets@mail.ru

Введение

С развитием биологических и медицинских направлений в современной науке возрастает необходимость понимания процессов взаимодействия ионов с макромолекулами. Изучение свойств гидратации и сольватации белков является необходимым аспектом для понимания этих процессов. Именно состояния гидратного и сольватного окружения, в значительной степени определяет и стабилизирует пространственную структуру макромолекул.

Экспериментальные результаты

В результате проведенных ранее исследований в нашей лаборатории была доказана способность многих ионов сохранять свою координацию при изменении концентрации и температуры раствора в широком интервале значений. Однако при исследовании водных растворов солей, содержащих анионы Cl^- и Br^-, зарегистрировано явление изменения их координации при изменении температуры. В области низких температур ($t < 30°C$) энергетически более выгодной оказывается тетраэдрическая структура, когда анионы Cl^- и Br^- вписываются в структуру воды и их координационные числа равны четырем. При повышении температуры происходят сложные перестройки гидратаного окружения данных анионов, и при температурах больших 40°C их ближайшее окружение состоит из 8 молекул воды.

В связи с зарегистрированным явлением изменения свойств гидратации аниона Cl^- при варьировании температуры, и учитывая распространенность этого аниона в живых организмах, была проведена серия экспериментов по проверке наличия данного эффекта в водных солевых растворах в присутствии биологических молекул с концентрациями, характерными для физиологических жидкостей. На основе анализа температурных зависимостей скоростей релаксации ядер ^{35}Cl, удалось зарегистрировать эффект изменения свойств гидратации анионов Cl^- в присутствии органических соединений, характерных для биологических систем: от низкомолекулярных (аминокислота – β-ланин, глутатион) до высокомолекулярных глобулярных белков (альбумин, γ-глобулин).

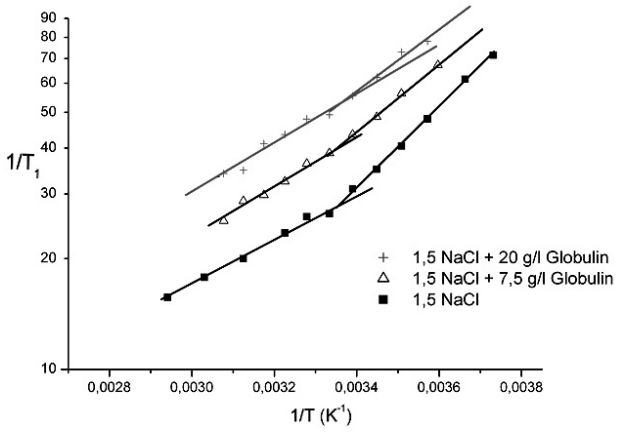


Рис. 1. Скорость релаксации ядер 35Cl в водном растворе NaCl –$^{\gamma}$-globulin при различных концентрациях

Методика определения структуры сольватных оболочек макромолекул

В водных растворах электролитов, содержащих ионы Cl^- не наблюдается аррениусова зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер хлора от температуры. На графике экспериментальной зависимости скорости релаксации ядер ^{35}Cl в логарифмическом масштабе от обратной температуры наблюдается излом (см. рис.1). Это связано с перестройкой ближайшего окружение хлора при $30 \div 40^oC$.

При добавлении в водный раствор NaCl третьего компонента скорость спин-решеточной релаксации ядер ^{35}Cl аддитивно складывается из релаксации сольватированных и «свободных» ионов хлора, пропорционально относительной концентрации данных подструктур. Температурным свойством изменения гидратации характеризуются только «свободные» анионы хлора. А так как именно эта подструктура раствора отвечает за существование изгиба на графике температурной зависимости, то по мере увеличения (или уменьшения) концентрации белка (соли) характер изгиба изменяется (в пределе, если все ионы хлора войдут в сольватные оболочки, изгиб должен исчезнуть). На основе анализа температурных зависимостей скоростей релаксации ядер хлора была разработана специальная методика, позволяющая оценить сольватацию макромолекул: определить относительную (а значит и абсолютную концентрацию) и времена релаксации свободных и сольватированных ионов хлора в случае трехкомпонентных систем.

Гипотеза о терморегуляции

Одним из важнейших, но пока еще мало изученных явлений является процесс физиологической регуляции температуры. Сравнительно недавно была экспериментально установлена роль различных ионов в регулировании некоторых метаболических процессов в клетке.

Зарегистрированное явление довольно резкого изменения координационных чисел анионов Cl^- (эти ионы содержатся в заметной концентрации во многих физиологических жидкостях) происходит в том же интервале температур, что и зона нормальной температуры у подавляющего большинства теплокровных животных. Учитывая температурную обратимость замеченного эффекта, можно предложить систему авторегулирования скорости реакций гидролиза при изменении температуры. Для проверки гипотезы были выполнены измерения скоростей релаксации ядер ^{35}Cl и ^{23}Na в водном растворе хлористого натрия с добавками BSA.

Предложенный механизм должен «работать» по всей массе организма. Отрицательная обратная связь в системе авторегулирования температуры реализуется без каких-либо реальных или «виртуальных» (модельных) электрических или химических опорных сигналов (потенциалов), величину которых трудно сохранить в эталонном состоянии в условиях организма, подверженного многим воздействиям. Гипотеза допускает существование холоднокровных существ, так как кроме наличия отрицательной обратной связи в системе авторегулирования необходимо обеспечить достаточный коэффициент передачи по кольцу обратной связи, то есть в случае «вялых» энергетических реакций или большой теплоотдачи стабилизация температуры не возникает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№07-03-00735) и Администрации Санкт-Петербурга (М06-2.6К-448).

Практическое применение ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для оценки острого нарушения мозгового кровообращения (ОНМК) по ишемическому типу

Дьякова О.Г.[1], Сугоняко Н.Ю.[1], Фокин В.А.[2]

[1]197376, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», С-Петербург, ул. проф. Попова, 5
[2]194044, Военно-медицинская академия, кафедра рентгенологии и радиологии, С.-Петербург, ул. Клиническая, 6

Введение

Сосудистые заболевания мозга имеют огромное медико-социальное значение в современном мире [1]. Среди них наиболее распространенным и тяжелым по своим последствиям является инсульт. В мире ежегодно от инсульта умирают около 5 млн. человек, из которых в течение первого месяца около 25% и в течение первого года с момента развития заболевания около 40%. Большое значение имеет эффективная, действенная и быстрая диагностика инсульта и преходящего нарушения мозгового кровообращения. Доля ишемических инсультов составляет 85% от общего числа инсультов [1]. Ишемический инсульт или инфаркт мозга, - это закупорка тромбом артерий, питающих мозг. Установление конкретного типа и причины инсульта требуют применения эффективных методов визуализации и обследования, что влияет на выбор лечения. Поэтому применение новейших методов исследования для точной диагностики нарушений мозгового кровообращения является на сегодняшний день актуальной темой.

Выбор методов исследования

Современная диагностика направлена на выявление патологических факторов на уровне нарушения микроциркуляции и первых метаболических изменений. С этой целью применяют магнитно-резонансную спектроскопию (МРС), диффузионную и перфузионную магнитно-резонансную томографии (МРТ).

Метод МРТ нашел практическое применение в медицинской визуализации в начале 80-х годов прошлого столетия. Магнитно-резонансное изображение строится по излучению радиоволн ядрами водорода, содержащимися в различных тканях тела в различном химическом окружении. Контрастность тканей при МРТ зависит от строения вещества, химических связей между молекулами, молекулярного движения и т.д. Это позволяет различать на МР-изображении не только здоровые области и области с патологией, но и дает возможность наблюдать за функциональными изменениями некоторых структур.

Результаты и обсуждение

В ходе работы были проведены исследования на базе высокопольного (1,5 Тл) магнитнорезонансного томографа MAGNETOM Symphony фирмы «SIEMENS» (Германия), установленных на кафедре Рентгенологии и Радиологии Военно-Медицинской Академии (С.-Петербург).

В спектрах областей головного мозга с ОНМК по ишемическому типу меняются соотношения пиков метаболитов (рис. 1). Исследования показали, что в острую стадию инсульта снижается содержание N-ацетиласпартата (Naa), холина (Cho), креатина (Cr) и, наоборот, увеличивается содержание лактата (Lac) и соотношения Lac/Cr.

Диффузионно–взвешенные изображения (ДВИ) позволяют диагностировать ишемический инсульт уже в первые часы. Изображения оцениваются визуально и количественно (расчет коэффициента диффузии (ИКД)). О наличии ишемического инсульта свидетельствуют (рис. 2):

1. Увеличение интенсивности МР-сигнала на ДВИ с факторами взвешивания b≥500;
2. Снижение измеряемого коэффициента диффузии на ИКД-картах (ADC-map): для белого вещества - ниже $60x10^{-5}$ $мм^2$/сек; для серого вещества - ниже $85x10^{-5}$ $мм^2$/сек.

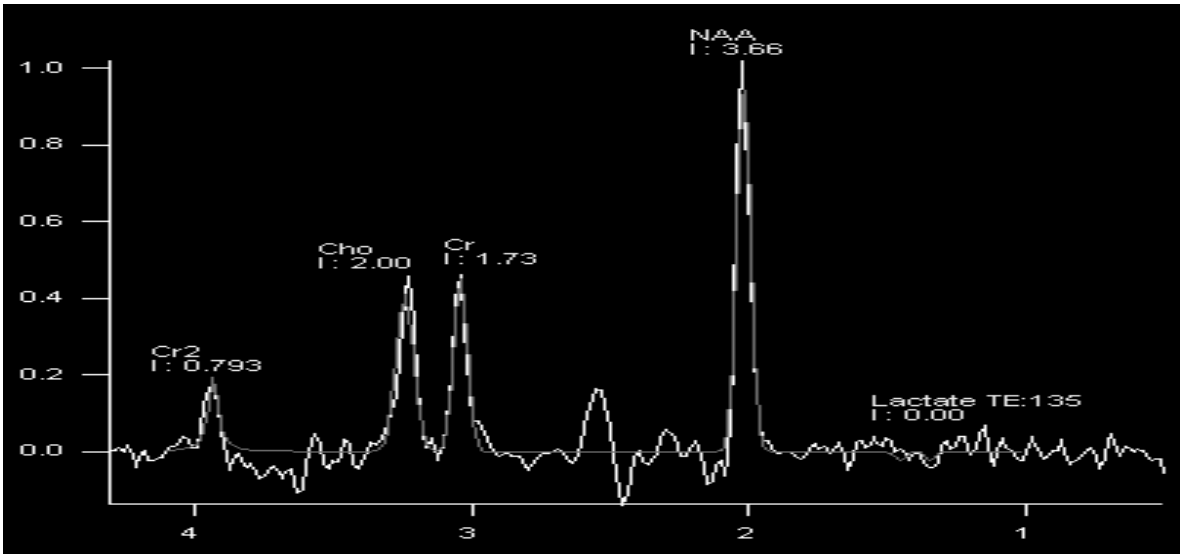


Рис. 1. Протонная спектроскопия в норме (головной мозг)

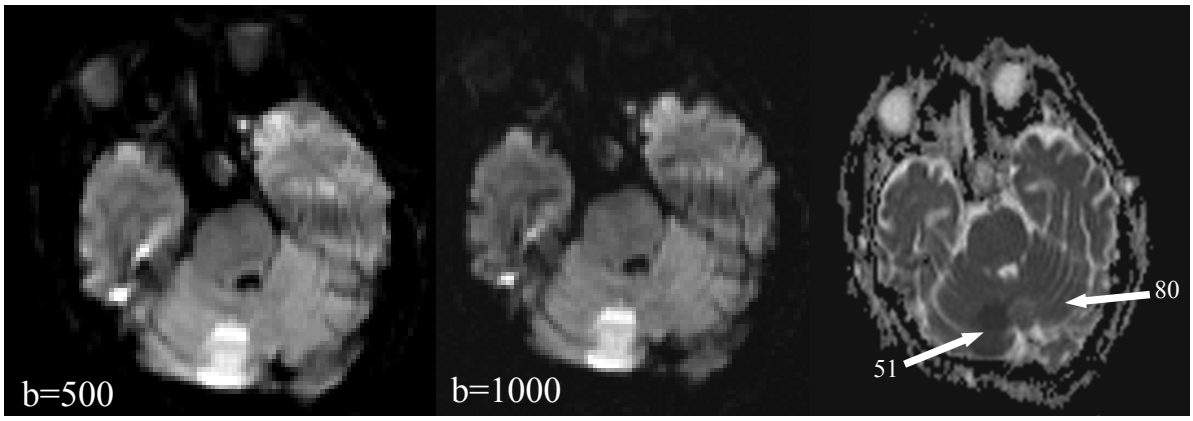


Рис. 2. МР-семиотика ишемического инсульта с использованием ДВИ

Изменения, определяемые на ДВИ являются необратимыми и в последующем отчетливо будут выявляться на обычных МР-томограммах.

С помощью построения перфузионных карт (рис. 3) можно оценить основные показатели перфузии: мозговой кровоток (CBF), объем мозгового кровотока (CBV), среднее время транспорта (MTT) и время прибытия контрастного вещества (TTP).

Первые изменения нарушения перфузии на МР-томограммах появляются уже в первые минуты от начала клинических проявлений. К ним относятся, например, снижение показателей CBV и CBF, а также увеличение показателей MTT и TTP по сравнению с противоположным полушарием головного мозга с неизмененным кровотоком.

Разницей между ДВИ и ПВИ является зона ишемической «полутени», которая отражает разницу между сформировавшимся инфарктом мозга и зоной риска, что дает

возможность проанализировать в динамике размеры зоны инфаркта и адекватность назначаемой терапии.

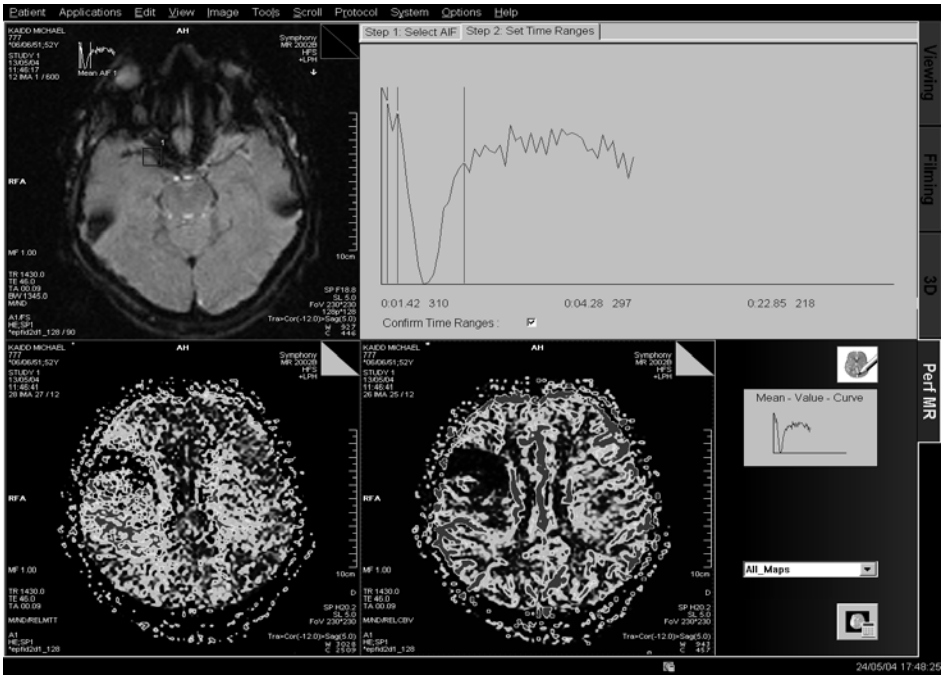


Рис. 3. Построение перфузионных карт

Выводы

В диагностике острейшего нарушения мозгового кровообращения применение МРТ является приоритетным. Перфузия является наиболее чувствительной к выявлению зоны нарушения мозгового кровообращения. Количественная оценка диффузионно-взвешенных и перфузионно-взвешенных изображений позволяет поставить диагноз ишемического инсульта в острейшей стадии. Обработка и исследование МР-изображений могут представлять научно-практический интерес в области медицины (при ранней диагностике ишемического инсульта, а также при контроле состояния больных, перенесших его) и биофизики.

Литература

1. Г.Е. Труфанов, Т.Е. Рамешвили, Сборник учебных пособий по нейрорентгенологии, СПб, 2004, 240.
2. Г.Е. Труфанов, Т.Е. Рамешвили, В.А. Фокин, Д.В. Свистов, Лучевая диагностика сосудистых мальформаций и артериальных аневризм головного мозга, СПб, 2006, 224.
3. Г.Е. Труфанов, В.А. Фокин, И.В. Пьянов, Е.А. Банникова, Рентгеновская компьютерная и магнитно-резонансная томография в диагностике ишемического инсульта, СПб, 2005, 130

Измерение намагниченности и константы эффективного поля магнитной суспензии методом ЯМР

Жерновой А.И., Рудаков Ю.Р., Дьяченко С.В., Филимоненко Н.М.

190013, Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (ТУ), Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Введение

Магнитная суспензия – коллоидный раствор наночастиц магнетита в воде, стабилизированный олеанатом натрия. Основным свойством магнитной суспензии, используемым при ее практических применениях, является ее взаимодействие с магнитным полем, определяемое величиной намагниченности. Разработка способов измерения намагниченности – задача актуальная, так как известные методы измерения намагниченности, метод магнитных весов и индукционный в случае магнитных суспензий имеют существенные недостатки.

При помещении образца магнитной суспензии во внешнее магнитное поле с напряженностью H_0, напряженность магнитного поля внутри образца H отличается от H_0 [1÷4]:

$$\Delta H = H - H_0 = (\lambda - N)J, \qquad (1)$$

где J – намагниченность суспензии, λ - константа эффективного поля, N – размагничивающий фактор, зависищий от формы образца.

Метод ЯМР позволяет непосредственно измерять различие полей H и H_0.

Измерения и расчеты

Для проведения опыта был применен серийный импульсный ЯМР спектрометр C-200 фирмы Bruker со сверхпроводящим соленоидом, имеющий фиксированную резонансную частоту $f = 200$ МГц. Регистрировался сигнал свободной индукции протонов с последующим Фурье преобразованием. Были проведены измерения для растворителя и для трех концентраций магнитной суспензии, полученных путем разбавления исходного раствора с концентрацией магнетита C_M=2.7 об.%, с образцом в виде цилиндра, ориентированного параллельно напряженности H_0. Горизонтальное расстояние сигналов суспензии и чистого растворителя определяет относительное различие в миллионных долях (ppm) полей H и H_0 при постоянной частоте ЯМР f.

На рис. 1 а приведена полученная из этих результатов зависимость ΔH в единицах $\frac{A}{M}$ (1 ppm = 3, 74 $\frac{A}{м}$) от относительной концентрации магнитной составляющей магнитной суспензии C/C_0, (C_0 - объемная концентрация магнитной составляющей исходной суспензии, разбавленной затем до концентрации C). Эту зависимость можно представить выражением:

$$\Delta H = K\frac{C}{C_0}, \qquad (2)$$

где коэффициент К= $1483\frac{A}{м}$.

Для сравнения экспериментальной зависимости (2) с теоретической зависимостью (1), следует учесть, что у использованного цилиндрического образца N=0 [5], а $J = J_M \cdot C$, где $J_M = 4{,}7 \cdot 10^5 \frac{A}{м}$ - намагниченность чистого магнетита [3].

Следовательно, в (2) коэффициент

$$K = \lambda J_M . C_0 . \qquad (3)$$

Зная коэффициент К и объемную концентрацию магнитной составляющей в исходной магнитной суспензии C_0, можно найти константу эффективного поля $\lambda = \frac{K}{J_0 C_0}$, а зная λ, можно определять намагниченность исходной жидкости $J_0 = J_M . C_0 = \frac{K}{\lambda}$ и ее концентрацию $C_0 = \frac{K}{\lambda J_M}$.

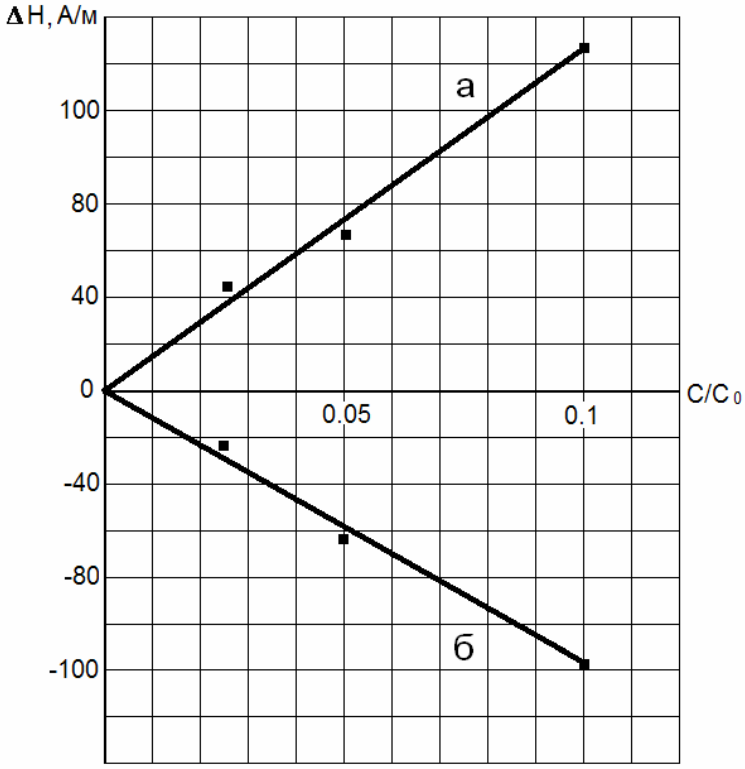


Рис. 1. Зависимость поля внутри магнитной суспензии от концентрации $\frac{C}{C_0}$ *при цилиндрической (а) и сферической (б) формах образца*

Константу эффективного поля λ обычно определяют по температурным зависимостям кривых намагничивания [2], а объемную концентрацию магнитной составляющей C_0 методом магнитных весов. Имеется возможность их независимого определения методом ЯМР. Для этого проведены результаты опыты, аналогично и с теми же жидкостями, как и опыты, результаты которых приведены на рис.1 а. Однако вместо цилиндрических были применены образцы сферической формы. Видно, что величина Δ изменила знак. На рис. 1 б приведена построенная по результатам, полученным со

сферическими образцами, зависимость ΔH от $\frac{C}{C_0}$. Ее можно представить эмпирической формулой $\Delta H = K_1 \frac{C}{C_0}$, где коэффициент $K_1 = -1190 \frac{A}{м}$.

Сравнение с формулой (1) с учетом того, что у сферического образца N=1/3 [5] дает значение

$$K_1 = (\lambda - \frac{1}{3}) \cdot J_м C_0 . \quad (4)$$

Из (3) и (4) можно найти выражения для λ, C_0, J_0:

$$\lambda = \frac{K}{3(K - K_1)}, \; C_0 = \frac{3(K - K_1)}{J_м}, \; J_0 = 3(K - K_1) . \quad (5)$$

Подставляя полученные экспериментальные значения K и K_1 в (5), находим $\lambda = 0{,}185$, C_0 =1.71 об. % и намагниченность исходной жидкости $J_0 = 8030 \frac{A}{м}$.

Сравнив C_0 и $C_м$, находим содержание магнитной составляющей в твердой фазе $p_м = \frac{C_0}{C_м}$=0,63.

Выводы

Для проведения измерений методом ЯМР требуется менее 0,1 мл исходной суспензии. В методе магнитных весов и индукционном требуется несколько миллилитров суспензии. Кроме того, в первом суспензия помещается в неоднородное магнитное поле, что делает величину J неопределенной, т. к. J зависит от поля, а во втором J зависит от частоты ЭДС индукции. Следовательно, метод ЯМР имеет преимущество перед известными.

Литература

1. Блум Э. Я., Майоров М. М., Цербер А. В., Магнитные жидкости. Рига. Зинатне. 1989 г. 386 с.
2. Диканский Ю. И. Магнитная гидродинамика № 3, 1982 г., с. 33 – 36.
3. Берковский Б. М., Медведев В. Ф., Краков М. С., Магнитные жидкости. М. Химия, 1989 г. 240 с.
4. Пшеничников А. Ф., Лебедев А. В., Морозов К. И., Магнитная гидроджинамика №1, 1987 г., с. 37-43.
5. Арнольд Р. Р., Расчет и проектирование магнитных систем с постоянными магнитами. М. Энергия, 1969 г., 184 с.

^{1}H ЯМР в природных кристаллах родонита

Жукова Н.М., Яковенко О.

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

Родонит (по гречески роза, розовый) – полудрагоценный камень, известный с давних пор. Родонит – цепочечный силикат марганца.

Цель работы

Установить факт присутствия или отсутствия протонов в природном кристалле родонита или присутствия в нем воды. Кристалл черного цвета с Итакского месторождения.

Кристаллическая структура родонита

Химический состав беспримесного родонита- $CaMn_4[Si_5O_{15}]$, где MnO 54,1%, SiO_2 45,9%, CaO 6,5%, обычны также примеси FeO, Mg, незначительного количества щелочей и Al_2O_3. Встречаются месторождения, где родонит содержит до10 %, в редких случаях до 20 % Zn.

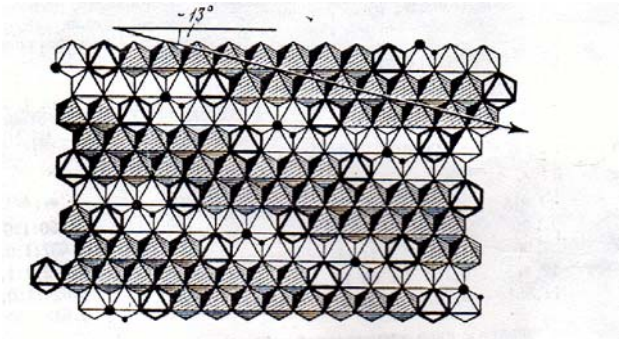


Рис. 1. Идеальный мотив родонитовой структуры в слое плотноупакованных октаэдров: в центре 2/3 октаэдров (заштрихованные октаэдры) расположены крупные ионы большие кружочки - Mn (в асимметричном положении)

Родонит кристаллизуется в пинакоидальном виде симметрии триклинной сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии (C^1_i – P $\bar{1}$, Z=2) с параметрами элементарной ячейки a_0=7,682A^0, b_0=11,818A^0 , c_0=6,707 A^0 , α= 92˚ 21´, β =93˚ 57´, γ=105˚ 40´.

Исследование кристалла родонита методом ЯМР

Поскольку нас интересует факт присутствия или отсутствия атомов водорода в кристалле родонита, рассмотрим, какие магнитные взаимодействия возможны в кристалле родонита с одиночными протонами и парами протонов, расположенных на расстоянии 1,58Å как в молекуле воды. Протоны обладают магнитным моментом. В состав кристалла входит единственный парамагнитный ион Mn^{2+}, обладающий также магнитным моментом. Ядра остальных ионов (Ca, Si, O) немагнитны. При отсутствии выделенной пары ядер спектр ЯМР представляет собой колокообразную кривую с максимумом на частоте γB_0. В принятом методе измерения для увеличения отношения сигнал/шум применяется метод дифференциального прохождения. Поэтому должна наблюдаться производная этой линии. Диполь-дипольные взаимодействия приводят к уширению или расщеплению спектра ЯМР (Рис. 2). Расстояние между пиками расщепленных линий ЯМР для ядер с одинаковым гиромагнитным отношением равно:

$$\Delta\omega=\gamma B_{di}, \qquad (1)$$

где

$$B_{di}=\pm\mu_{zi}\,(3\cos^2\theta-1)/r_{ij}^3 \qquad (2)$$

где μ_{zi} – магнитный момент протона, θ – угол между направлением радиус вектора r_{ij}, соединяющего два протона, и внешним магнитным полем.

Взаимодействие магнитного момента ядра водорода и магнитного момента иона марганца Mn^{2+} определяется формулой

$$B_{di}=\langle\mu_{zj}\rangle(3\cos^2\theta-1)/r_{ij}^3$$

где $\langle\mu\rangle$ - средний магнитный момент иона марганца, а θ – угол между направлением радиус вектора r_{ij}, соединяющего ион марганца и протон, и внешним магнитным полем.

Диполь-дипольное взаимодействие магнитного момента ядра и парамагнитного иона приводит к сдвигу спектра ЯМР относительно частоты ω_0 и к уширению линии ЯМР, если направления радиус векторов, содиняющих протоны и ионы мараганца равновероятно распределены в структуре родонита. В этом случае форма линии ЯМР имеет вид, изображенный на рис. 3.

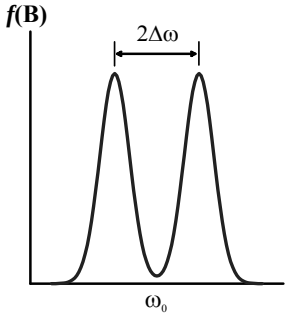


Рис. 2. Расщепление резонансной линии ЯМР для двух расположенных рядом ядер водорода

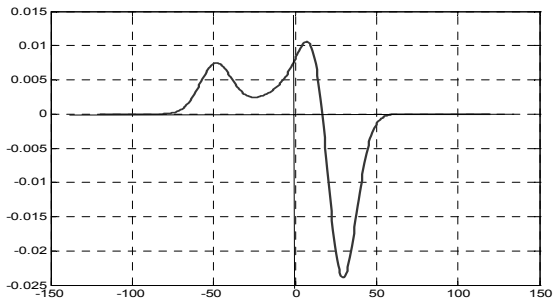


Рис. 3. Форма линии ЯМР, в поликристалле при использовании метода дифференциального прохождения

Условия проведения эксперимента

Частота переменного магнитного поля 39.2 МГц.

Кристалл представляет собой почти правильный параллелепипед.

Спектры ЯМР снимались при двух взаимноперпендикулярных ориентаций кристалла:

- №1 – постоянное магнитное поле перпендикулярно узкой грани кристалла и кристалл расположен горизонтально;
- №2 – постоянное магнитное поле перпендикулярно широкой грани кристалла и кристалл расположен горизонтально;

Спектры представлены на рис. 5, 6.

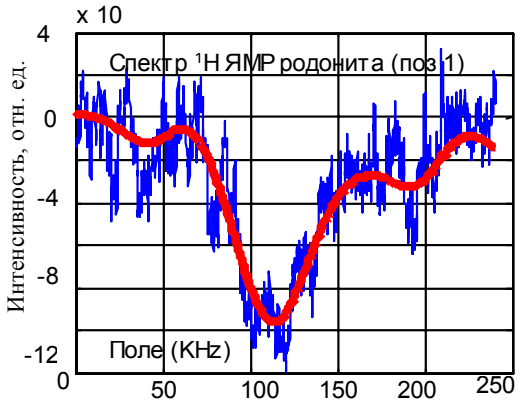


Рис. 5. ^{1}H ЯМР спектр черного кристалла родонита в позиции №1. Полуширина кривой 27,5кГц

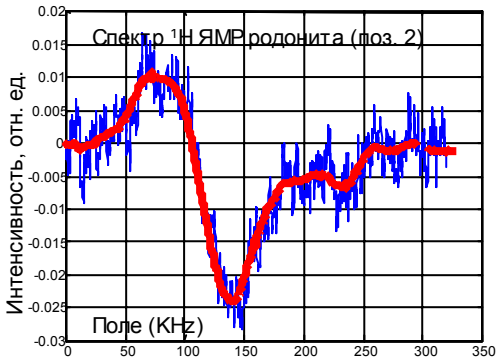


Рис. 6. ^{1}H ЯМР спектр черного кристалла родонита в позиции №2. Полуширина кривой 30 кГц

На рисунках изображены сигнал, непосредственно измеренный на установке РЯ-23-01 и результат обработки сигнала с помощью вейвлетов в программе Matlab.

Наблюдаемые спектры при трех ориентациях монокристалла имеют одинаковую структуру. Они подобны линии на рисунке 3, соответствующем случаю, когда в поликристалле присутствует атом водорода ^{1}H. Так как фактически исследовался монокристалл, то полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы как случайное, хаотическое распределение атома водорода внутри кристалла. Так как полуширина резонансной кривой при двух ориентациях кристалла отличаются друг от друга (27,5 и 40 кГц), можно предположить частичную упорядоченность в расположении протонв внутри кристалла. Линии дублетов не прослеживаются.

Выводы

На основании проделанной работы установлено:

- В кристалле родонита Икатского месторождения присутствуют протоны 1H, расположенные в кристалле произвольным частично упорядоченным образом.
- Не обнаружено дублетов, соответствующих системе из двух ядер со спином ½, но, возможно, они неразрешены из-за большой ширины линии ЯМР.

Благодарности

Выражаем свою признательность сотруднику кафедр минералогии геологического факультета СПбГУ Анастасенко Г.Ф. за любезно предоставленные монокристаллы родонита и информацию о их генезисе и физико-химических свойствах.

Литература

1. Минералы, справочник, Т3, в 2. М, 1972, стр. 534-547
2. Ядерный магнитный резонанс, под ред. проф. Бородина, Л.1972
3. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация,СПб,2004
4. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. М,1986.
5. Практикум по магнитному резонансу, под ред. проф. Чижика В. И., СПб, 2004.

^{27}Al ЯМР в природных кристаллах берилла

Козырев А.Н.

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

Введение

Давно известно, что физические свойства кристаллов зависят от состава и распределения микропримесей в структуре твердого раствора. Наибольший интерес представляют природные соединения, содержащие большое число микропримесей. Например, кристаллы берилла, как показано в ряде работ, могут содержать до 21 элемента периодической системы Менделеева.

Градиент электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядра является важной характеристикой кристалла, поскольку он оказывается чрезвычайно чувствительным к небольшим изменениям симметрии ближайшего окружения, т.е. к распределению зарядовой плотности в кристалле вблизи исследуемого ядра. Наличие дефектов, фазовых переходов и т.д. находит свое отражение в изменении значений компонент тензора ГЭП.

Цель данной работы – определить распределение градиентов электрических полей для природных кристаллов берилла на основании неэмпирических расчетов и экспериментальных данных.

Результаты и обсуждение

Одним из методов экспериментального определения тензора ГЭП является ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Для проведения эксперимента было выбрано три монокристалла берилла с Северо-Байкальского, Малышевского месторождения и Шерловой горы. Были измерены спектры ^{27}Al ЯМР при одинаковой ориентации кристалла в магнитном поле. На рисунке 1 представлен пример спектра для одного из образцов.

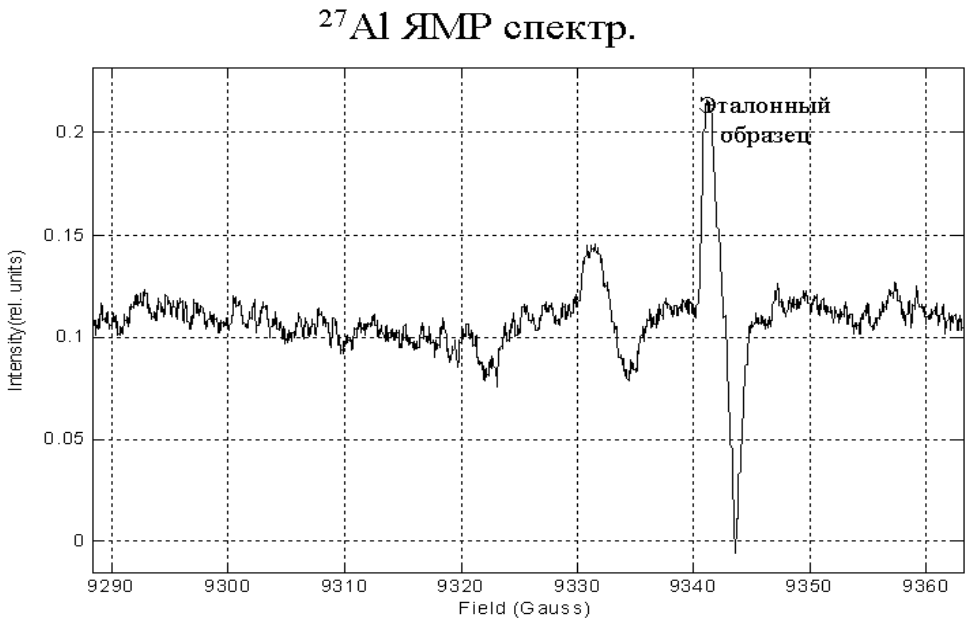


Рис. 1. Спектр ^{27}Al ЯМР берилла с Северо-Байкальского месторождения

На всех спектрах наблюдается сдвиг центральной части спектра, обусловленный квадрупольными взаимодействиями, относительно несмещенной линии эталонного об-

разца, содержащего алюминий. Из спектров была найдена величина этого сдвига (10.7 КГц). Для того, чтобы вычислить значение константы квадрупольной связи алюминия следует воспользоваться формулой[1]:

$$\nu_{1/2}^{(2)} = -\frac{\nu_q^2}{16\nu_0}(I(I+1))(1-\cos^2\theta)(9\cos^2\theta-1),$$

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi};\ \nu_q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)h},$$

где I и Q – спин и квадрупольный момент ядра, γ – гиромагнитное отношение для Al, θ – угол между направлением постоянного магнитного поля и осью тензора ГЭП.

Определенное из эксперимента значение константы квадрупольной связи для Al составляет (3.13 ± 0.03МГц).

Для интерпретации экспериментальных результатов были вычислены значения компонент тензора ГЭП по программе WIEN2k, которая позволяет рассчитывать такие свойства кристаллов, как градиенты электрического поля, плотность электронных состояний (DOS), уровень Ферми и ширину запрещенной зоны.

Кристаллы берилла представляет собой силикат бериллия и алюминия – $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$. Содержит 14% Al_2O_3 и 67% SiO_2. Кристаллы берилла принадлежат к гексагональной сингонии и характеризуется пространственной группой симметрии D^2_{6h} (P6/mcc). Данные о структуре кристалла берилла и параметры элементарной ячейки a_0 и c_0 были взяты из электронной базы данных FindIt. После чего в программе Wien2k была произведена оптимизация этих параметров.

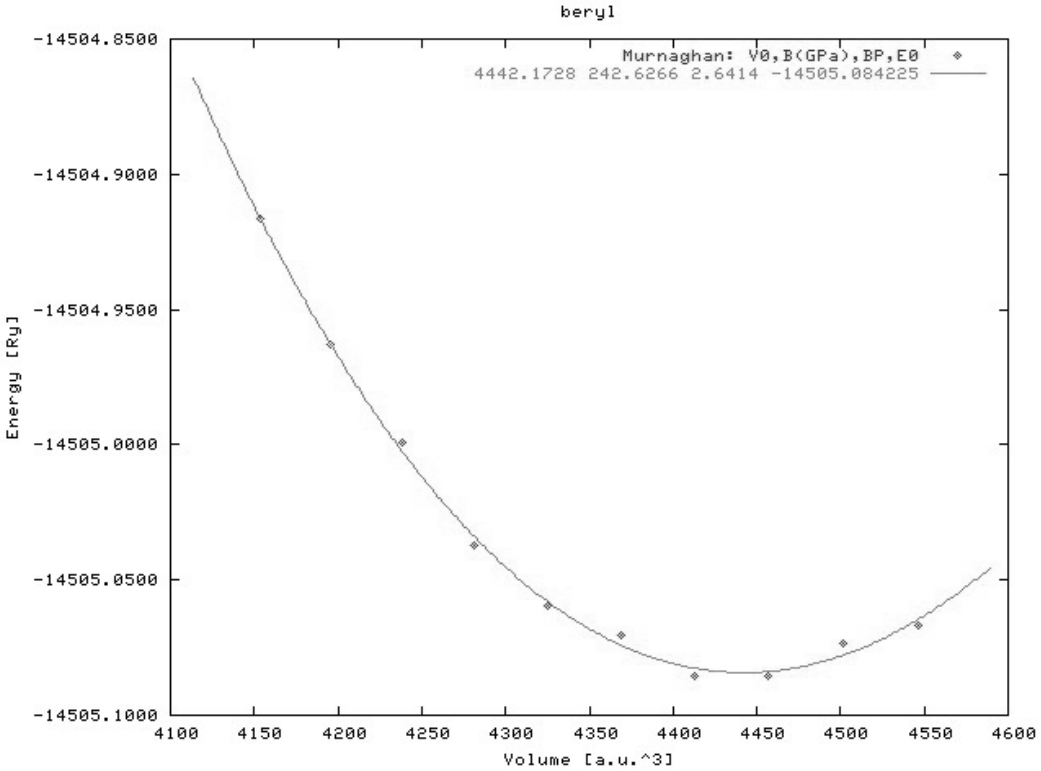


Рис. 2. Зависимость полной энергии кристалла от объема

На рисунке 2 показана зависимость полной энергии от объема. Из этой зависимости был найден объем соответствующий минимальной энергии, получены оптимальные значения параметров элементарной ячейки. После чего вычислена константа квадрупольной связи 3.18 МГц.

Выводы

Градиенты электрических полей, вычисленные по программе Wien2k и измеренные методом ЯМР, совпадают в пределах погрешности. Это означает что, величина тензора ГЭП в исследованных кристаллах слабо зависит от количества и состава микропримесей.

Литература

1. А. Абрагам. Ядерный Магнетизм. Москва 1963 г. стр. 216.

Разработка систем сбора данных для мобильного стационарного ЯКР-спектрометра

Королев А.

236000, Российский государственный университет имени И. Канта, Калининград, ул. Александра Невского, 14

Введение

Одним из важнейших узлов современного научно-исследовательского и прикладного измерительного комплекса является система сбора данных, основное назначение которой — преобразование сигнала из аналоговой формы в цифровую. Для создания мобильного ЯКР-спектрометра необходимо разработать систему сбора данных с малыми габаритами, низким энергопотреблением, высокими метрологическими характеристиками, способную осуществлять первичную обработку и хранение данных, подключаемую к персональному компьютеру через стандартные интерфейсы. В данной работе рассматриваются основные этапы проектирования такой системы на примере стационарного ЯКР-спектрометра для атомов N^{14}.

Схема и принципы работы

На рис. 1 представлена блок-схема спектрометра, включающая в себя систему сбора данных. Как видно, система используется для обработки низкочастотного сигнала (форм-фактора линии спектра или ее производных) и для управления генераторами ВЧ-сигналов. Выход используется для подключения компьютера или регистрирующего устройства.

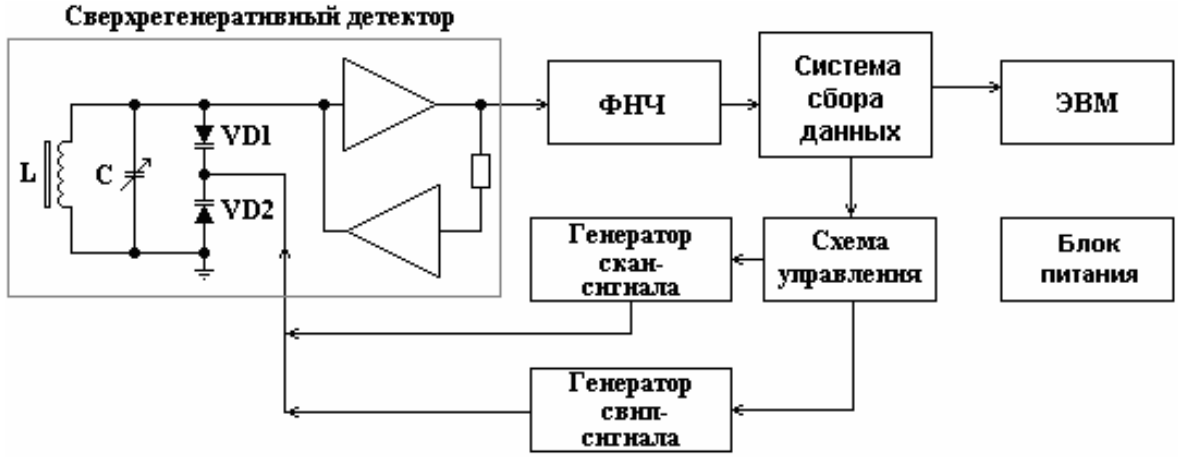


Рис. 1. Блок-схема стационарного спектрометра

Алгоритм работы стационарного спектрометра основан на многократном снятии спектра сигнала с последующим суммированием результатов измерений. В результате соотношение сигнал/шум увеличится в $\sqrt{N}$ раз, где N — количество измерений. Поскольку на вход подается сигнал с детектора, спектрометр фиксирует непосредственно форму линии (или ее производной), не требуя преобразования Фурье, что является дополнительным преимуществом.

Основными узлами системы сбора данных являются входные цепи, аналогово-цифровой преобразователь (АЦП), источник опорного напряжения (ИОН), микроконтроллер (МК), подсистемы оперативной (ОЗУ) и энергонезависимой (ППЗУ) памяти, схема транслятора интерфейса, схемы стабилизации питающих напряжений.

Рис. 2. Блок-схема системы сбора данных

Требования, предъявляемые к аппаратной части

Наиболее важным узлом системы является АЦП. Для стационарного метода частота дискретизации АЦП не должна быть особенно большой, достаточно 1 МГц – 300 кГц. Число разрядов должно быть 14 – 16. Микросхема АЦП должна иметь высокоскоростной шинный интерфейс. Входные цепи должны иметь буферный усилитель с уровнем шумов и временем установления выходного напряжения, соответствующими выбранному АЦП. Источник опорного напряжения должен иметь высокую долговременную стабильность и низкий температурный коэффициент.

Цифровая часть должна быть выполнена в виде шинной архитектуры (16 или 32 разрядов). Микроконтроллер должен быть современного типа, со встроенной флэш-памятью программ, должен поддерживать шинные интерфейсы с управлением длительностью такта, иметь аппаратно реализованные интерфейсы связи. Быстродействия микроконтроллера должно быть достаточно для передачи и обработки больших потоков данных в реальном времени (порядка 10 Мбайт/с).

Объем ОЗУ выбирается, исходя из требований к числу прохождений спектра, количества точек в спектре, числа разрядов АЦП. В качестве ОЗУ рекомендуется использовать быстродействующее статическое ОЗУ (время цикла записи 20 — 40 нс), объемом 128 кбайт — 1 Мбайт.

ППЗУ необходимо для хранения накопленных данных, рекомендуется использовать микросхемы флэш-памяти объемом в несколько Мбайт.

Интерфейсы связи с компьютером — COM или USB, наиболее перспективным представляется использование моста COM — USB, которое позволяет подключать устройства по USB шине, используя программную модель виртуального высокоскоростного COM-порта. Управляющие сигналы — КМОП- или ТТЛ-совместимые. При использовании низковольтного микроконтроллера может потребоваться преобразователь уровней цифровых сигналов (например, двухсторонний преобразователь 2,7 В — 5 В).

Для печатной платы устройства требуется специальная техника разводки — разделение на цифровую и аналоговую части с разными землями; раздельное питание входных цепей, АЦП и цифровых схем; обязательное шунтирование всех цифровых микросхем емкостями, подключенными к выводам питания; использование прецизионных резисторов для аналоговых цепей.

Стабилизаторы питающих напряжений следует выполнить на той же плате, выбрав серию с малым падением напряжения, так как они могут работать в легком тепловом режиме, что позволит избежать нагрева платы. Мощные предварительные стабилизаторы — греющиеся элементы — вынести отдельно.

Также необходимо обеспечить защиту всех входов/выходов от электростатического разряда; предусмотреть защиту от неправильно поданных входных напряжений.

Требования к разработке программного обеспечения

Необходимо написать интерфейсную (т.е. предназначенную для связи с ЭВМ) часть программного обеспечения микроконтроллера на языке высокого уровня (Си, Бейсик), а подпрограммы обмена данными с периферийными устройствами — на ассемблере. Обязателен расчет быстродействия выполнения программ, причем необходимо учитывать изменения скорости передачи данных в различных шинных циклах (микроконтроллер — ОЗУ, микроконтроллер — ПЗУ). В случае использования программного корреляционного приема, следует применять микроконтроллер с аппаратно реализованными функциями численного интегрирования.

Для связи с ЭВМ необходимо использовать стандартный протокол передачи данных (Z-modem, Kermit), что позволит получать данные и управлять устройством, используя программу-терминал (HyperTerm, TeraTerm и пр.).

Результаты

Была разработана принципиальная схема устройства на базе АЦП AD7655 (Analog Devices Inc., 16 разрядов, 2 канала с одновременной выборкой, 500 кГц/канал) в стандартном включении, буферный усилитель AD8022, ИОН ADR421BR (все — Analog Devices Inc.).

Использована 16-разрядная шинная архитектура на базе микроконтроллера XA-G49 (Philips); статическое ОЗУ объемом в 512 Кбайт и длительностью цикла записи 33 нс. AS7C4098A (Alliance Memory Inc.) или K6R4016C1D (Samsung). Интерфейс связи — COM порт с программной реализацией протокола связи X-modem. Система допускает дальнейшую модернизацию — переход на более быстродействующий микроконтроллер семейства ARM7, добавление флэш-памяти и интерфейса USB.

Литература

1. Гречишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах, М., Наука, 1973.
2. Mixed Signal Design Seminar, Analog Devices, Inc., 1991; www.analog.com.
3. Титце У., Шенк К. Полупроводниковая схемотехника: справочное руководство, пер. с нем., М., Мир, 1983.

Спиновая динамика электронов в квантовых ямах GaAs/AlGaAs

Кузнецова М.С.

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

Введение

В данной работе мы представляем результаты исследований скорости потери спиновой ориентации в гетероструктурах с квантовыми ямами на основе арсенида галлия. Метод, которым мы изучаем поведение спина электрона в гетероструктурах, называется поляризационный Pump-Probe. Он заключается в том, что один луч Pump освещая структуру, ориентирует спины носителей в квантовой яме, а второй Probe, приходящий через некоторое время задержки (от 0 до 13 ns), фиксирует остаточную спиновую ориентацию. Целью нашей работы является исследование времени жизни спинов резидентных электронов и нахождение способов замедления спиновой релаксации. Получение длительных времен сохранения ориентации спина является первым шагом на пути к созданию элементов спиновой памяти.

Теория

Под действием импульса накачки, если в яме нет равновесных электронов, рождается экситон или электронно-дырочная пара, в зависимости от энергии возбуждения. Далее носители рекомбинируют с каким-то временем, называемым временем рекомбинации. В результате мы снова получаем, пустую яму. Если в яме существуют равновесные носители, то под действием света так же рождается электронно-дырочная пара или экситон. Из литературы известно, что спин дырки теряется очень быстро (10 ps). В случае с равновесными электронами, перевернувшаяся дырка рекомбинирует с одним из равновесных электронов, оставив в яме ориентированный электрон. В случае если спин дырки не теряет своей ориентации, после рекомбинации остается неориентированные электроны [1].

Результаты и обсуждения

График на рис. 1 представляет собой зависимость спиновой поляризации от задержки. В нулевой момент времени приходит импульс накачки, создающий в системе ориентированные носители. Далее мы видим сигнал, хорошо описываемый суммой двух экспонент, затухающих с разными временами, и постоянной составляющей:

$$y = y_0 + A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}.$$

Подгонка дает для времени t_1=7.6 ps, для времени t_2=62 ps. Мы предполагаем, что t_1 это время релаксации спина дырки, а t_2 –время рекомбинации экситона. Второе время хорошо соответствует данным кинетики люминесценции 100 ps. Так как образец не легирован, то в яме не предполагается наличие равновесных электронов. Сигнал, соответственно, затухает до величины y_0, близкой к нулю.

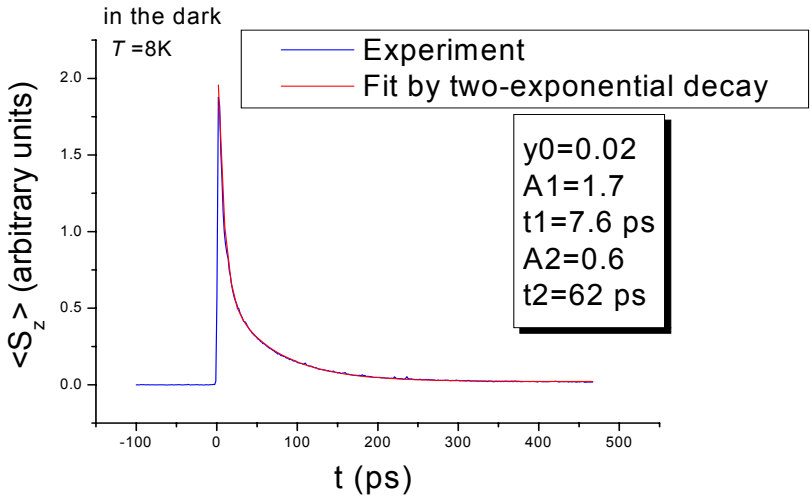


Рис. 1. Зависимость средней проекции спина от времени задержки без дополнительной засветки

Если дополнительно подсветить образец светом с энергией фотонов больше ширины запрещенной зоны барьера, то в образце появляются электроны, свободно двигающиеся поперек структуры. Часть этих электронов может упасть в яму, создав, таким образом, некую концентрацию равновесных электронов. В этом случае в сигнале появляется постоянная подставка y_0, которая как мы предполагаем, соответствует ориентации этих электронов.

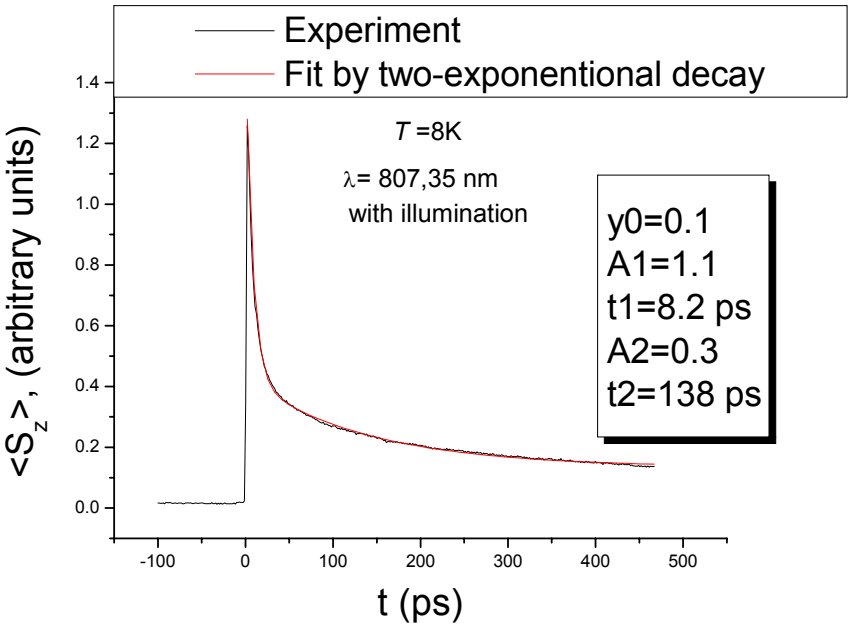


Рис. 2. Зависимость средней проекции спина от времени задержки при небольшой засветке

Теоретические оценки для механизмов спиновой релаксации предсказывают, что для увеличения времени жизни спина электрона, нужно ограничить его движение. Например, это можно сделать одним из следующих способов: либо вырастить узкую яму, в которой электроны локализованы на флуктуациях ширины ямы, по нашим

в которой электроны локализованы на флуктуациях ширины ямы, по нашим данным время релаксации увеличивается на порядок величины по сравнению со случаем, когда электроны свободны. Либо нанести металлический электрод на поверхность образца и сделать дырочки размером, который необходим для того, чтобы образовался связанный электронный уровень. Изучение таких образцов затруднено дифракцией света на отверстиях, поскольку их диаметр должен быть меньше длины волны света [2].

Выводы

Время спиновой релаксации электрона в экситоне определяется временем рекомбинации экситона. Под действием света, при релаксации спина дырки, происходит ориентация спинов темновых электронов по свету. Время релаксации в широкой яме составляет 1 ns. В относительно узкой 10 ns.

Литература

1. I. Ya. Gerlovin, Yu. P. Efimov, Yu. K. Dolgikh, S. A. Eliseev, V. V. Ovsyankin, V. V. Petrov, R. V. Cherbunin, I. V. Ignatiev, I. A. Yugova, L. V. Fokina, A. Greilich, D. R. Yakovlev, and M. Bayer. “Electron-spin dephasing in GaAs/$Al_{0.34}Ga_{0.66}As$ quantum wells with a gate-controlled electron density**”,** Physical Review B **75**, 115330 (2007)
2. C. Genet, T. W. Ebbessen “Light in tiny holes”, Nature Vol **445**, 39 (2007)

Определение тензора ГЭП в природных кристаллах топаза

Кульминская Н.В., Касперович В.С.

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

Введение

Определение градиента электрического (ГЭП) является важной задачей физики твердого тела, позволяющей определить электронную микроструктуру вещества, так как ГЭП в месте расположения ядра очень чувствителен к распределению электронной плотности вокруг исследуемых ядер.

Цель данной работы - определить компоненты тензора ГЭП для природных кристаллов топазов на основании неэмпирических расчетов и экспериментальных данных.

Структура топаза

В основе структуры топаза ($Al_2[SiO_4](H, F)_2$) – четырехслойная плотнейшая упаковка из атомов кислорода, фтора и, возможно, групп OH^-, в октаэдрических пустотах располагаются атомы Al, в тетраэдрических – Si (см. рис.1). Пространственная группа топаза – Pbnm. Распределение фтора и водорода в структуре может быть упорядоченным и неупорядоченным, что, возможно, влияет на оптические свойства топазов.

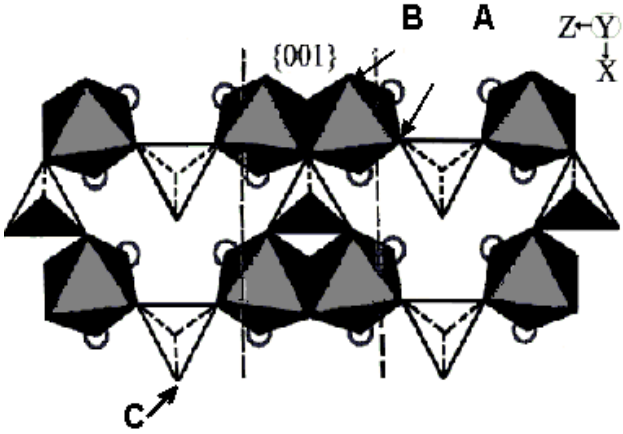


Рис. 1. Фрагмент структуры топаза. Возможные позиции протонов в структуре топаза отмечены буквами «A, B, C»

Результаты и обработка

Для определения тензора ГЭП мы использовали метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Мы измеряли ориентационную зависимость спектров ЯМР на ядрах ^{27}Al для голубого кристалла топаза. Пример спектра приведен на Рис.2. Ориентационная зависимость приведена на Рис.3. Из ориентационной зависимости видно, что параметр асимметрии близок к 1, что согласуется с результатами расчетов.

Для теоретического вычисления мы использовали пакет программ WIEN2k, который позволяет выполнять неэмпирические расчеты градиента электрического поля, электронной структуры кристаллов в рамках DFT FLAPW метода, плотность электронных состояний, уровень Ферми, ширину запрещенной зоны и т.д. В рамках этой программы был рассчитан градиент электрических полей, получена константа квадрупольной связи (1.50 МГц) и параметр асимметрии 0.86. Полученное значение близко к значению, полученному в работе [1] e^2qQ/h=1.72МГц, а параметр асимметрии близок к измеренному нами.

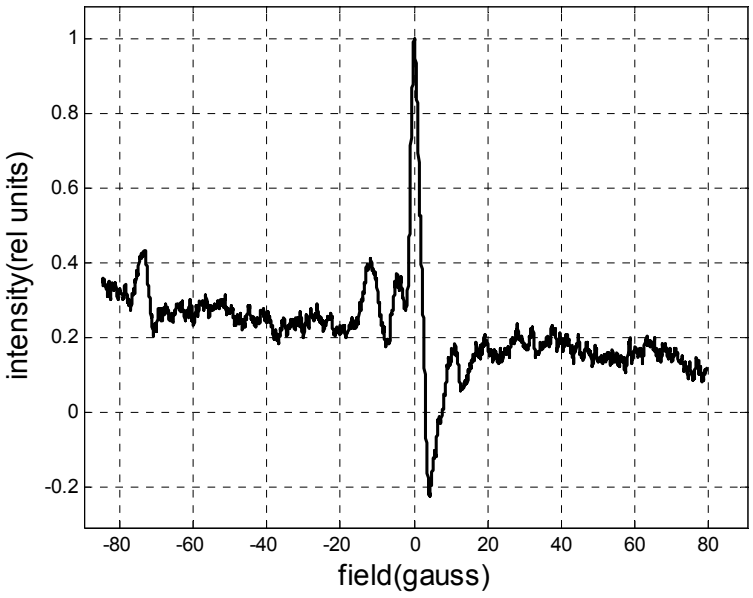


Рис. 2. Пример спектра ЯМР на ядрах ^{27}Al

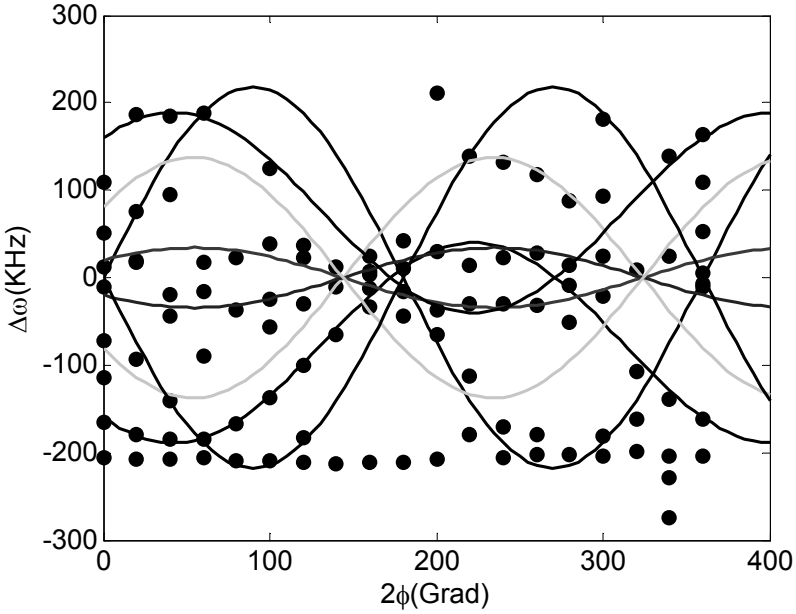


Рис. 3. Ориентационная зависимость для сдвигов сателлитов относительно центральной линии

Выводы

Константа квадрупольной связи слабо меняется при переходе от беспримесного кристалла к природному.

Литература

1. Motoriho Mizuno (Local structure analysis of smoky and colorless topaz using single crystal ^{27}Al NMR)

Возможности H^1 магнитно-резонансной спектроскопии при характеристике опухолей головного мозга

Марченко Я.Ю.[1], Николаев Б.П.[2], Окользин А.В.[3], Толпаров Ю.Н.[2], Труфанов Г.Е.[3], Фокин В.А.[3], Черненко Ю.С.[1]

[1]197376, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
[2]197110, НИИ Особочистых Биопрепаратов, Санкт-Петербург, ул. Пудожская, 7
[3]194044, Военно-Медицинская Академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, ул. Клиническая, 6

Введение

Существует достаточно большое количество публикаций, посвященных применению магниторезонансной спектроскопии (МРС) в исследованиях опухолей головного мозга [1]. Как правило, исследователи для определения типа опухоли и степени ее злокачественности оценивают соотношение концентраций in-vivo следующих метаболитов: креатин (Cr), холин (Cho), N-ацетиласпартат (NAA) и лактат (Lac). Иногда оценивают концентрацию еще и аланина (Ala) с миоинозитом (m-Ins). С целью использования H^1 МРС для ранней диагностики опухолей головного мозга, непосредственно в клинической практике без проведения биопсии были проведены исследования H^1 МРС in vivo и in vitro на кафедре рентгенологии и радиологии Военно-Медицинской Академии (С.-Петербург) и в лаборатории ЯМР НИИ Особочистых Биопрепаратов (С.-Петербург).

Методы исследований

Исследования in vivo проводились на ЯМР-томографе Magnetom Symphony 1.5 Тл с использованием импульсных последовательностей SE (SpinEcho), CSI (Chemical Shift Imaging). При одновоксельной ЯМР-спектроскопии: TE 135 мс; TR 1500 мс; размер вокселя 8-10 см^3; количество вокселей -1; количество сборов данных - 256 раз; общее время сканирования (включая шиммирование) 5-6 мин. При многовоксельной ЯМР-спектроскопии: TE 135 мс; TR 1500 мс; размер вокселя 1,3-1,5 см^3; количество вокселей - 48-64; количество сборов данных - 4 раза; общее время сканирования (включая шиммирование) 9-10 мин [2].

Исследования in vitro проводились на ЯМР-спектрометре NMR Pulse Spectrometer CXP 300. Использовалась импульсная полследовательность ONESUP TI 4 мкс, TR 3,5 с, количество сканирований 331.

Результаты исследований

При исследованиях тканей головного мозга in vivo были получены спектры H^1, позволившие определить отношение концентраций метаболитов в нормальных и патологических тканях головного мозга (табл. 1).

Таблица 1

	NAA/Cr	Cho/Cr	NAA/Cho	Lac/Cr
Нормальная мозговая ткань - белое вещество	1.85±0.30	1.05±0.14	1.58±0.22	
Нормальная мозговая ткань - серое вещество	1.75±0.28	1.15±0.15	1.50±0.20	
I и II степени злокачественности	0.45±0.12	1.56±0.31	0.43±0.10	0.37±0.27
III и IV степени злокачественности	0.73±0.23	3.05±0.71	0.24±0.14	

При этом было выявлено принципиальное различие концентраций метаболитов нормальных и опухолевых тканей головного мозга [3].

В результате исследований МРС H^1 in vitro были получены характерные спектры, представленные на рис. 1.

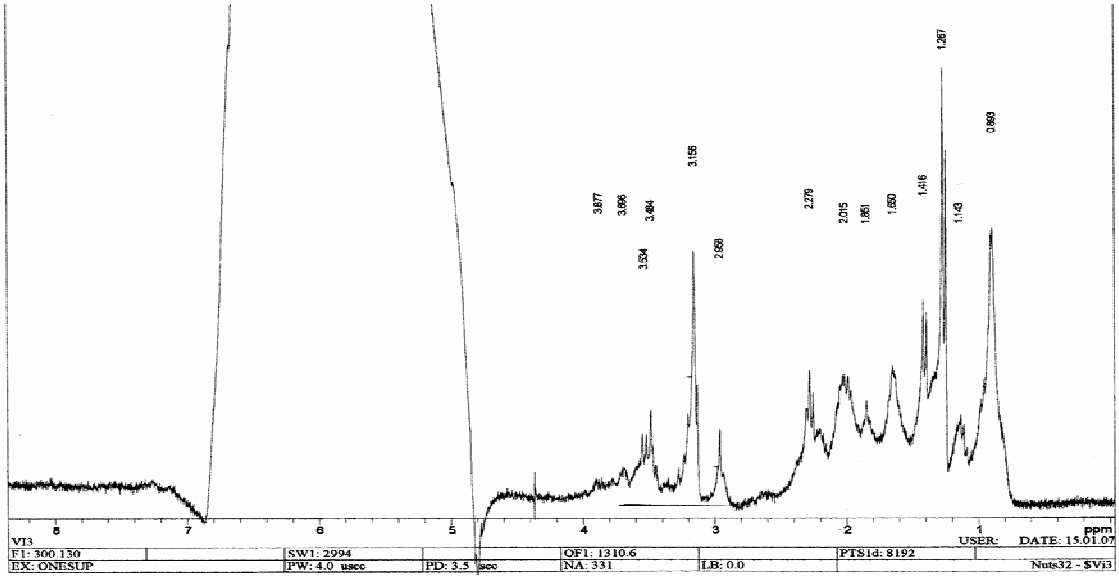


Рис. 1

Для расчета относительной концентрации метаболитов использовалось отношение площадей пиков (Cho/Cr, Lac/Cr). Были выявлены различия спектров нормальных и патологических тканей. Отношение концентраций Cho/Cr, Lac/Cr в нормальной и опухолевой ткани существенно различаются. Сопоставительный анализ результатов, полученных на ЯМР-спектрометре CXP 300 (in vitro) и результатов, полученных на ЯМР-томографе Magnetom Symphony 1.5 Тл (in vivo), позволили сделать вывод о возможности постановки диагноза непосредственно по спектрам, снятым in vivo, без проведения биопсии.

Литература

1. Петер А. Ринкк. Магнитный резонанс в медицине / Пер. с англ. М.: ГЭОТАР-МЕД, 2003.
2. А.В. Окользин, Г.Е. Труфанов, В.А. Фокин, И.В. Пьянов / Материалы III международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы клинической и военно-морской медицины. Достижения и перспективы». – Севастополь, 2005. – С. 110.
3. J.S. Chernenco, V.A. Fokin, G.E. Trufanov, A.V. Okolzin, B.P. Nikolayev, Yu.N. Tolparov, Ya.Yu. Marchenko. / International conference “Modern Developments in Magnetic Resonance Imaging and Spectroscopy in Medicine”. Book of ABSTRACTS and SYLLABUS of Teaching Course, Kazan, 2007, P. 28.

Изучение взаимодействия полиакриловой кислоты с модельными липидными бислоями методами ЯМР спектроскопии

Мунавиров Б.В., Ишмухаметова В.М., Филиппов А.В.

420008, Казанский Государственный Университет, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

В последние годы наблюдается рост интереса к липидным композициям с различными полимерами. С одной стороны такие системы моделируют процессы, происходящие в биологический мембранах, с другой их изучение оправдано поиском систем адресной доставки и управляемого выпуска лекарственных препаратов. Известно, например, что некоторые полимеры позволяют избирательно модифицировать транспортные свойства (диффузия компонент, проницаемость, скорость «выхода» лекарства и т.д.) липидных систем доставки [1,2]. В данной работе было исследовано взаимодействие полиакриловой кислоты (ПАК, молекулярная масса ≈ 5000 Да) с липидными бислоями ДМФХ (димиристоилфосфатидилхолин).

Методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^{31}P и ^{1}H определялось фазовое состояние липида, методом ЯМР с ИГМП было оценено влияние ПАК на трансляционную подвижность липидов, по коэффициентам диффузии были оценены гидродинамические радиусы молекул ПАК в растворе при различных уровнях pH. Методами ИК и двумерной ЯМР NOESY спектроскопий были выявлены взаимодействующие группы ПАК и липида. На основании полученных экспериментальных и литературных данных [3,4] были сделаны следующие выводы:

- коэффициенты самодиффузии ПАК в водном растворе в интервале pH 2÷7 сохраняли свое значение. Имея ввиду однозначную связь коэффициента самодиффузии и гидродинамического радиуса, был сделан вывод, что конформация полимера не изменяется
- увеличение концентрации ПАК в системе сопровождалось уменьшением латерального КСД липидов, это явление было объяснено образованием комплекса между липидами и ПАК
- спектры ИК свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между гидрофобной областью молекул липидов и ПАК

Подводя итоги проделанной работе, можно сделать вывод, что ПАК молекулярной массы 5кДа не проникает в гидрофобную область липидных бислоев в исследуемом интервале значений pH. Для того чтобы выяснить зависит ли характер взаимодействия ПАК с липидным бислоем от конформации полимера планируется проведение аналогичных экспериментов с ПАК значительно большей молекулярной массой. Предполагается, что увеличение степени полимеризации ПАК повлияет на способность молекулы изменять свою конформацию.

Авторы благодарят грант РНП 2.1.1.3222. за частичную поддержку.

Литература

1. T.R. Kyriakides, C.Y. Cheung, N. Murthy, *J. Contr. Rel.*, 2002, 78, 295.
2. M.A. Yessine, J.C. Leroux, *Adv. drug deliv. rev.,* 2004, 56, 99.
3. M. Fujiwara, R.H. Grubbs, J.D. Baldeschwieler, *J. Coll. and Interf. Sci.,* 1997, 185, 210.
4. А.К. Беркович, Н.С. Мелик-Нубаров, *Биологические Мембраны,* 2005, 4, 370.

Автоматическое разделение линий в спектрах ЯМР с помощью вейвлет преобразования

Мытинский Л.В.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 3

Введение

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) часто содержат перекрывающиеся линии с малым отношением сигнал-шум.

Целью данной работы является создание программы для автоматического разложения экспериментальных линий на компоненты, определение их положений, ширины и интегральной интенсивности.

Описание программы

Разработанная программа обрабатывает спектр в три этапа: повышение соотношения сигнал-шум; предварительное определение параметров линий, найденных в сигнале; уточнение параметров линий.

На первом этапе для очистки сигнала используется вейвлет *db5* из семейства *Daubechies*.На втором этапе, используя вейвлет *gaus1*, осуществляется непрерывное вейвлет преобразование сигнала. Из получившихся вейвлет коэффициентов выбирается наибольший. Этому коэффициенту соответствует гауссова линия, которая запоминается и вычитается из сигнала. Процедура повторяется для получившегося сигнала, и так до тех пор, пока не будет получено необходимое число линий.

Третий этап состоит в нахождении параметров линий, при которых минимальна сумма квадратов разности подобранного сигнала и очищенного от шума. Подбор параметров начинается с данных полученных на предыдущем этапе.

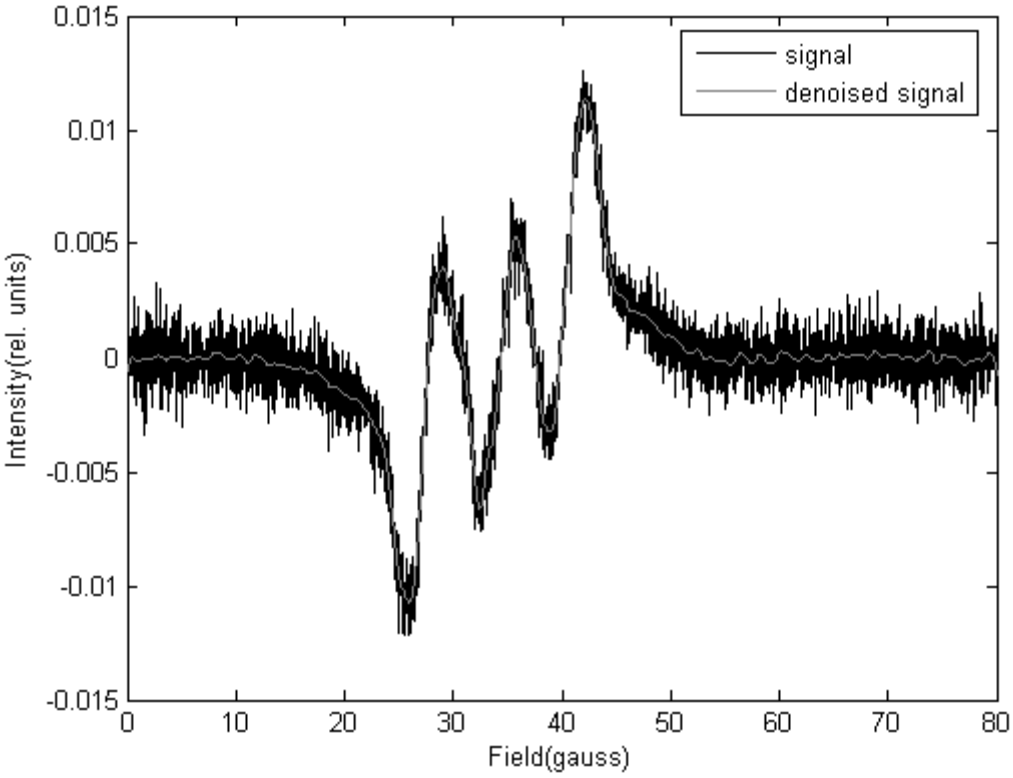


Рис. 1. Исходный и очищенный от шума ЯМР спектр в кристалле берилла

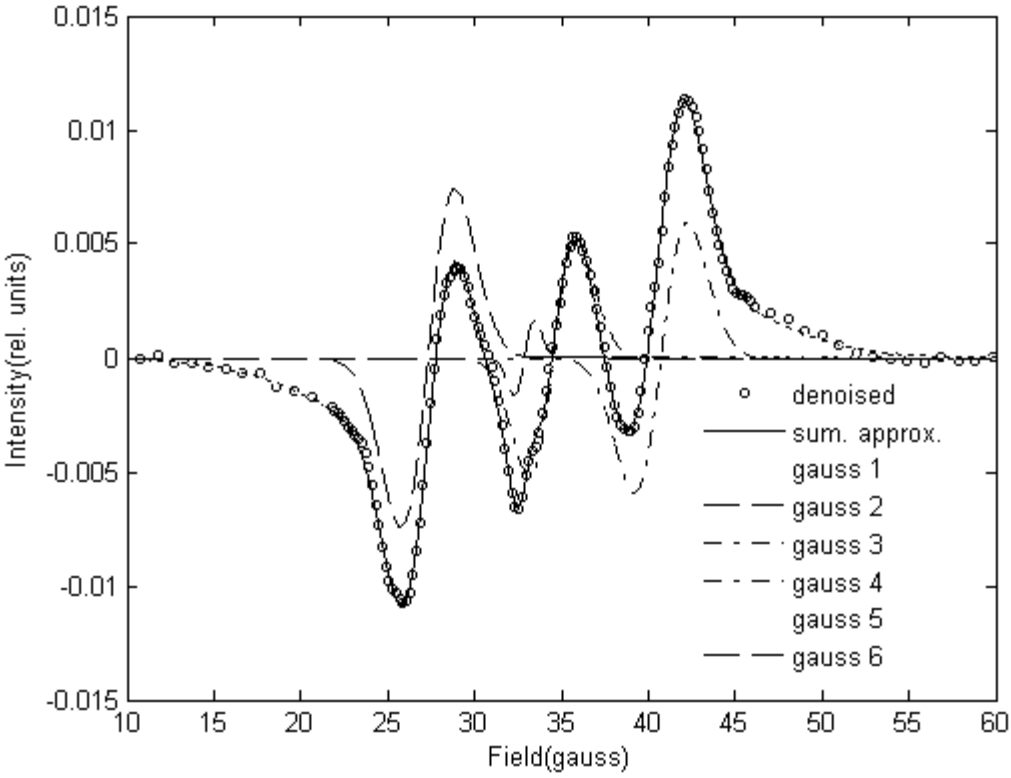


Рис. 2. Аппроксимация ЯМР спектра в кристалле берилла гауссовыми линиями

Результаты и обсуждение

Работа программы была опробована на модельных сигналах и использована для определения состава спектральных компонент в кристалле берилла. Проанализировано влияние отношения сигнал/шум на результаты аппроксимации модельного сигнала. В качестве модельного сигнала использовался сигнал, состоящий из одной широкой и двух узких гауссовых линий. Узкие линии частично перекрываться между собой, а широкая полностью перекрывается с обеими узкими.

Таблица 1. Зависимость параметров линий от соотношения сигнал/шум

	∞	3.1	1.15	0.77	0.56	0.29
Положение линия 1 (gauss)	19.6	19.58	19.54	19.56	19.64	19.58
Ширина линия 1 (gauss)	2.51	2.43	2.45	2.37	2.59	2.37
Амплитуда линия 1 (rel. units)	1.5	-1.4	-1.44	-1.38	-1.62	-1.37
Положение линия 2 (gauss)	25.48	25.5	25.52	25.56	25.44	25.46
Ширина линия 2 (gauss)	1.76	1.67	1.71	1.74	1.88	1.78
Амплитуда линия 2 (rel. units)	1.3	-1.24	-1.27	-1.24	-1.31	-1.17
Положение линия 3 (gauss)	22.54	22.48	22.38	22.27	22.95	22.48
Ширина линия 3 (gauss)	9.6	8.92	9.49	9.04	9.41	7.39
Амплитуда линия 3 (rel. units)	2	-1.98	-1.97	-1.96	-1.89	-1.68

При обработке ЯМР спектра в кристалле берилла соотношение сигнал шум увеличивается примерно в 5 раз (рис. 1). При аппроксимации того же спектра предполагалось, что в спектре присутствуют шесть гауссовых линий (рис. 2).

Таблица 2. Параметры спектральных компонент в кристалле берилла

	Положение (gauss)	Ширина (gauss)	Амплитуда (rel. units)
Gauss 1	33.73	9.66	-2.01
Gauss 2	27.32	2.2	-0.97
Gauss 3	40.72	2.16	-0.76
Gauss 4	34.51	1.92	-0.59
Gauss 5	39.38	2.78	-0.38
Gauss 6	32.87	0.8	-0.08

Выводы

Программа может быть использована для разложения спектров ЯМР при соотношении сигнал/шум больше, чем 0.5.

Исследование структуры хиральных π–комплексов Zr методами ЯМР-спектроскопии

Парфенова Л.В., Берестова Т.В., Вильданова Р.Ф., Габдрахманов В.З., Печаткина С.В.

450075, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Проспект Октября, 141, E-mail: ink@anrb.ru

Введение

Энантиоселективный катализ с использованием оптически активных каталитических систем становится определяющим направлением в синтетической органической химии последнего времени. Разработка энантиоселективных методов гидро-, карбо- и циклометаллирования открывает широкий путь к получению большого числа практически важных энантиомеров.

В качестве объекта исследования нами выбран циклопентадиенил 1-неометил-4,5,6,7-тетрагидроинденилцирконий дихлорид ($CpCp'ZrCl_2$) [1] (см. рис. 1) и синтезированный нами диметильный комплекс циклопентадиенил 1-неометил-4,5,6,7-тетрагидроинденилцирконий диметил ($CpCp'ZrMe_2$) (см. рис. 2). Структура $CpCp'ZrMe_2$ изучена методами одномерной и двумерной ЯМР спектроскопии ^{13}C и ^{1}H.

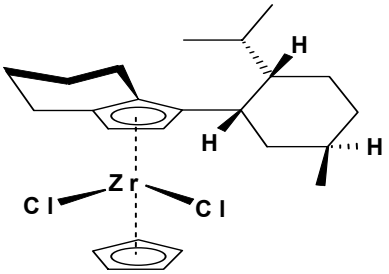


Рис. 1. Циклопентадиенил 1-неометил-4,5,6,7-тетрагидроинденилцирконий дихлорид ($CpCp'ZrCl_2$)

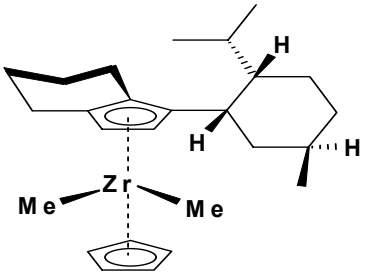


Рис. 2. Циклопентадиенил 1-неометил-4,5,6,7-тетрагидроинденилцирконий диметил ($CpCp'ZrMe_2$)

Спектральные характеристики диметильного комплекса $CpCp'ZrMe_2$

ЯМР ^{1}H (C_6D_6): δ 5.96 (5H, с, Cp), 5.57 (1H, д, J=3.3 Гц, Cp'), 5.20 (1H, д, J= 2.94 Гц, Cp'), 1.20-3.0 (м, CH2, CH), 0.97 (3H, д, J=6.57 Гц, Me), 0.94 (3H, д, J= 6.6 Гц, Me), 0.62 (3H, д, J=6.57 Гц, Me), -0.10 (3H, с, ZrMe), -0.11 (3H, с, ZrMe).

ЯМР ^{13}C (C_6D_6): δ 129.22, 123.66, 124.54 (с, Cp'), 110.54 (д, Cp), 106.88 (д, Cp'), 103.28 (д, Cp'), 40.25, 34.26, 24.57, 24.29, 23.59, 23.42, 22.13 (т, CH2), 48.03, 36.16, 29.51, 28.72 (д, CH), 24.22, 22.24, 18.36 (к, Me), 34.61, 31.62 (к, Zr-Me).

Несимметрично замещенный циклопентадиенильный лиганд образует так называемую систему «стена-потолок», которая индуцирует планарную хиральность комплекса, что в свою очередь позволяет стереоселективно координировать непредельные соединения. Эти соединения могут найти применение в качестве компонентов каталитических систем в процессах стереоспецифичной поли- и олигомеризации непредельных соединений, а также в тонком органическом и металлорганическом синтезе.

Литература

1. L. Bell et al, Tetrahedron 54 (1998) 14617-14634

Изучение структуры новых Zr,Al-гидрометаллирующих реагентов на основе $(CpMe)_2ZrH_2$ и AlR_3 (R=Et, Me, Bu^i) методом ЯМР ^1H и ^{13}C

Парфенова Л.В., Вильданова Р.Ф., Берестова Т.В., Габдрахманов В.З., Печаткина С.В.

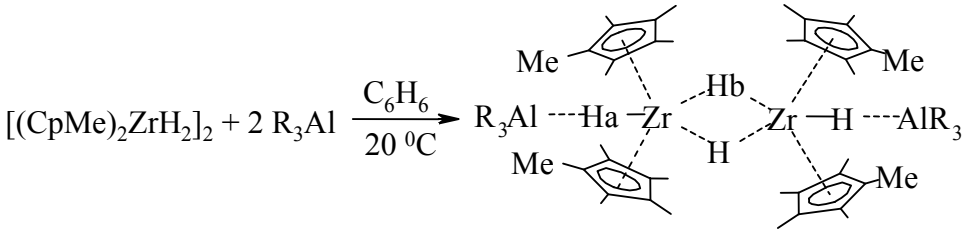
450075, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Проспект Октября, 141
E-mail: ink@anrb.ru

Введение

Данная работа посвящена исследованию структуры новых гидрометаллирующих реагентов, полученных взаимодействием *бис*-(метил-циклопентадиенил цирконий дигидрида с триалкилаланами ($AlMe_3$, $AlBu^i_3$, $AlEt_3$). Основным методом в исследовании промежуточных комплексов реакции был метод динамической спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C.

Результаты и обсуждение

Нами были синтезированы новые Zr, Al- гидридные комплексы на основе $[(CpMe)_2ZrH_2]_2$. Реакция протекает при мольном соотношение реагентов $[(CpMe)_2ZrH_2]_2$: AlR_3 1: 2 в среде ароматического растворителя (бензол, толуол) при температуре 20 ° С.



1a-c
(R= Me (**a**), Et (**b**), Bu^i (**c**))

Рис. 1

В комплексах **1a-c** сохраняется каркас димерного $[(CpMe)_2ZrH_2]_2$, что подтверждено данными ЯМР ^1H (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики спектров ЯМР 1H соединений 1a-c (δ, м.д., 400.13 МГц, внутренний стандарт и растворитель-толуол-d8)

Соединение	δ^1H, м.д.						
	L		H_a	H_b	R		
	Cp	Me			CH_2	CH	CH_3
2a	6.04; 5.56; 5.43; 5.34 (16 H)	1.73 (12H)	-0.85 (уш. с, 2H)	-2.24 (т, 2H, 5.2 Гц)			-0.35 (18 H)
2b	6.02; 5.68; 5.49; 5.37 (16 H)	1.70 (12H)	-0.84 (уш. с, 2H)	-2.39 (т, 2H, 4.4 Гц)	0.04 (к, 16H, 8.5 Гц)		1.17 (т, 18 H, 8.5 Гц)
2c	6.06; 5.56; 5.44; 5.36 (16 H)	1.72 (12H)	-0.80 (т, 2H, 4.8 Гц)	-2.42 (т, 2H, 4.8 Гц)	0.24 (д, 12 H, 6.4 Гц)	1.99 (м, 6 H)	1.10 (д, 36 H, 6.4 Гц)

Спектры ЯМР ^{1}H содержат сильнопольные триплетные сигналы гидридных атомов Zr-H-Zr связи при -2.2 ÷-2.4 м.д. и резонансные линии протонов Zr-H-Al связи при -0.8 м.д., интенсивности которых соотносятся между собой как 1:1. Из двумерных спектров ЯМР HH COSY следует, что система гидридных атомов в комплексах **1a-c** является сильносвязанной через атомы Zr.

Взаимное пространственное расположение метил- замещенных циклопентадиенильных колец вызывает магнитную неэквивалентность четырех протонов, образующих ABCD систему, и пяти углеродных атомов π- лиганда. Поэтому в спектрах ЯМР ^{1}H наблюдается сложный мультиплет, а в спектрах ЯМР ^{13}C (табл.2) -сигналы пяти неэквивалентных sp^2- гибридизированных атомов углерода.

Таблица 2. Характеристики спектров ЯМР ^{13}C соединений 1a-c (δ, м.д., 100.63 МГц, внутренний стандарт и растворитель- толуол-d_8)

Соединение	δ^{13}C м.д.				
	L		R		
	Cp	Me	CH_2	CH	CH_3
1a	108.33; 107.43; 105.58; 103.27	14.98			5.42
1b	109.29; 109.15; 106.56; 104.94	15.32	0.53		8.96
1c	107.33; 106.29; 105.50; 103.12; 120.79	15.37	26.30	26.99	28.49

Литература

1. L.V. Parfenova, S.V. Pechatkina, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev, Russ. Chem. Bull. 54 (2005) 316.
2. L.V. Parfenova, R. F. Vil'danova, S. V Pechatkina, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev J. Organomet. Chem., 2007, 692, 3424-3429.

Исследование слоистых кобальтатов Na_xCoO_2 (x≈0.7) методом ЯКР ^{59}Co

Платова Т.А., Дуглав А.В., Мухамедшин И.Р.

420008, Казанский Государственный Университет, Кремлевская 18, Казань, Россия.

Введение

Слоистые кобальтаты Na_xCoO_2 на сегодняшний день являются одним из наиболее интересных объектов исследования в физике конденсированного состояния благодаря своим необычным физическим свойствам. В зависимости от содержания натрия валентность кобальта меняется от Co^{3+} (S=0) до Co^{4+} (S=1/2), что и определяет многообразие фазовых состояний в этих соединениях [1]. При 0<x<0.5 - это парамагнитный металл, изолятор при x≈0.5 и “металл Кюри-Вейса” для 0.5<x<1; кроме того, в отдельных фазах наблюдается антиферромагнитное упорядочение (x=0.5, 0.75<x<0.92). Неоднозначность зарядового состояния кобальта в треугольной кристаллической решетке, возможность магнитной фрустрации также привлекают внимание мирового научного сообщества, особенно после открытия большого значения термоЭДС [2] и металлической проводимости в $Na_{0.7}CoO_2$ и сверхпроводимости в гидратированном соединении $Na_{0.35}CoO_2{\cdot}1.3H_2O$ [3].

Цели и задачи

Интерес к соединениям Na_xCoO_2 с x≈0.7 не случаен, так как они являются исходными соединениями для сверхпроводящих образцов, и их изучение важно для понимания механизма сверхпроводимости в кобальтатах и купратах. Более того, максимальное значение коэффициента термо-ЭДС в этих соединениях наблюдается при уровне допирования 0.7. Авторам работы [4] в диапазоне содержания натрия 0.65≤x≤0.75 удалось выделить 4 стабильные фазы, а также синтезировать образцы, которые представляют собой эти фазы с минимальным количеством примесей других фаз. Эти фазы названы H67, O71, H72 и H75, где H и O обозначают тип кристаллической решетки (гексагональная или орторомбическая, соответственно), а цифры указывают на содержания натрия. Для исследования в работе [4] использовался метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и было показано, что фазы легко различимы по магнитному сдвигу сигналов ЯМР ^{23}Na или ^{59}Co при низких температурах. В этой же работе показано, что образцы могут представлять собой смесь этих фаз. Нашей основной задачей являлось проверка возможности разделения фаз кобальтатов с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ^{59}Co, а также расшифровка спектров “чистых” фаз, что позволило бы сделать вывод об особенностях зарядового упорядочения в этих соединениях.

Метод

В ЯКР наблюдаются переходы между ядерными уровнями энергии, которые расщепляются кристаллическим полем и описываются следующим гамильтонианом:

$$H_Q = \frac{\nu_Q}{6}\left(3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2)\right), \qquad (1)$$

где ν_Q - квадрупольная частота, $\eta = \frac{|V_{yy}| - |V_{xx}|}{V_{zz}}$ - параметр асимметрии тензора градиента электрического поля (ГЭП) $V_{ij.}$ Тензор ГЭП определяется двумя основными вкладами: электронами незаполненной оболочки атома и зарядами всех остальных атомов решетки. Таким образом, метод ЯКР является наиболее непосредственным и точным способом определения параметров ν_Q и η, которые позволяют сделать вывод о

зарядовом упорядочении в кристалле. Измерения проводились на импульсном модифицированном ЯКР спектрометре - релаксометре при температуре 4.2 K в диапазоне частот 2.3 - 9.0 МГц. Фурье-образы сигналов спинового эха, измеренного с постоянным по частоте шагом, были объединены в единый спектр.

Результаты и обсуждение

Нам удалось по спектрам ЯКР обнаружить и распознать четыре стабильные фазы, которые были найдены в работе [4]. На Рис.1 представлены спектры ЯКР ^{59}Co, соответствующие фазам H67, O71, H72 и H75. В качестве примера также приведен спектр соединения, которое представляет собой смесь двух фаз O71 и H72. Из Рис.1 видно, что наиболее простой спектр принадлежит соединению, находящемуся в фазе H67.

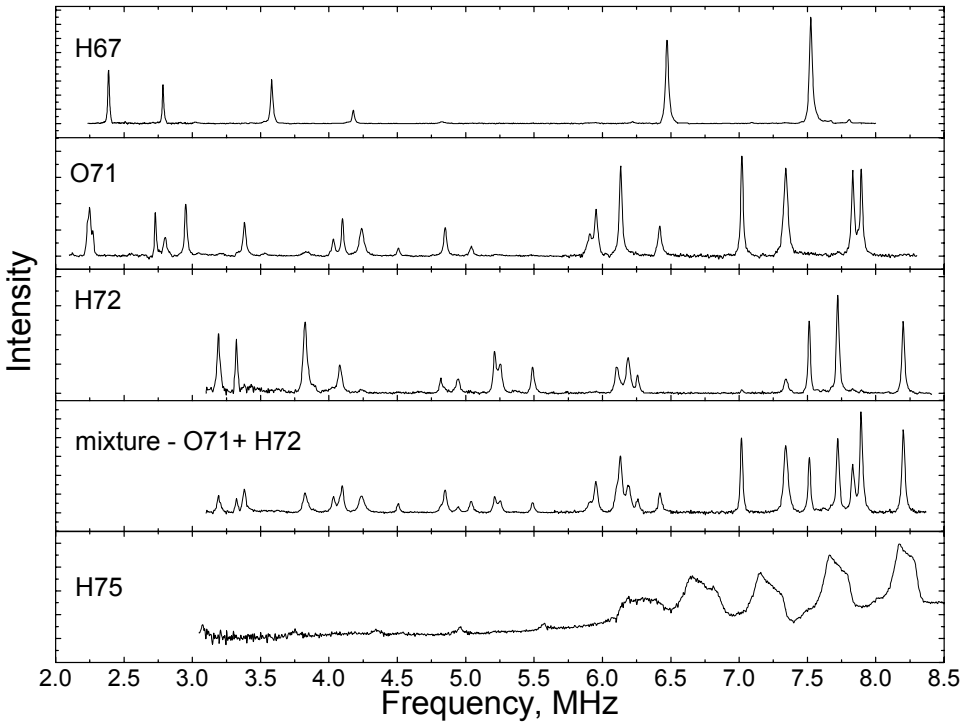


Рис. 1. Спектры ЯКР ^{59}Co, принадлежащего четырем стабильным фазам H67, O71, H72 и H75, а также спектр соединения, которое представляет собой смесь O71 и H72 фаз

Нам удалось провести расшифровку этого спектра [5], уточнить параметры асимметрии и квадрупольные частоты для различных позиций кобальта, находящегося в фазе H67. Полученные данные позволят перейти к моделированию структуры зарядового упорядочения в соединении Na_xCoO_2 с $0.65 \leq x \leq 0.75$.

Литература

1. M.L. Foo *et al*., Phys. Rev. Lett. 92, 247001 (2004)
2. I. Terasaki, Y.Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, R12685 (1997)
3. K. Takada *et al*., Nature (London) 422, 53 (2003)
4. I.R. Mukhamedshin *et al*., cond-mat/0703561(2007)
5. T.P.Platova *et al*., Proc. of IX International Youth Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and its Applications: New Aspects of Magnetic Resonance Application, Kazan, Russia, 2005.P.84-87.

Адаптивная обработка ЯМР-сигналов с применением вейвлет-преобразования

Рубан О.В., Мершиев И.Г.

236000, Российский государственный университет имени И. Канта, Калининград, ул. Александра Невского, 14

Введение

Одной из важных проблем, возникающих при обработке сигналов ядерного магнитного и ядерного квадрупольного резонансов, является повышение отношения сигнал/шум на фоне внешних помех и выделение слабого сигнала на фоне сильных внешних помех. Традиционно для этого применяется преобразование Фурье. Однако из-за особенностей Фурье-преобразования изменения в области высоких гармоник влекут за собой изменения во всем образе сигнала, что приводит к искажению линий ЯМР-спектра. Небольшие разрывы (ступеньки) на синусоидальном или любом другом плавно меняющемся сигнале трудно обнаружить в его Фурье-спектре, так как они создают множество высших гармоник очень малой амплитуды. Также с помощью Фурье-преобразования невозможно обнаружить нестационарные процессы.

Вейвлет-преобразование лишено этих недостатков. Благодаря своей частотно-временной локализации вейвлет-функции способны аппроксимировать “тонкую”, корреляционную, или нерегулярную, структуру сигналов. Тем не менее, существует проблема оптимального выбора пороговых функций. Для автоматизации этого процесса было принято решение использовать адаптивный алгоритм.

Адаптивная обработка сигналов в значительной части имеет дело с задачей подавления шума. Однако линейные вейвлет-фильтры неэффективны для подавления шума, когда сигнал содержит нестационарные составляющие. Поэтому мы используем новый класс нелинейных пороговых функций [1, 2]:

$$\eta_k = \begin{cases} x + t - \dfrac{t}{2k+1}, x < -t; \\ \dfrac{1}{(2k+1)t^{2k}} x^{2k+1}, |x| \le t; \\ x - t + \dfrac{t}{2k+1}, x > t. \end{cases}$$

Очевидно, $\eta_k(x, t)$ имеет k-ю непрерывную производную, что желательно для задач оптимизации.

Описание модели

Разрабатывается нейронная сеть, чтобы обеспечить адаптивное шумоподавление. Сигнал s_i передается по каналу на датчик, который принимает сигнал с аддитивным некоррелированным шумом n_i. Тогда принятый сигнал y_i выражается как $y_i = s_i + n_i$, $i \in Z$, где Z – множество целых чисел. Последовательность вейвлет-коэффициентов сигнала обозначается v_i, шумовые коэффициенты – z_i, и принятый сигнал – u_i, где $u_i = \nu_i + z_i$, $i \in Z$. Коэффициенты вейвлета вычисляются в реальном времени с применением пирамидальных блоков фильтров. Параметр $\boldsymbol{t}$ в нелинейной пороговой функции $\eta_k(x, t)$ выбирается адаптивно, стремясь к оптимальному решению. Оценка ν_i вычисляется с использованием нелинейных пороговых функций.

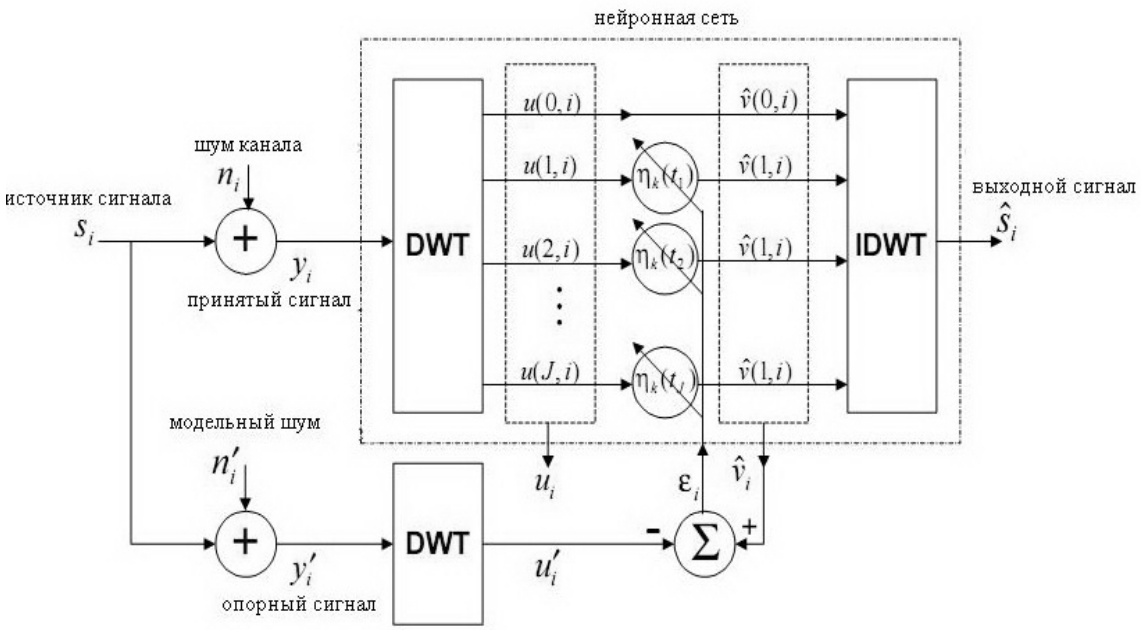


Рис. 1. Блок-схема модели адаптивной обработки сигналов с применением вейвлет-фильтров

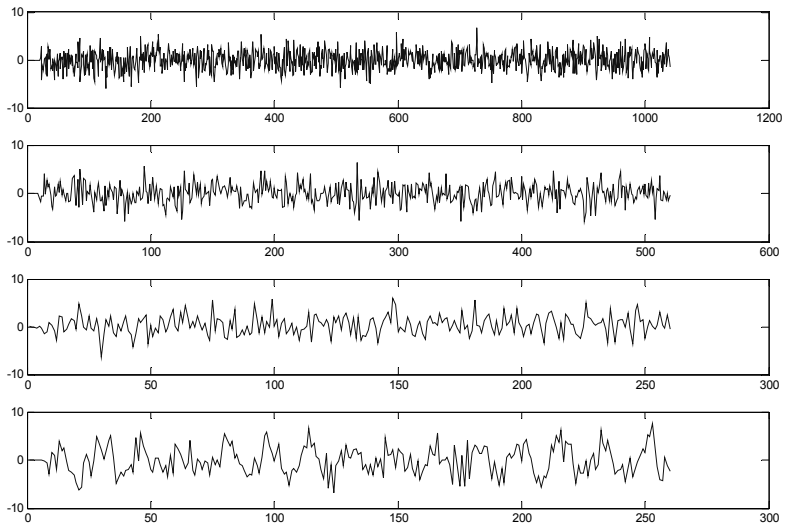


Рис. 2. Вейвлет-разложение зашумленного сигнала с отношением сигнал/шум 0.12

В связи с тем, что вейвлет-коэффициенты зашумленного и модельного сигнала могут различаться на несколько порядков (рис. 2-3), возникает проблема несходимости адаптивного алгоритма. Перед нами встает задача масштабирования модельного сигнала.

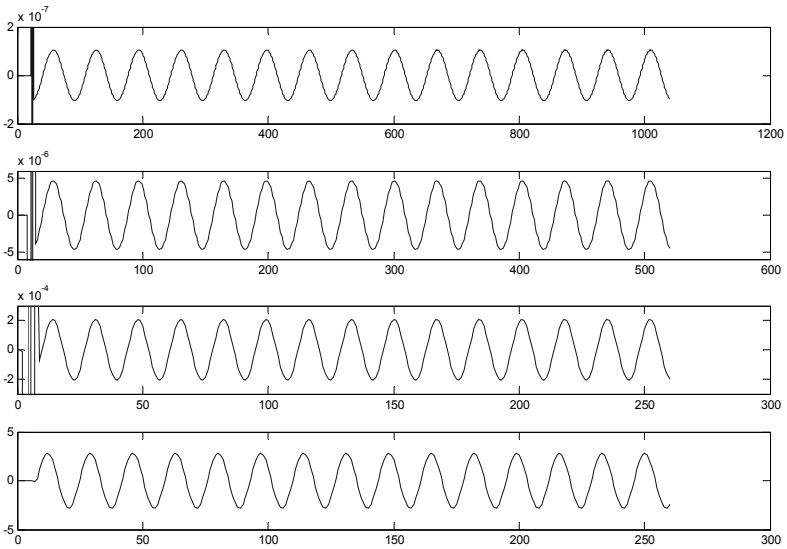


Рис. 3. Вейвлет-разложение модельного сигнала

Одним из способов решения является использование банка модельных сигналов (рис. 4). Банк сигналов содержит вейвлет-разложения нескольких основных сигналов (синусоидальные, экспоненциальные, модельные ЯМР-сигналы) с разным отношением сигнал/шум. Решающее устройство оценивает, насколько модельный сигнал отличается от принятого; подходящий модельный сигнал выбирается, основываясь на сигнале ошибки. Далее используется двухканальная схема (рис. 1).

Рис. 4. Алгоритм выбора модельного сигнала для подстройки нейросети

Результаты и обсуждение

Была разработана двухканальная модель с адаптивным алгоритмом вейвлет-фильтрации. Нелинейные пороговые функции позволяют улучшить обучаемость алгоритма. Недостатком модели является возможная несходимость алгоритма из-за разницы в масштабе вейвлет-коэффициентов модельного и принятого сигналов. Этот недостаток предлагается устранить добавлением к модели банка, содержащего вейвлет-разложения различных модельных сигналов.

Литература

1. Xiao-Ping Zhang and M. Desai, Nonlinear Adaptive Noise Suppression Based On Wavelet Transform, 1998.
2. Xiao-Ping Zhang and Zhi-Quan Luo, A New Time-Scale Adaptive Denoising Method Based On Wavelet Shrinkage, 1999.
3. Г.В. Мозжухин, Г.С. Куприянова, А.В. Бодня, С.В. Молчанов, Д.А.Лукьянов. Детектирование сигналов импульсного ядерного квадрупольного резонанса в условиях сильных помех, Вестник РГУ № 3, 2007.
4. Л. В. Новиков. Основы вейвлет-анализа сигналов, 1999.
5. Б. Уидроу С. Стирнз. Адаптивная обработка сигналов, 1989.

Использование методов ЭПР и ЯМР для исследования дефектности кристаллов ниобата лития различного состава

Саллум М.И.[1], Грунский О.С.[2]

[1]198504, Химический факультет СПбГУ, С-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26
[2]198504, НИИ лазерных исследований СПбГУ, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 5

Кристаллы ниобата лития (НЛ) благодаря своим сильно выраженным нелинейно-оптическим свойствам нашли широкое применение в различных устройствах квантовой электроники в качестве модуляторов, дефлекторов, преобразователей частоты лазерного излучения, фильтров ПАВ, осцилляторов, голографической записи информации и т.д. В связи с особенностью диаграммы плавления наиболее технологичными для выращивания являются кристаллы НЛ конгруэнтного состава (48,6% мол.Li_2O), которые получаются достаточно однородными вдоль оси роста. Однако они отличаются более разупорядоченной структурой, чем кристаллы стехиометрического состава (50,0% мол. Li_2O) и обладают повышенной концентрацией различного рода дефектов, что ограничивает область их применения. Для высокосовершенных кристаллов наиболее важную роль в формировании оптических характеристик играют дефекты, определяемые тонкими особенностями упорядочения катионной подрешетки, обусловленными незначительными изменениями отношения ζ=Li/Nb или присутствием малых количеств примесей. Примеси способны легко замещать ионы Li^+ и Nb^{5+} в структуре и внедряться в вакантные октаэдрические пустоты, вызывая локальные изменения в расположении катионов вдоль полярной оси. Исследование кристаллов НЛ методами ЭПР и ЯМР информативно, потому что позволяет определять степень упорядоченности и параметр стехиометрии (ζ) кристаллов НЛ при помощи зондирующих примесей (Cr, Fe, Yb, Ti, …) [1,2]. Данные ЭПР позволяют определить вид и состояние зарядов парамагнитного дефекта, симметрию позиций решетки, значение кристаллического поля для этих позиций и т.д. Эта информация часто достаточна для моделирования наблюдаемых спектров ЭПР и для конструкции надежных моделей исследуемых дефектов [3]. Кристаллы НЛ выращивали методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава (48,6% мол.Li_2O) и из расплавов с 54,5% мол.Li_2O и с добавлением 6 вес.. % K_2O. Два последних способа позволили получить кристаллы НЛ состава близкого к стехиометрическому. Образцы обозначены, соответственно LN 48.6, LN 54.5 и LN 6K (рис. 1). Кристалл «LN VTE» полученный методом газотранспортной реакции (Vapor Transport Equilibration) с составом 49.9% мол. Li_2O использовался в качестве эталона, как имеющий состав максимально близкий к стехиометрическому.

Известно [4], что в реальных кристаллах, особенно в тех, состав которых далек от стехиометрического, беспорядочно распределенные собственные дефекты располагаются близко к парамагнитному иону, типа Fe^{3+}. Эти дефекты искажают кристаллическое поле вокруг положения катиона и уменьшают его симметрию от C_3 к C_1.. На рисунке 1 показаны линии Fe^{3+}, происходящие в самом низком магнитном поле в кристаллах. Замечено, что для кристаллов «LN VTE» и «LN 6K» только разрешенный переход имеет место и характеризуется очень узкой шириной и симметрической формой.

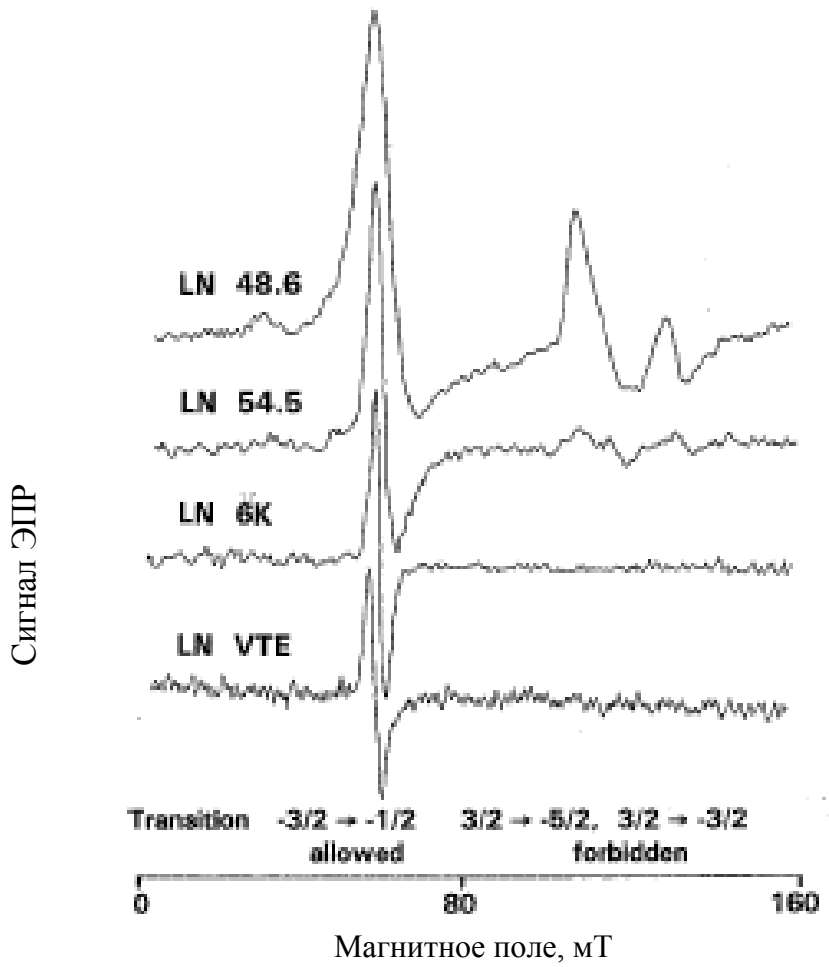


Рис. 1. Линии низкого поля ЭПР (Fe^{3+}) в кристаллах $LiNbO_3$ различных составов, B‖c, частота υ= 9.018 ГГц и при комнатной температуре [1]

Запрещенные линии, хотя и слабые, проявляются в кристаллах «LN 54.5». Это показывает, что эти кристаллы, хотя и выращены из расплава с высоким избытком лития, структурно не совершенны. Наконец, кристаллы конгруэнтного состава, «LN 48.6», имеют такие высокие концентрации дефектов понижающих симметрию, что запрещенные линии имеют интенсивности сравнимые с разрешенными. Следуют отметить, что, по мнению [1] методом ЭПР можно выявить наличие Fe в кристалле НЛ, даже на уровне нескольких (ppm) особенно для кристаллов близкого к стехиометрическому составу. При этом зависимость от состава, линейная если концентрация Fe меньше чем 0.01 % мол.. Это позволяет [4] различать изменения состава НЛ приблизительно в 0.25 % мол Li_2O. при комнатной температуре и 0.1 % мол. Li_2O при низких температурах.

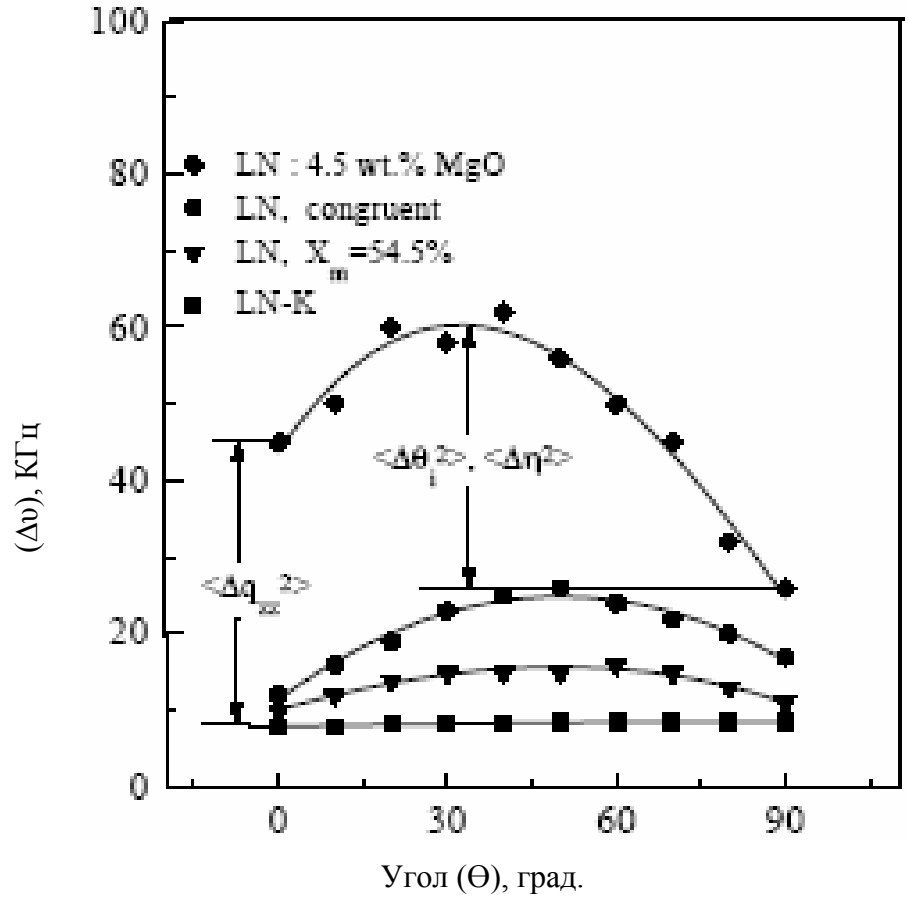


Рис. 2. Зависимость ширины линии спектра ЯМР ^{93}Nb (Δυ) от угла (θ) между магнитным полем и осью «с» кристалла [4]

Однако спектры ЭПР чувствительны к присутствию дефектов только в вблизи расположения парамагнитной зондирующей примеси, но не в объеме кристалла. В связи с этим кристаллы НЛ исследовались и методом ЯМР. Наблюдаемое сужение линии ^{93}Nb ЯМР (рис. 2) отражает, по мнению [4], уменьшение распределения электрических полевых градиентов для всех ядер ниобия в кристалле. Для кристалла «LN 6K» зависимость ширины линии (Δυ) от угла (θ) между магнитным полем и осью «с» кристалла исчезает; это свидетельствует о том, что неосевые компоненты градиентов электрического поля, созданные собственными дефектами, также отсутствуют. Однако при этом, для кристаллов НЛ, легированных магнием линия ^{93}Nb ЯМР существенно шире, чем для всех других образцов и ширина этой линии значительно зависит от угла (θ). Этот факт принципиально не согласуется с известными сведениями о том, что примесь магния улучшает совершенство кристалла НЛ путем уменьшения общего количества собственных дефектов [5].

Литература

1. G. Malovichko, V. Grachev, O.F. Schirmer, Phys. Stat. Sol. (a), 2005, 1.
2. Z. Y. Yang, J. Qin, Physica B, 2002, 318, 188.
3. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, С.Ю. Стефанович, Неорг. Материал., 1998, Т.34, №8, 903.
4. G. Malovichko, V. Grachev, O. Schirmer, Appl. Phys B., 1999, 68, 785.
5. Y.Furukawa, M. Sato, F. Nitanda, K. Ito, J. Crystal Growth, 1990, Vol. 99, 832.

Оптимизация геометрии кластеров магния

Сирецкий М.Ю.

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

Введение

Поиск экологически чистого источника энергии – одна из наиболее актуальных проблем, которую человечеству необходимо решить в течение ближайших десятилетий. В рамках решения этой глобальной проблемы лежит задача поиска материала для хранения водорода. Основные требования к таким материалам – большая запасенная емкость водорода, высокая скорость насыщения водородом, температура выхода в диапазоне 50–150 ^{o}C, легкость материала, его дешевизна.

В качестве такого материала может выступать магний. Однако его недостатком является медленная кинетика водорода и слишком высокая температура выхода водорода. Однако эти характеристики могут быть улучшены введением катализаторов – атомов переходных металлов и наноструктурированием сплавов. Несмотря на множество экспериментальных исследований, природа улучшения адсорбционно-десорбционных свойств магния в присутствии катализатора не выявлена.

Данная работа является первым шагом на пути этой задачи и заключается в расчете оптимальной геометрии чистых кластеров магния.

Метод расчета

Расчет оптимизированной геометрии кластеров магния разной конфигурации выполнялся в рамках метода теории функционала плотности (DFT). В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран гибридный функционал B3LYP.

Для создания стартовой конфигурации атомов с помощью описания теории точечных групп симметрии [1] был разработан алгоритм, позволяющий определить, с какой симметрией возможны кластеры при заданном количестве атомов. Рассчитывая полную энергию для оптимизированной геометрии кластеров разной конфигурации, определялась наиболее стабильная структура, соответствующая минимальной энергии.

Все расчеты выполнялись в пакете Gaussian98. Также была исследована зависимость полной энергии и оптимизированной геометрии кластера от выбора набора базисных функций: 3-21G, 6-31G, 6-311G и 6-311G*. В базисе 3-21G каждая из внутренних атомных атомных орбиталей аппроксимируется тремя гауссианами, а каждая валентная орбиталь – тремя (2+1). Базисы 6-31G и 6-311G отличаются более подробным описанием как остовных, так и валентных орбиталей. Иногда, чтобы сделать базис более гибким и точнее передать распределение электронной плотности к нему добавляют так называемые поляризационные функции (например, *d*-орбитали для атома Mg). Таким базисом является 6-311G*.

Результаты и обсуждение

В работе исследовались кластеры магния Mg_n разной конфигурации с n = 3, 4 и 5. В Таблице 1 приведены оптимизированные межатомные расстояния и полная энергия для кластеров разной конфигурации, рассчитанные в базисе 6-311G*, который дает наименьшее значение энергии для всех кластеров.

Для n = 3 возможны 2 конфигурации – атомы выстроены в цепь (как в случае щелочноземельных металлов, таких как Na) или образуют треугольник. Расчеты показали, что более стабильна вторая конфигурация с симметрией C_3 (D_{3h}).

Для n = 4 наиболее стабильным является кластер с симметрией $S_4(D_{2d})$. Два параметра, задающих этот кластер близки между собой, а также близки к значению из статьи [2] (3.177 Å), где этот кластер имеет форму тетраэдра с симметрией T_d.

Для n = 5 возможно 6 вариантов симметричных кластеров. Наиболее стабильным, иными словами обладающим наименьшей энергией, является кластер с симметрией D_{3h}. Полученная симметрия кластера и межатомные расстояния совпадают с данными, приведенными в работе [2] (D_{3h}; d_1 = 3.446 Å; d_2 = 3.095 Å).

*Таблица 1. Оптимизированные межатомные расстояния d (Mg-Mg) и полная энергия для кластеров Mg_n разной симметрии, рассчитанные в базисе 6-311G**

n	Тип симметрии [a]	d (Mg-Mg) Å	E_{tot} (Ry)
3	C_2(D*H)	3.797928	-600.2807980
	C_3 (D_{3h})	3.471825	-600.2840009
4	C_2(D*H)	3.753693 3.663399	-800.3750418
	C_3(D_{3h})	3.170504 3.171212	-800.3937715
	C_4(D_{4h})	3.919179	-800.3086989
	S_4(D_{2d})	3.170504 3.171212	-800.3937715
5	C_2(D*H)	3.721744 3.626426	-1000.4693937
	C_3(D_{3h})	3.442713 3.090445	-1000.4907504
	C_4(D_{4h})	3.453024	-1000.4723002
	C_4(C_{2v})	3.388346 3.388344 3.636783	-1000.4787951
	C_5(C_{2v})	3.348465	-1000.4751140
	S_4(D_{2d})	5.595943 5.596786	-1000.4722572

[a] Тип симметрии указан в обозначениях по Шенфлисту, в скобках приведен тип симметрии, который определил пакет программ Gaussian98.

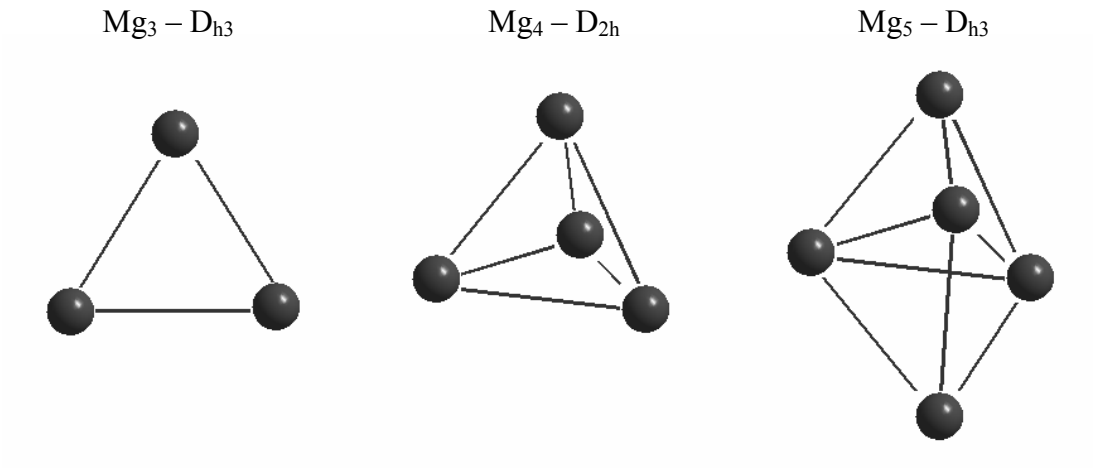


Рис. 1. Кластеры магния Mg_n (n = 3, 4, 5) оптимальной конфигурации

На рис. 1 приведены кластеры Mg_n с n = 3, 4, 5, соответствующие наиболее стабильным конфигурациям атомов.

Как уже указывалось выше, для всех кластеров была исследована зависимость межатомных расстояний и полной энергии кластера от набора базисных функций. В табл. 2 приведены результаты расчета для кластера Mg_5 с симметрией D_{h3}. Как показывают расчеты, чем сложнее базис, т.е. чем более тщательно описываются валентные орбитали, тем ниже полная энергия кластера.

Таблица 2. Зависимость межатомных расстояний d (Mg-Mg) и полной энергии кластера Mg_5 с симметрией D_{h3} от выбора базисных функций

Базис	*d* (Mg-Mg) Å	E_{tot} (Ry)
3-21G	5.343771 5.345322	-994.6755975
6-31G	5.705637 5.705574	-1000.3939274
6-311G	5.728158 5.728035	-1000.4695047
6-311G*	5.595943 5.596786	-1000.4722572

Из табл. 2 видно, что наиболее сказывается на величинах рассчитываемых параметров переход от базиса 3-21G к 6-31G, т.е. качество описания остовных орбиталей оказывается весьма существенным для расчета кластеров магния. Переход от базиса 6-31G к 6-311G, заключающийся в улучшении качества описания валентных орбиталей приводит к дальнейшему небольшому увеличению межатомных расстояний и слегка понижает полную энергию кластера. Интересным оказывается влияние поляризующих *d*-функций: несмотря на то, что полная энергия меняется незначительно, длины связей заметно сокращаются.

Заключение

Выполненные расчеты показали возможность использования данного метода для моделирования геометрии кластеров магния. В дальнейшем планируется провести расчеты кластеров магния большего размера и исследовать влияние атомов переходных металлов, таких как Ti, V, Nb, на геометрию кластеров магния.

Литература

1. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая Механика том 3, «Наука» 1989 г., § 93 Точечные группы, стр. 425;
2. A. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov and W. Greiner “Evolution of the ionic structure of Mg clusters with increase in cluster size”. Phys. Rev. A **67** (2003) 063203-1063215.

ЯМР композиционных твердых электролитов на основе перхлората лития

Слободюк А.Б.[1], Кавун В.Я.[1], Улихин А.С.[2,3], Уваров Н.Ф.[3]

[1]690022, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, проспект Столетия Владивостока, 159
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск
[3]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Введение

Поверхностный слой вещества характеризуется повышенной концентрацией дефектов. Образование слоя соли на поверхности наночастиц инертного материала способствует появлению существенного объема дефектной фазы, что может быть использовано для создания композитных твердых электролитов. Нами проведено исследование твердых электролитов на основе перхлората лития и нанокристаллических γ-Al_2O_3, γ-$LiAlO_2$ методами импедансной спектроскопии, ЯМР широких линий на ядрах ^7Li, ^1H.

Приготовление образцов

Безводный перхлорат лития был получен из тригидрата перхлората лития прогреванием до 300°C. Нанокристаллический γ-Al_2O_3 (удельная поверхность 200 м^2/г) был произведен в Институте катализа СО РАН, γ-$LiAlO_2$ (63 м^2/г) - в ИХТТМ СО РАН. Для получения композитов предварительно дегидратированные компоненты были смешаны в агатовой ступке, прогреты при 300 ^{o}C в течение 30 мин и охлаждены до комнатной температуры.

Эксперимент

Спектры ЯМР регистрировались на спектрометре Bruker Avance AV-300 с частотой протонного резонанса 300 МГц. Во всех экспериментах использовалась простая одноимпульсная последовательность. За начало отсчета принимались сигналы разбавленных водных растворов LiCl и $AlCl_3$.

Результаты и обсуждение

Исходный $LiClO_4$ имеет неизменный в диапазоне 220 – 350К спектр ЯМР ^7Li, представляющий собой центральную линию, соответствующую переходу $I^z = \pm½$ и два симметрично расположенных сателлита слабой интенсивности. В композитах имеет место температурная зависимость полуширины центральной компоненты: ширина начинает уменьшаться от 150К и значения, близкого к соответствующему значению в $LiClO_4$ (3.1 кГц), при 420К прекращения изменений не достигнуто. Спектры ЯМР ^7Li в композитах состоят из двух компонент, широкой, с полушириной около 3 кГц и узкой, ширина и интенсивность которой зависят от температуры.

Форма центральной компоненты спектров ^7Li не позволяет разделить ее на составляющие, соответствующие объемной и поверхностной фазам при помощи стандартных программ. Однако, это может быть достигнуто при помощи процедуры, включающей вычитание из зарегистрированного высокотемпературного спектра другого спектра, снятого при температуре 150К. Масштабный множитель при вычитании выбирается таким, чтобы получить ровную базовую линию. Затем определяются относительные площади широкой и узкой компонент, ширина последней. Результаты представлены на рис. 1.

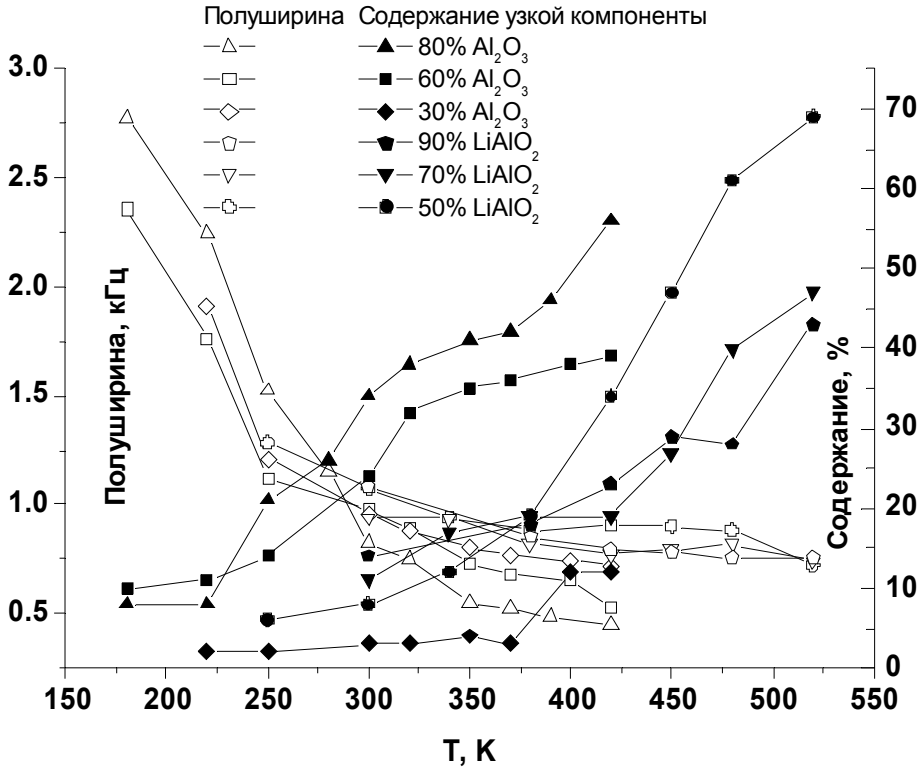


Рис. 1. Процентное содержание фазы с высокой ионной подвижностью и ширина на половине высоты соответствующей компоненты спектра

Температурная зависимость спектров ^{7}Li подтверждает роль иона лития как переносчика заряда в этих веществах. Наименьшая общая ширина линии достигнута в составе с 60% Al_2O_3.

Количественно энергия активации подвижности ионов лития может быть оценена из температурной зависимости второго момента спектральной линии $\langle\omega^2\rangle$ при помощи соотношения Кубо – Томиты

$$\frac{\langle\omega^2\rangle-\langle\omega_m^2\rangle}{\langle\omega_r^2\rangle-\langle\omega_m^2\rangle}=\frac{4\cdot\ln 2}{\pi}arctg\left[\frac{\pi}{8\cdot\ln 2}\cdot\frac{\sqrt{\langle\omega^2\rangle}}{\nu_c}\right],$$

где $\langle\omega_m^2\rangle$ и $\langle\omega_r^2\rangle$ - предельные минимальное и максимальное, соответственно, значения второго момента, ν_c - корреляционная частота, которая должна удовлетворять уравнению Аррениуса

$$\nu_c=\nu_0\exp-\frac{E_a^{NMR}}{kT}.$$

Полученные температурные зависимости выделенных узких компонент хорошо описываются приведенными уравнениями, однако, энергия активации, требуемая для согласования теории с экспериментом слишком мала: 0.1 – 0.12 эВ. На низкую энергию активации указывает также низкая температура начала сужения спектральной линии. Энергия активации, оцененная из температурных зависимостей электропроводности композитов, составила 0.75 эВ.

Электропроводность композитов значительно выше электропроводности чистого $LiClO_4$ ($\approx 10^{-5}$ См/см при 200 ^{O}C) и составила около 10^{-2} См/см при 200 ^{O}C для композита, содержащего 50% Al_2O_3, состава с наилучшей электропроводностью [1].

В отдельной серии экспериментов было исследовано влияние атмосферной влажности на исследуемые вещества и получаемые спектры, остаточное содержание протонов в оксиде алюминия.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 05-03-33298), Интеграционных проектов СО РАН №11

Литература

1. A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, Yu.G. Mateushina, L.I. Brezhneva, A.A. Matvienko, Solid State Ionics 177 (2006) 2787 - 2790.

Метод парамагнитного индикатора: перспективы исследования магнитных дисперсий

Сорокина О.Н., Бычкова А.В., Коварский А.Л.

119334, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, ул. Косыгина, 4

Введение

Использование молекулярных парамагнетиков в качестве датчиков информации открывает перспективы изучения систем на основе магнитных частиц [1-3], является эффективным методом исследования взаимодействий низкомолекулярных органических соединений с магнитными объектами. Метод основан на анализе поведения ЭПР спектра парамагнитного индикатора в присутствии магнитных частиц [3]. В работе [3] было показано, что два параметра спектра парамагнетика оказываются чувствительными к магнитным частицам, а именно положение спектра и ширина линии.

Образцы

В работе проводилось исследование влияния наночастиц магнетита на спектры ЭПР парамгнитного индикатора – стабильного нитроксильного радикала ТЕМПОЛ (2,2,6,6тетраметил-4-гидроксипиперридин-1-оксил). Размер частиц магнетита составлял 17 нм, а намагниченность насыщения магнетита принимали равной 480 Гс. Концентрация частиц в исходном гидрозоле составляла 1 об.%, концентрация радикала составляла 17 мМ.

Результаты и обсуждение

На рис. 1. представлены спектры ЭПР парамагнитного сенсора в присутствии магнитных наночастиц.

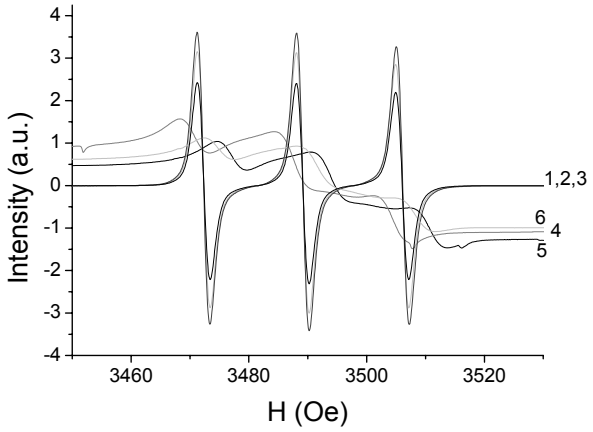


Рис. 1. ЭПР спектры парамагнитного датчика в буферном растворе без наночастиц при параллельной (1) перпендикулярной (2) ориентации плоской кюветы и в капилляре (3) и в магнитной жидкости при параллельной (3) перпендикулярной (4) ориентации плоской кюветы и в капилляре (6)

Было показано, что положение линии зависит не только от концентрации частиц и их магнитных свойств, но и от формы и ориентации ампулы в которой была помещена магнитная жидкость. Подобное поведение объясняется действием размагничивающих полей, возникающих в образце под действием внешнего поля. Величина и направление этих полей сильно зависят от формы и ориентации образца.

Уширение линии связано с сильным диполь-дипольным взаимодействием неспаренного электронного спина радикала с магнитным моментом наночастицы. Частицы создают локальные поля, флуктуации которых приводят к уменьшению времени релаксации и, следовательно, уширению линии. Это свойство частиц послужило причиной их широкого использования в качестве контрастных агентов в ЯМР томографии. Теоретические подходы, применяемые для описания релаксации протонов в присутствии магнитных частиц, достаточно хорошо развиты. В работе Роха и Мюллера [4] авторами было предложено уравнение, описывающее релаксацию протонов в присутствии наночастиц:

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{32\pi}{135}\right)\gamma_e^4\hbar^2\left(\frac{n_\mu}{RD}\right)\times$$
$$\times\left\{\left[\left(\frac{3}{2}\right)J^F(\omega_R,\tau_D,\tau_N)+2J^F(0,\tau_D,\tau_N)\right]\Delta S_z^2+\left[\left(\frac{3}{2}\right)J^A(\sqrt{2\omega_R\tau_D})+2J^A(0)\right]\langle S_z\rangle^2\right\} \quad (1)$$

Это уравнение было взято для описания процессов релаксации электронного спина радикала. Релаксация в данном уравнении определяется двумя механизмами – флуктуацией самого магнитного момента частицы J^F ($\omega\tau$) и диффузией радикалов между наночастицами J^A ($\omega\tau$). В работе [5] было показано, что в исследуемой системе превалирующим механизмом релаксации является второй механизм – диффузия радикалов. В результате уравнение (1) можно упростить следующим образом:

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{32\pi}{135}\right)\gamma_e^4\hbar^2\left(\frac{n_\mu}{RD}\right)\times 2\langle S_z\rangle^2 \quad (2)$$

Используя это уравнение (2), были рассчитаны время релаксации электронного спина. Это время оказалось равным 10^{-12} с и значительно превосходило экспериментальное время релаксации 10^{-7} с. Следовательно, уравнение Р-М не может быть применено для описания релаксации электрона в присутствии магнитных частиц. Уравнение Р-М было получено в рамках внешнесферной протонной релаксации в котором использовалось приближение быстрой диффузии, т.е. для случаев когда $t_{diff} << T_{rel}$. Это условие хорошо выполняется для протонов, время диффузии которых ~10^{-5}с, а время релаксации ~10^{-3} с. Для описания релаксации электронов пренебрегать временем диффузии нельзя, т.к. t_{diff} ~ 10^{-4} с, а вот время релаксации составляет 10^{-7} с, т.е. $t_{diff} >> T_{rel}$. Таким образом, требуется создание новых теоретических подходов, позволяющих адекватно описывать релаксационные процессы электронных спинов в присутствии магнитных частиц.

Литература

1. P.C. Morais, A.Alonso, O.Silva, N. Buske /EMR of nitroxide-doped magnetic fluids/ JMMM, 252 (2002) 53
2. G.J. da Silva, P. de Morais, F. A. Tourinho Electron Paramagnetic Resonance of Doped Magnetic Fluids: A New Approach To Probe the Particle Size Polydispersity J. Phys. Chem. 1996, 100, 14269-14271
3. A.L. Kovarski, O.N. Sorokina. Study of local magnetic fields and magnetic ordering in fluid and solid matrices containing magnetite nanoparticles using TEMPOL stable radical. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 311 (2007) 155
4. A.Roch, R. Muller Theory of Proton Relaxation induced by Supeparamagnetic particles. J. Phys. Chem, **110**, N 11 (1999) pp.5403-5411.
5. O.N Sorokina, A.V. Bychkova, A.L. Kovarski Magnetic Nanoparticles Influence on the Radical ESR Spectra. XI International Scientific School “Actual Problems of Magnetic Resonance and Application” Kazan (2007) p.197.

Моделирование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов в сплавах Ti-V

Харченко К.А.

198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 3

Введение

Водород – один из наиболее перспективных источников экологически чистой энергии. Одной из актуальных проблем водородной энергетики является поиск материалов для хранения водорода. В качестве таких материалов могут выступать гидриды металлов, таких как магний, и сплавов на основе титана и ванадия. Несмотря на большое число статей в области исследования этих материалов в прикладных целях, фундаментальные аспекты, такие как микроструктура гидридов, механизмы диффузии водорода в них, влияние состава гидрида на исследуемые характеристики, к настоящему времени исследованы не в достаточной мере.

Единственным прямым методом исследования водорода и его подвижности является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Анализируя спектры ЯМР ^{1}H можно извлечь информацию о локальном окружении водорода, типе взаимодействий между атомами, скорости диффузии и т.д.

В данной работе выполнено моделирование температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации ядер протонов в неупорядоченных сплавах Ti-V. За основу были взяты экспериментальные данные и модель диффузии водорода, предложенная в работе [1]. Для получения результата была написана программа в пакете MATLAB, с помощью которой были проведены расчеты зависимости времени релаксации от обратной температуры для сплавов Ti-V с разной концентрацией составляющих и при различной концентрации водорода, после чего было проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными и данными моделирования, выполненного в работе [1].

Модель

В модели сделаны следующие предположения:

- в рассматриваемом диапазоне температур основным механизмом релаксации являются флуктуация диполь-дипольных взаимодействий из–за движения водорода в сплавах Ti-V;
- вклад от электронов проводимости является существенным;
- энергия активации для водорода зависит от окружающих его атомов металла (так как глубина потенциальной ямы для водорода, окруженного титаном больше чем для водорода, окруженного ванадием, см. рис. 1);
- водород находится в тетраэдрических интерстициях объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки, которые определяются четырьмя ближайшими соседними атомами металлов;
- атомы ванадия и титана в сплаве располагаются случайным образом;
- расстояния между атомами водорода больше чем 0.21 нм, то есть у атомов водорода отсутствуют первые, вторые и третьи ближайшие соседи. Водород перепрыгивает в состояния третьих ближайших позиций, которые не заняты другими атомами водорода. Вероятность прыжков на большие расстояния мала, поэтому ими можно пренебречь.

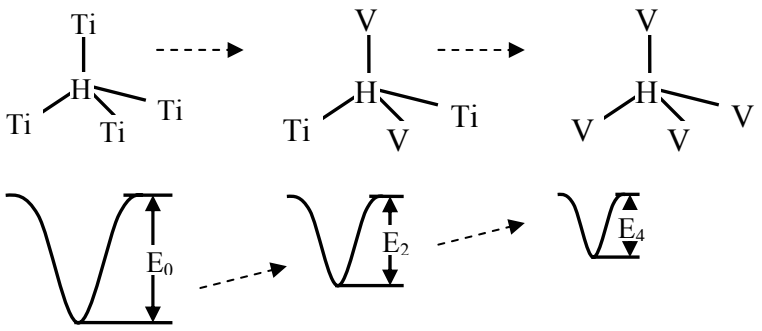


Рис. 1. Ближайшее окружение водорода и соответствующая ему потенциальная яма для $H(Ti_4V_0)$, $H(Ti_2V_2)$ и $H(Ti_0V_4)$, соответственно

Основные формулы

Время релаксации T_1 имеет три составляющих: $T_{1(VH)}^{-1}$ - вклад от диполь-дипольного взаимодействия водорода ^1H с ванадием ^{51}V; $T_{1(HH)}^{-1}$ - вклад от диполь-дипольного взаимодействия водорода ^1H с водородом ^1H; T_{1e}^{-1} - вклад от взаимодействия с электронами проводимости. T_{1e}^{-1} удовлетворяет соотношению Корринга: $T_{1e}{\cdot}T=K(Const)$. Предполагаем, что постоянная Корринга для системы Ti_{1-y}-V_y-H_x есть среднее взвешенное значение постоянных Корринга для систем TiH_x и VH_x. Вклады от диполь – дипольных взаимодействий с ^{47}Ti и ^{49}Ti очень малы, так как у этих изотопов маленькие гиромагнитные отношения и малая естественная распространенность. Так как все три механизма релаксации независимы, то обратное время релаксации T_1 мы можем представить как сумму всех трех вкладов [2]:

$$T_1^{-1}=T_{1(VH)}^{-1}+T_{1(HH)}^{-1}+T_{1e}^{-1}. \quad (1)$$

Для нашей модели вклады $T_{1(VH)}^{-1}$ и $T_{1(VH)}^{-1}$ находятся из следующих уравнений:

$$T_{1(VH)}^{-1}=(2/15)\gamma_V^2\,\gamma_H^2\hbar^2S(S+1)F_{VH}C_V\{J(2t,\,\omega_H-\omega_V)+3J(2t,\,\omega_H)+6J(2t,\,\omega_{H+}\omega_V)\}, \quad (2)$$

$$T_{1(HH)}^{-1}=(2/5)\,\gamma_H^4\hbar^2I(I+1)F_{HH}C_H\{J(t,\,\omega_H)+4J(t,2\,\omega_H)\}, \quad (3)$$

где γ_V и γ_H - гиромагнитные отношения, ω_V и ω_H - частоты Зеемана, S и I - ядерные магнитные квантовые числа (спин) для ^{51}V и ^1H соответственно, $\hbar$ - постоянная Планка. C_V и C_H - концентрации ванадия и водорода, они соответственно равны $C_V=y/6$ и $C_H=x/6$ $\{Ti_{1-y}$-V_y-$H_x\}$. Число 6 представляет отношение числа тетраэдрических интерстиций к полному числу атомов металла в элементарной ячейке ОЦК решетки. $J(t,\,\omega)$ спектральная плотность для водорода и ванадия. F_{VH} и F_{HH} - функции межатомных расстояний и углов, которые определяются только геометрией структуры кристалла.

Чтобы рассчитать $T_{1(VH)}^{-1}$ и $T_{1(HH)}^{-1}$ необходимо знать следующие параметры системы: префактор (время корреляции при бесконечно большой температуре) t_0, энергии активации для $H(Ti_4V_0)$ и $H(Ti_0V_4)$ - E_{Ti} и E_V соответственно. Так же в расчетах используется постоянная решетки a_0 и постоянная Корринга K. Все параметры приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Сведения о системах Ti_{1-y}-V_y-H_x

Гидрид	a_0 (нм)	t_0 (10^{-11}с)	E_{Ti} (кДж/моль)	E_V (кДж/моль)	K (с·K)
$Ti_{0.2}V_{0.8}H_{0.83}$	0,3208	1,5±0,5	16,0±1,0	9,5±1,0	93
$Ti_{0.4}V_{0.6}H_{0.91}$	0,3263				83
$Ti_{0.6}V_{0.4}H_{0.91}$	0,3300				74

Результаты

- Пользуясь описанной выше моделью и формулами (1) – (3) написана программа для расчета температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации протонов в бинарных сплавах.

- Проведены расчеты температурных зависимостей T_1 ^1H в $Ti_{1-x}V_xH_y$ для разных значений концентраций металлов и водорода с использованием параметров E_{Ti}, E_V и t_0, предложенных в [1], результаты представлены на Рис. 2, 3.
- Также был проведен ряд собственных исследований по подбору оптимальных параметров задачи. Для сплава $Ti_{0.6}V_{0.4}H_{0.91}$ получены следующие оптимальные параметры системы: E_{Ti}=15кДж/моль, E_V=9,5кДж/моль и $t_0=1{,}2\cdot10^{-11}$с. А для сплава $Ti_{0.2}V_{0.8}H_{0.83}$: E_{Ti}=15кДж/моль, E_V=8,5кДж/моль и $t_0=2{,}5\cdot10^{-11}$с. Для системы $Ti_{0.4}V_{0.6}H_{0.91}$ параметры, приведенные в статье [1], оказались оптимальными.

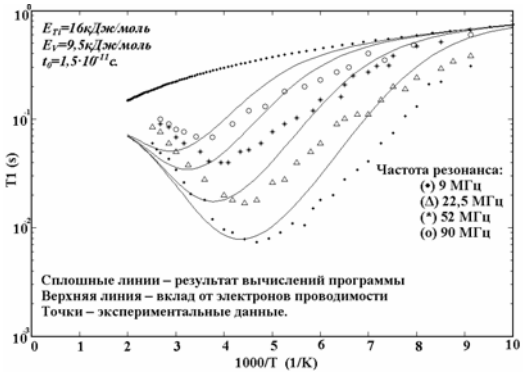


Рис. 2. Температурная и частотная зависимость времени спин–решеточной релаксации ^1H в сплаве $Ti_{0.6}V_{0.4}H_{0.91}$

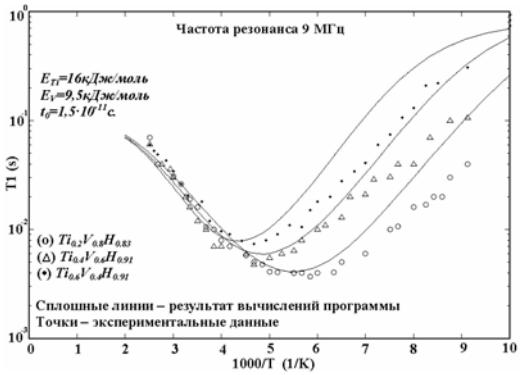


Рис. 3. Температурные зависимости времени спин–решеточной релаксации ^1H в сплавах $Ti_{0.2}V_{0.8}H_{0.83}$, $Ti_{0.4}V_{0.6}H_{0.91}$ и $Ti_{0.6}V_{0.4}H_{0.91}$

Выводы

- Из температурной и частотной зависимости времени спин-решеточной релаксации мы видим, что при повышении резонансной частоты минимальное значение времени релаксации T_1 растет, и минимум достигается при больших температурах. Также с повышением резонансной частоты ухудшается согласование результатов расчетов и экспериментальных данных.
- Из температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации при разных концентрациях металлов в сплаве мы видим, что при повышении концентрации Ti в сплаве минимальное значение времени релаксации T_1 растет, и минимум достигается при больших температурах.
- Из выполненных исследований стало ясно, что данная модель не вполне адекватно описывает механизмы диффузии водорода в исследуемых системах, поскольку для каждой концентрации и для каждой резонансной частоты необходимо подбирать свои параметры модели (энергии активации E_{Ti} и E_V, а также префактор t_0).

В будущем планируется улучшить предложенную модель и провести аналогичные исследования тройных сплавов *Ti-V-Cr-H*.

Литература

1. Hydrogen motion and local structure of metals in β-Ti_{1-y}-V_y-H_x as studied ^1H NMR. Takahiro Ueda, Shigenobu Hayaski, Kikuko Hayamizu. Physical Review B Vol. 48, num. 9. 1 sep 1993.
2. «Ядерная магнитная релаксация». В.И. Чижик. Изд-во С.-Петерб. Ун-та. 3-е издание 2004г.

Исследование подвижности водорода в сплавах Ti-V-Cr методом ^{1}H ЯМР

Харьков Б.Б.

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

Введение

В связи с перспективами водородной энергетики в последние годы большое внимание уделяется изучению взаимодействия водорода с различными материалами. В качестве основы систем для хранения водорода все чаще рассматриваются гидриды легких металлов, или сплавы, например Ti-V-Cr.

Одной из основных характеристик исследуемого соединения является его водородоемкость. ЯМР является уникальным методом исследования водородо-содержащих материалов, поскольку дает представление не только о количестве адсорбированного водорода, но также позволяет установить структурные особенности гидрида и характер подвижности водорода.

Целью данной работы является изучение изменения подвижности водорода при добавлении в образец катализаторов.

Метод исследования

Исследования проводились на ЯМР спектрометре широких линий РЯ-2301. Спектры ядер ^{1}H, записанные при комнатной температуре, обрабатывались в пакете MATLAB с целью разделения линий поглощения на компоненты, соответствующие различным состояниям водорода в образцах. По интегральным интенсивностям соответствующих компонент можно судить о количестве водорода, находящемся в том или ином состояний.

Результаты и обсуждение

В ходе работы были исследованы образцы гидридов сплавов Ti-V-Cr с различной массовой долей элементов, образцы с добавлением катализаторов Zr_7Ni_{10} и Hf_7Ni_{10}, а также сами катализаторы.

Результаты эксперимента показывают, что линии поглощения образцов $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$, $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$ + 4ат.% Zr_7Ni_{10}, $Ti_1V_{0.8}Cr_{1.2}H_x$ + 4ат.% Hf_7Ni_{10}, $Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_x$ и $Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_x$ + 4ат.% Zr_7Ni_{10} состоят из двух компонент, узкой и интенсивной, и широкой и значительно меньшей по амплитуде. Это объясняется различной подвижностью водорода в образце. Широкая линия соответствует сигналу от ядер водорода, находящихся в кристаллической решетке, и связанных с ней.

Уширение линии обуславливается диполь-дипольным взаимодействием ядер водорода между собой, и с ядрами элементов, образующих кристаллическую решетку. В свою очередь узкая компонента линии появляется при поглощении на ядрах водорода, относительно свободно перемещающихся в исследуемом образце. Вследствие подвижности этих ядер усредняется большая часть диполь-дипольных взаимодействий и линия сужается.

Для образцов $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{1.4}H_x$ + 4ат.% Zr_7Ni_{10}, $Ti_{0.25}V_{2.5}Cr_{0.25}H_x$, $Zr_7Ni_{10}H_x$, и $Hf_7Ni_{10}H_x$ двухкомпонентности выявлено не было.

При обработке результатов экспериментальные линии были аппроксимированы одной или суммой двух линий гауссовой формы. При этом были учтены такие факторы, как величина постоянной синхронного детектора и недостаточно малая амплитуда модуляции при записи спектра.

На рис. 1 (*а-г*) приведены спектры ЯМР ^{1}H, записанные в образцах $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$, $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$+HfNi, $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$+ZrNi, $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{1.4}H_x$+ZrNi. Изменение отношений интегральных интенсивностей компонент линий с добавлением катализатора или с изменением состава сплава говорит о перераспределении водорода между состояниями.

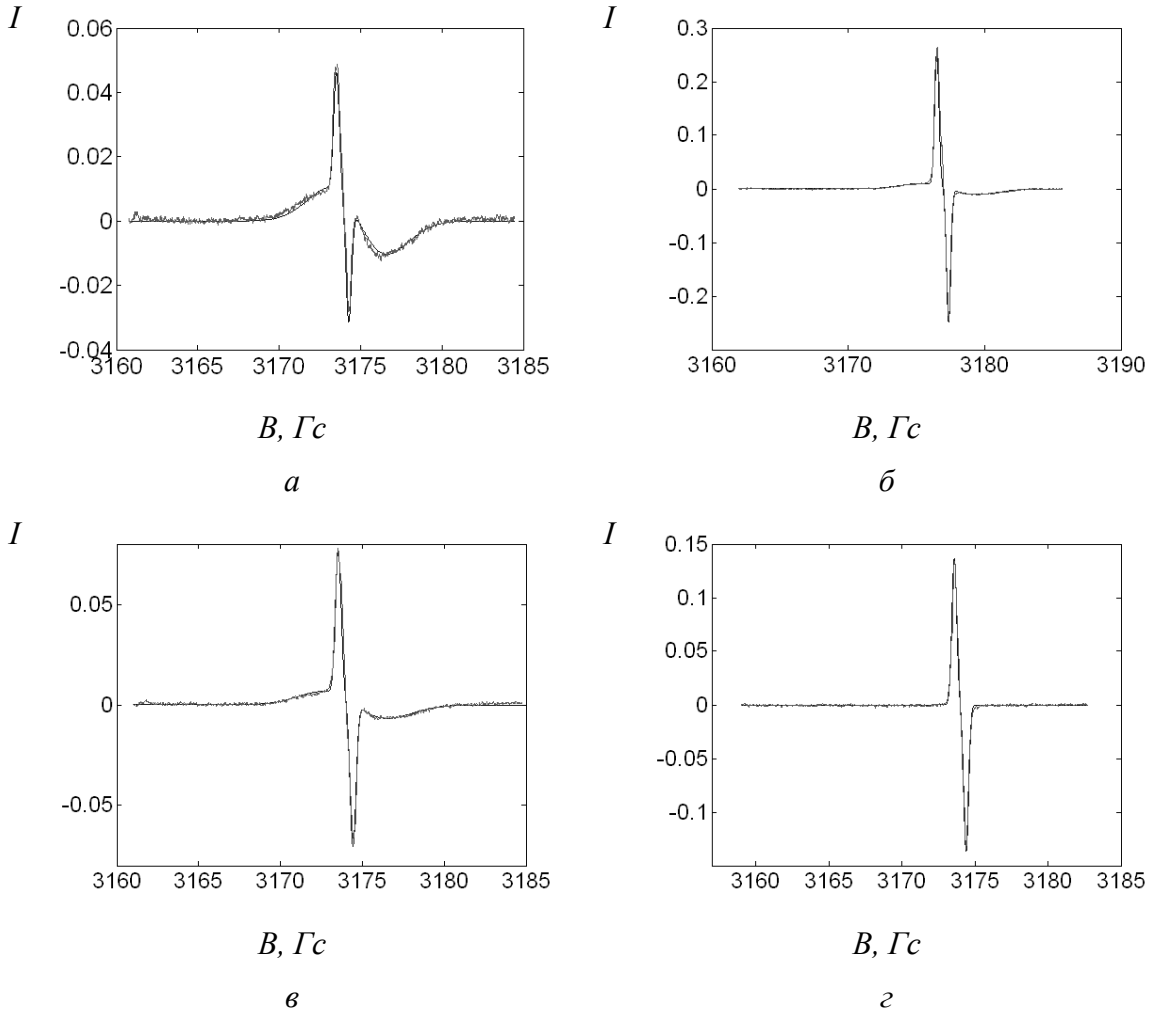


Рис. 1. Спектры ЯМР образцов $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$ (а), $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$+HfNi (б), $TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$+ZrNi (в), $Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{1.4}H_x$+ZrNi (г)

Таблица 1. Интегральные интенсивности широкой (I_1) и узкой (I_2) компонент линий поглощения в относительных единицах и их отношение (I_1/I_2)

Образцы	I_1	I_2	I_1/I_2
$TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$	37,8	3,1	12,2
$TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$+ZrNi	34,8	17	2
$TiV_{0.8}Cr_{1.2}H_x$+HfNi	22,8	6	3,73
$Ti_{0.33}V_{0.27}Cr_{1.4}H_x$+ZrNi	-	7,2	
$Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_x$	38,5	6,4	6,1
$Ti_{0.5}V_{1.9}Cr_{0.6}H_x$+ZrNi	16,3	8,8	1,8
$Ti_{0.25}V_{2.5}Cr_{0.25}H_x$	-	46,4	
$Zr_7Ni_{10}H_x$	-	6,2	
$Hf_7Ni_{10}H_x$	-	2,1	

Интегральные интенсивности компонент линий поглощения, определенные для всех исследованных образцов, а также отношение интенсивностей, приведены в Таблице 1. Видно, что при добавлении в образец катализатора вклад узкой компоненты в суммарную интегральную интенсивность резонансной линии возрастает, что свидетельствует о возрастающей подвижности водорода.

Выводы

В результате проведенных ЯМР исследований было показано, что подвижность водорода в Ti-V-Cr существенно зависит от состава сплава. Также было выявлено, что добавление 4ат.% Zr_7Ni_{10} или Hf_7Ni_{10} к сплавам Ti-V-Cr приводит к существенному увеличению подвижности водорода.

Литература

1. Шеляпина М.Г., Касперович В.С., Скрябина Н.Е., D. Fruchart Неэмпирические расчеты стабильности неупорядоченных твердых растворов Ti-V-Cr и их гидридов - ФТТ, 2007, **49**, вып.3, 385-388.
2. S. Miraglia, D. Fruchart, N.Skryabina, M. Shelyapina, Hydrogen-induced structural transformation in $TiV_{0.8}Cr_{1.2}$ studied by in situ neutron diffraction - J. All. Comp. 2007, **442**, 49-54.

Парамагнитный мониторинг электрохимических превращений некоторых свободных радикалов и комплексов никеля

Холин К.В.[1], Валитов М.И.[1], Кадиров М.К.[2], Будникова Ю.Г.[2]

[1]420008, Казанский государственный университет, Казань, ул. Кремлевская, 18
[2]420088, Институт органической и физической химии КНЦ РАН, Казань, ул. Арбузова, 8

Введение

Комбинирование электрохимических приемов с методами спектроскопии ЭПР позволяет получить дополнительную информацию об электродных процессах, электронном строении, геометрии и реакционной способности деполяризаторов. Спектр ЭПР парамагнитного субстрата в ряде случаев позволяет определить область локализации неспаренного электрона и геометрию расположения магнитных ядер.

Метод

В настоящее время в ИОФХ развивается новый метод - детектируемая электронным парамагнитным резонансом вольтамперометрия (ДЭПР ВА). Этот метод объединяет два классических метода – ВА и ЭПР, причем объединяющими звеньями являются оригинальная трехэлектродная ячейка электролиза-ЭПР (Эл-ЭПР) для исследования парамагнитных частиц и компьютер с интерфейсом, подсоединенным к спектрометру ЭПР и электрохимической установке, состоящей из программатора с потенциостатом. Метод позволяет одновременно регистрировать обычные ВА кривые и кривые, когда наряду с зависимостью интенсивности сигнала ЭПР s(E) от потенциала, фиксируется и ее первая производная s'(E). Ток является первой производной заряда, прошедшего через ячейку, а уровень сигнала ЭПР пропорционален самому заряду, связанному с исследуемым деполяризатором.

Результаты и обсуждение

Здесь приводятся результаты исследования с помощью метода ДЭПР ВА некоторых свободных радикалов и комплексов никеля.

На рис. 3 показаны ЦВА i(E), интенсивность сигнал ЭПР s(E) и ДЭПР ЦВА s'(E) 10-метилфенотиазина.

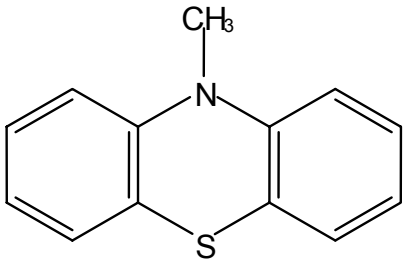


Рис. 1. 10-метилфенотиазин

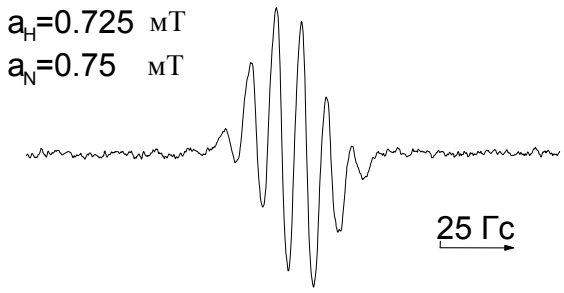


Рис. 2. ЭПР-спектр 10-метилфенотиазина

Кривая ДЭПР ЦВА, в основном, соответствует ЦВА, хотя и не повторяет ее форму в деталях. Наблюдается запаздывание по времени анодного и катодного пиков ДЭПР ЦВА по отношению к соответствующим пикам ЦВА. На рис.3 это запаздывание устранено. Несоответствие формы кривых и их сдвиг по времени друг относительно друга будут являться предметом дальнейшего исследования и могут дать информацию

об адсорбционных, диффузионных закономерностях, строению двойного электрического слоя и т.д.

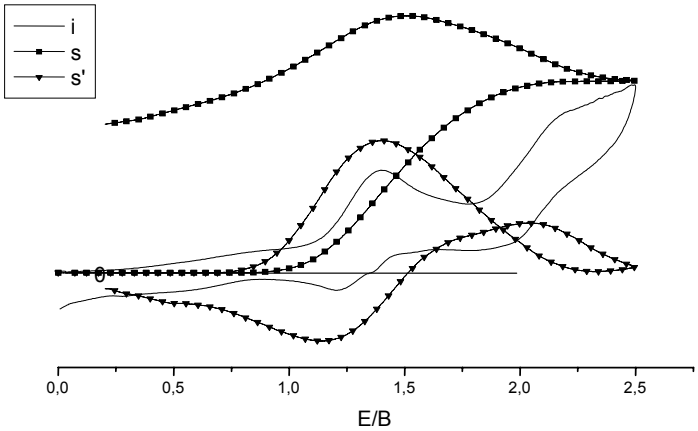


Рис. 3. ЦВА i(E), интенсивность сигнала ЭПР s(E) и ДЭПР ЦВА s'(E) 10-метилфенотиазина (n=5·10^{-3} м/л) в ацетонитриле на фоне 5·10^{-1} Et_4NBF_4; Скорость развертки потенциала E(t) 0,5 В/с; 293 К. Развертка потенциала от 0 до –2.5 В

При больших значениях рабочих потенциалов происходит гетерогенный перенос и второго электрона. Судя по ЦВА можно заключить, что первая волна окисления является обратимой, а вот обратимость второй не проявляется на вольтамперограмме в данных условиях эксперимента. Несколько иную картину представляет результат ДЭПР ЦВА. Первой волне окисления i(E) соответствует волна s'(E), фиксирующая образование катион-радикала. Сдвиг анодных пиков в этом случае составил 0,38 с. Вторая волна соответствует окислению катион-радикала и, соответственно, образованию дикатиона, что четко видно по характеру s'(E), она имеет анодный минимум и катодный максимум.

При электрохимическом окислении комплекса никеля (**I**) (рис.4) появляется спектр ЭПР (рис.5).

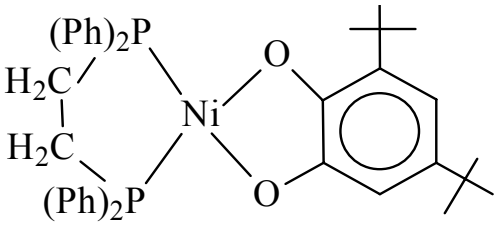


Рис. 4. Комплекс никеля

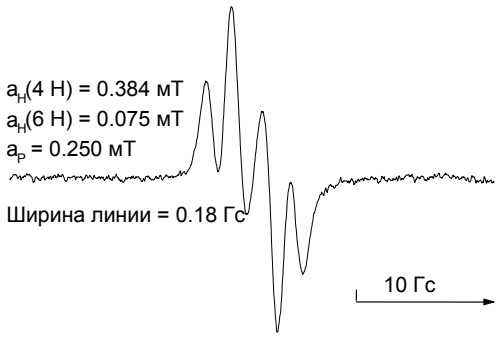


Рис. 5. ЭПР-спектр комплекса никеля

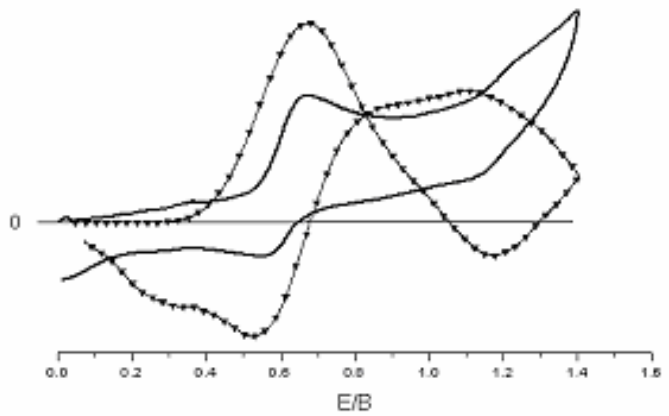


Рис. 6. ЦВА i(E) и ДЭПР ЦВА s'(E) комплекса **I** *(n=5·10^{-3} м/л) в ацетонитриле на фоне 3·10^{-1} Et_4NBF_4; Скорость развертки потенциала E(t) 0,5 В/с; 293 К. Развертка потенциала от 0 до 1.6 В*

На рис.6 показаны ЦВА i(E), и ДЭПР ЦВА s'(E) соединения. Судя по ЦВА можно заключить, что первая волна окисления является обратимой, а вот обратимость второй не проявляется на вольтамперограмме в данных условиях эксперимента. Первой волне (0,6В) окисления i(E) соответствует волна s'(E), фиксирующая образование катион-радикала:

$$I \xleftrightarrow{-e} I^{+} \qquad (1)$$

Вторая волна (1,3 В) соответствует окислению катион-радикала и, соответственно, образованию дикатиона,

$$I^{+} \xleftrightarrow{-e} I^{2+} \qquad (2)$$

что четко видно по характеру s'(E), которая идет вниз. Кривая ДЭПР ЦВА s'(E) дает ответ и на вопрос о том, чем обусловлена необратимость второй волны окисления. После достижения второй волны кривая s'(E) начинает идти вверх. Это свидетельствует о наличии процесса, приводящего к образованию катион-радикалов после достижения потенциалов образования дикатиона. Причем скорость образования катион-радикалов в результате этого третьего процесса выше скорости их расходования реакцией (2). Этим третьим процессом является реакция компропорционирования катион-радикалов с участием исходного соединения **I** и дикатиона $\mathbf{I^{2+}}$:

$$I + I^{2+} \leftrightarrow 2I^{+} \qquad (3)$$

Рост скорости образования катион-радикалов продолжается и после обращения потенциала. s'(E) начинает уменьшаться при потенциалах первой волны и достигает минимума на катодном пике.

Таким образом, метод ДЭПР ЦВА помог внести ясность и в процессы, связанные с гетерогенным переносом второго электрона.

Литература

1. Il'yasov A.V. Electrochemical generation of paramagnetic particles with simultaneous registration of the EPR signal and electrochemical parameters. New applications./ Il'yasov A.V. Kadirov M.K., Kargin Yu.M. // Bruker Report. 1987. N2. P.20.
2. Crayston, J.A. Conceptual and Synthetic Strategies for the Preparation of Organic Magnetes / J.A.Crayston, J.N.Devine, J.C.Walton // Tetrahedron. -2000. –V.56. -7829-7857.

Конформации тетрагидрофурана и тетрагидротиофена. Спектры ЯМР H^1 и C^{13} и *ab'initio* расчеты

Чертков А.В.[1], Покровский О.И.[1], Шестакова А.К.[2], Чертков В.А.[1]

[1]119992, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Воробьевы горы, д.1, корп. 3
[2]111123, Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, Шоссе Энтузиастов, д. 38

Введение

Интерес к тетрагидрофурану, тетрагидротиофену и другим насыщенным пятичленным гетероциклам определяется исключительной важностью этих соединений, как удобных модельных систем для множества важнейших биологических молекул, таких как сахара, нуклеиновые кислоты и т.д. Наличие в этих системах гибких пятичленных циклов делает, например, скелет ДНК исключительно мобильным, что по данным последних исследований необходимо для надежного и быстрого распознавания субстратов, а без этого невозможно функционирование живых организмов. В последнее время для изучения конформационного поведения столь подвижных систем плодотворно применяется спектроскопия ЯМР.

В данной работе был проведен расчет координаты реакционного пути и ППЭ для молекул тетрагидрофурана и тетрагидротиофена методом Хартри-Фока. Полученные молекулярные структуры были охарактеризованы параметрами складчатости: фазовым углом псевдовращения и амплитудой складчатости. Показано, что точкам минимальной энергии соответствуют конформации твист типа $^4T_5$ и $^5T_4$, для которых характерно наименьшее оттакивание протонов соседних CH_2 групп. С помощью программы Vibr3.0, являющейся собственной разработкой нашей лаборатории, методом DFT решена прямая колебательная задача. Показано, что исследуемые молекулы являются неклассическими. Полуширина функции распределения для псевдовращения в тетрагидрофуране составляет 75°, причиной чего, по-видимому, является малая вероятность нахождения молекулы в основном вращательном состоянии (14%). Проведен расчет констант спин-спинового взаимодействия как функции координаты псевдовращения. Последующий анализ заселенности колебательных уровней позволил провести расчет КССВ для температур близких к комнатной. Проведено сравнение полученных данных с литературными [1].

Теория метода

Основным методом для определения конформации и динамического поведения молекул служит спектроскопия ЯМР. Было предпринято несколько попыток проанализировать мультиплетную структуру спектра ЯМР тетрагидрофурана, однако к настоящему времени экспериментально удалось получить лишь четыре из множества возможных констант спин-спинового взаимодействия. Высокая симметрия этого соединения делает невозможным непосредственное наблюдение большинства констант спин-спинового взаимодействия. Экспериментальные мультиплеты имеют вид «вырожденно простых» и не несут необходимой информации. Перед проведением анализа столь сложных экспериментальных спектров необходимо иметь достаточно хорошее приближение для искомых параметров – констант спин-спинового взаимодействия (КССВ).

Реакционный путь в изученных системах включает последовательно чередующиеся 10 «конвертов» и 10 «твистов» (рис. 1). Зависимость потенциала является гладкой и имеет два минимума в конформациях $^3T_4$ и $^4T_3$, которые соответствуют 90 и 270° фазового угла псевдовращения, и два максимума в конформациях ^1E и E_1, которые со-

ответствуют 0 и 180° фазового угла псевдовращения. Зависимость потенциала является гладкой функцией и подтверждает данные конформационного анализа циклопентана о том, что между конформационным переходом «твист»-«конверт» фактически нет энергетического барьера. Процесс псевдовращения в изученных нами системах является непрерывным, как и в случае циклопентана. Величина барьеров составляет 0.6 ккал/моль для ТГФ и 3.2 ккал/моль для ТГТ.

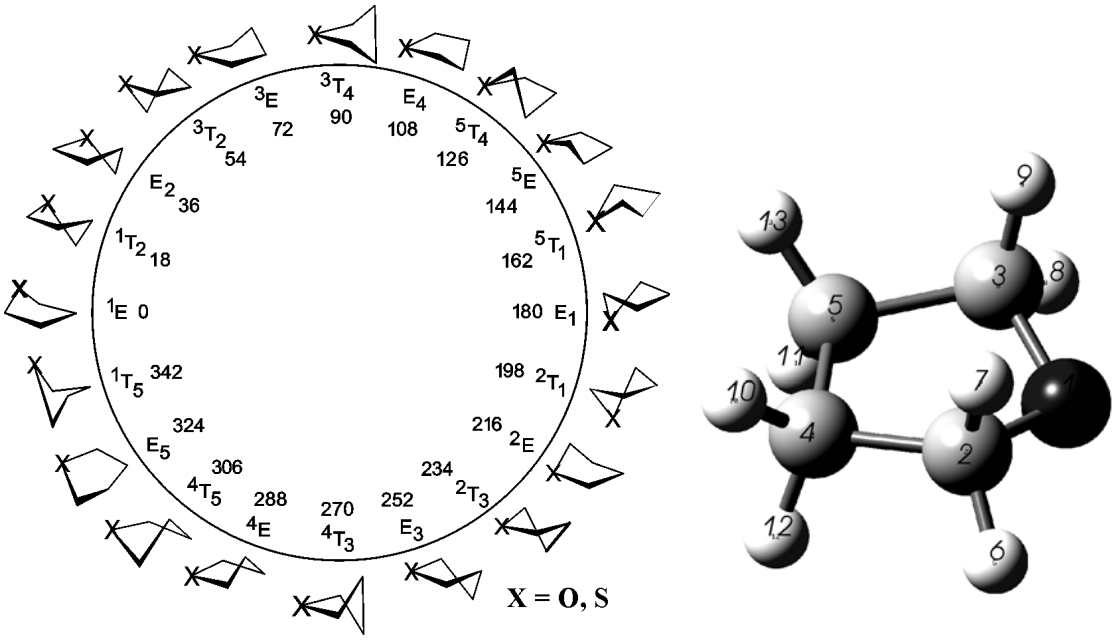


Рис. 1. Конформационное пространство ТГФ и ТГТ и нумерация атомов в молекулах

Следует отметить, что для ТГФ максимальному значению энергии соответствует минимальное значение складчатости, однако для тетрагидротиофена данная зависимость имеет обратный характер, т.е. минимальной энергии соответствует наименьшее значение складчатости. Мы полагаем, что этот эффект обуславливается различием строением скелета молекул ТГФ и ТГТ: формально молекулу ТГФ можно получить замещением группы CH_2 циклопентана на близкий по размеру атом кислорода. Такая замена лишь незначительно изменяет скелет молекулы, делая его чуть более плоским, в то время как аналогичная замена группы CH_2 на атом серы существенно меняет общее строение. В частности, валентный угол CXC изменяется от 108.5° в случае циклопентана до примерно 90° в случае ТГТ. Молекула становится заметно более складчатой, что и подтверждается расчетом. «Конверты», соответствующие 0 и 180° фазового угла псевдовращения с атомом серы, лежащим за пределами плоскости кольца, становятся наиболее складчатыми, в то время как «твисты» $^3T_4$ и $^4T_3$ на фоне данных конвертов являются наименее складчатыми. Отметим, что введение тяжелого атома серы существенно удлиняет общий реакционный путь: в случае ТГФ он равен 23.04 B*(а.е.м.)$^{0.5}$, а в случае ТГТ общий реакционный путь составляет 29.478 B*(а.е.м.)$^{0.5}$.

Для каждой определенной ранее геометрии ТГФ и ТГТ проведен расчет конформационной зависимости КССВ с учетом Ферми-контактного члена методом конечных возмущений [3,4] в приближении DFT (UB3LYP) с волновыми функциями 6G-311d.

В настоящей работе впервые проведен расчет динамического строения молекул ТГФ и ТГТ. Для этого нами рассчитаны уровни энергии и волновые функции внутреннего вращения, т.е. проведено численное решение одномерного уравнения Шредингера вариационным методом Ритца с использованием разработанной нами программы

VIBRSIM. При использовании 250 тригонометрических базисных функций собственные значения Гамильтониана вычислялись с точностью не хуже 10^{-8} ккал/моль.

Мы рассчитали функции вероятности *Ψ(x)* углового распределения молекул ТГФ:

$$\Psi(x)=(1/N)\Sigma P_i\varphi_i^2(x), \qquad (1)$$

где φ_I – это вращательная волновая функция, i – квантовое число, $P_i = \exp(-E_i/kT)$ – экспонента, учитывающая больцмановскую заселенность вращательного уровня с энергией E_i, N – нормирующий множитель. При учете больцмановской заселенности уровней энергии при T = 300 К полуширина функции распределения для псевдовращения в тетрагидрофуране составляет 75°, в тетрагидротиофене – 63° (см. рис. 2), то есть молекулы ТГФ и ТГТ имеют неклассическую структуру.

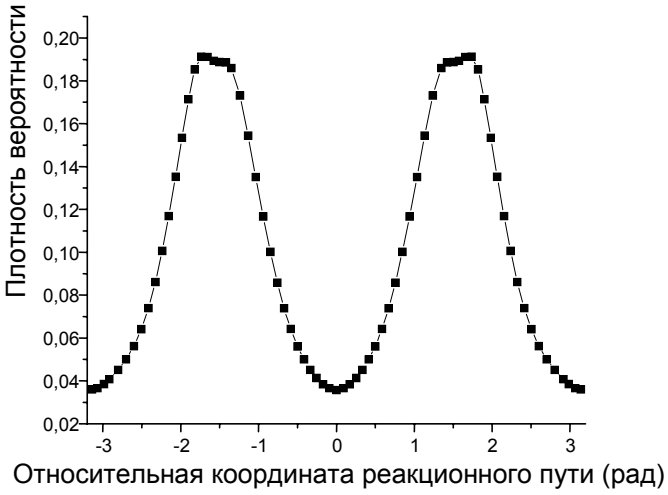


Рис. 2. Функция распределения для процесса псевдовращения в тетрагидрофуране

Таблица 1. Сопоставление расчетных и экспериментальных КССВ (Гц) для ТГФ и ТГТ

	Тетрагидрофуран			**Тетрагидротиофен**	
Тип КССВ	**Данные настоящей работы**	**Результат расчета [6]**	**Эксперимент [7]**	**Данные настоящей работы**	**Эксперимент [7]**
J(6-10) J(8-13) J(7-12) J(9-11)	5.93	5.35	6.14	6.32	6.66
J(6-12) J(8-11) J(7-10) J(9-13)	8.19	7.33	7.94	6.98	6.66
J(10-11) J(12-13)	6.26	5.50	6.25	7.30	7.35
J(10-13) J(11-12)	8.56	8.51	8.65	5.48	5.5

Полученные нами значения функции распределения (см. рис. 2) позволяют сделать оценку усредненных по тепловым движениям констант спин-спинового взаимодей-ствия. Для сравнения с эксперимен-том необходимо учесть динамичес-кую симметрию молекулы. В настоящей работе решена обратная колебательная задача с уточнением параметров потенциала по критерию наилучшего соответствия расчетных и экспериментальных констант ССВ см. Табл.1. Расчет проводился с использованием

разработанной нами программы REVIBR. Помимо изученного нами процесса псевдовращения, который является чрезвычайно низкоэнергетическим, тетрагидрофуран подвержен процессу инверсии цикла, проходя из формы $^3T_4$ в форму $^4T_3$ также с достаточно низким барьером. По данным Кремера и Ву [6], величина этого барьера составляет примерно 4.5 ккал/моль. Учет этих процессов приводит к тому, что в эксперименте при комнатной температуре может наблюдаться значительно меньше констант спин-спинового взаимодействия (эффективная симметрия C_{2v}). Для сравнения в таблице 1 также приведены результаты расчета КССВ, выполнены Кремером без использования динамического подхода. Прекрасное соответствие расчитанных нами КССВ с экспериментом подтверждает сделанные нами выводы о структуре изученных молекул.

Литература

1. J. B. Lambert, J. J. Pepay, S. A. Khan, K. A. Magyr, *J. Amer. Chem. Soc*, v. 96, 6112, 1974.
2. T. Onak, J. Jaballas, M. Barfield, J. Amer. Chem. Soc, v. 121, 2850, 1999.
3. A. Wu, D. Cremer, A. A. Auer, J. Gauss, J. Phys. Chem. A, v. 106, 657-667, 2002.
4. A. Wu, D. Cremer, J. Phys. Chem.,v. 107, 1197-1810, 2003.
5. J. B. Lambert, J. J. Pepay, S. A. Khan, K. A. Magyr, J. Amer. Chem. Soc, v. 96, 6112, 1974.

Магнитная разведка в археологии

Чудин А.В.[1], Смекалова Т.Н.[1], O. Voss
[1]198504, Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

Представлены результаты магниторазведки на острове Борнхольм (Дания) весной и осенью 2007 года.

В работе использовались магнитометры-градиентометры GEM-19WG фирмы Gem Systems (Онтарио, Канада), использующие эффект Оверхаузера и цезиевый магнитометр ПКМ-1 производства ФГУНПП «Геологоразведка», Санкт-Петербург.

Оверхаузеровские магнитометры

Оверхаузеровские магнитометры – это разновидность магнитометров, работающих на эффекте свободной прецессии протонов. Но если в протонном магнитометре поляризация усилена кратким включением сильного поля, то в магнитометре, основанном на принципе Оверхаузера, используют свободные радикалы, растворенные в жидкости для увеличения их допустимой чувствительности накачиванием радиочастотами. Между спинами протонов в жидкости и спинами электронов свободных радикалов, растворенных в ней, возникает дипольная связь. Из-за очень большого увеличения поляризации может быть использовано очень небольшое количество жидкости, что делает датчики достаточно малыми и следовательно, очень чувствительными к изменению магнитного поля. Магнитометры GEM-19WG позволяют проводить измерения магнитного поля со скоростью до 5 измерений в секунду и хранить около 32 Мб памяти. Чувствительность его – от 0,02 нТл до 0,015 $нТл/\sqrt{Гц}$. Допустимый градиент 10000 нТл/м.

Цезиевые магнитометры

Цезиевые магнитометры – очень чувствительный тип инструментов, их характеризует высокая чувствительность – около 0,01 нТл. Их принцип более сложный, чем у протонных магнитометров. Они работают на атомном, а не на ядерном уровне. Для поляризации используется оптическая лампа. Когда монохроматический свет проходит через магнитное поле в рабочем веществе, происходит взаимодействие между спинами вещества и электромагнитными квантами света. В современных приборах в качестве рабочего вещества используется Цезий 133. Датчик – стеклянная ячейка, содержащая металлический цезий. Он слегка нагревается для испарения материала. Подкачкой светом с круговой поляризацией электроны в атомах цезия возбуждаются и переходят на более высокий энергетический уровень. Электроны быстро возвращаются на свой обычный энергетический уровень, но они постоянно снова возбуждаются. Магнитные векторы атомов прецессируют вокруг внешнего поля, и их моменты выстраиваются вдоль одной из вращательных компонент поля катушки вокруг стеклянной ячейки. Это «антинакачивает» спины и увеличивает прозрачность ячейки с максимумом резонанса, который происходит при частоте, пропорциональной полной интенсивности магнитного поля. Из-за высоких частот прецессии обеспечивается хорошая чувствительность цезиевых магнитометров, что важно для регистрации слабых сигналов. Другое преимущество цезиевых магнитометров – допуск высоких градиентов делает их полезными при измерении сильно намагниченных археологических объектов на малой высоте.

Методика

Аэрофотографии позволили выявить широкий ров, окружающий крепость Риспебьерг эпохи переселения народов. В настоящее время здесь можно видеть только са-

му крепость в виде мощных валов, окружающих внутреннее поселение, а также карьер, оставшийся после выборки гравия, в бортах которого археологи нашли следы палисадов и неолитическую керамику.

На измеряемом участке разбивается координатная сетка. Измерения проводятся вдоль профилей, располагающихся с шагом ½ метра. Вдоль по профилю измерения проводятся с шагом 25-30 см. В ходе дальнейшей обработки полученные данные интерполируются. Участок магнитной съемки привязывается к местности и с помощью спутниковой системы GPS. Съемка проводится при высоте датчика примерно 0,3 м от поверхности земли. Один из магнитометров устанавливается неподвижно и с его помощью проводятся периодические измерения на контрольной точке. После проведения измерений данные, полученные с помощью всех магнитометров, обрабатываются совместно для удаления влияния временных вариаций магнитного поля.

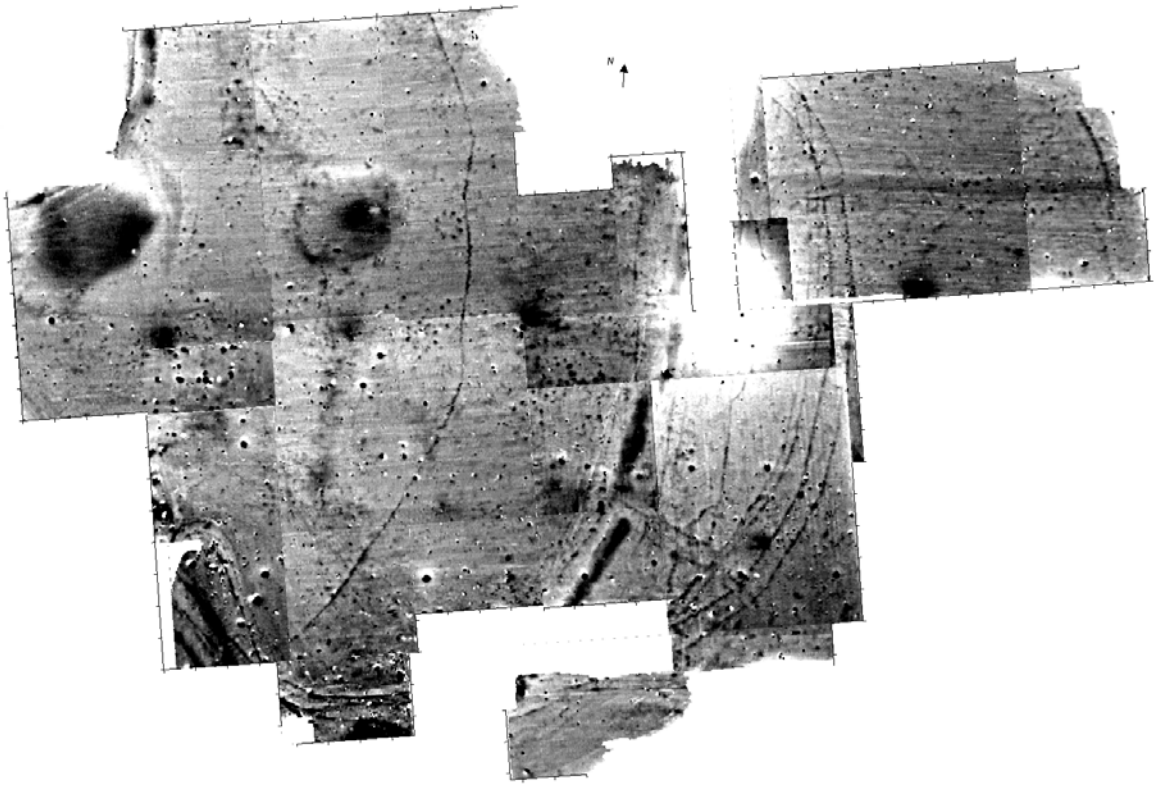


Рис. 1. Магнитная карта теневых изображений

На полученной магнитной карте хорошо видны два круглых объекта в центре, создающих положительные магнитные аномалии, несколько концентрических палисадов, и некие кольцевые структуры, 8-10 м в диаметре, состоящие из 8-10 больших столбовых ям. По аналогии с английским Стоунхенжем их назвали Вудхенжами (woodhenges). Они находятся по всей территории этого памятника.

В юго-восточной части памятника отчетливо прослеживаются несколько входов на огороженную палисадами территорию. Магнитная карта здесь является большим подспорьем для археологов, та как она служит прямым руководством для раскопок.

Вероятно, к северу от этого входа, внутрь огороженной территории вели еще одни ворота, но магнитное поле на этой территории сильно искажено за счет железной опоры линии электропередач, которая создала огромную отрицательную аномалию в радиусе 20 метров вокруг себя. Деревянные столбы, поддерживающие электрические провода, отразились в магнитном поле как темные пятна на магнитной карте, следущие с равными промежутками в 60 м друг от друга с востока на запад.

Литература

1. Смекалова Т.Н., Voss O., Мелькинов А.В. Магнитная разведка в археологии. Санкт-Петербург, 2007.
2. Environmental magnetism/ Principles and Applications of Enviromagnetics. USA, “Academic press”, 2003.
3. Паркинсон У., Введение в геомагнетизм. Москва, «Мир», 1986
4. Франтов, Пинкевич. Геофизика в археологии.
5. М.Дж.Эйткин. Физика в археологии.
6. Смекалова Т.Н., Мельников А.В., Мыц В.Л., Беван Б.В. Магнитометрическое изучение гончарных печей средневековой Таврики. (под ред. В.И.Чижика). Изд-во С.-Петербургского университета. 2000. 163 с.

Расчет магнитного поля градиентной катушки

Шубин С.А.

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

Введение

Целью данной работы является выяснение конфигурации (параметров) элементов катушки, создающей градиент поля Gz в рабочей области (пространство между 2 и 3 катушкой). Данная катушка является составляющей градиентной системы лабораторного томографа (расположенного в лаборатории медицинской томографии кафедры КМЯ, СПбГУ). Градиентная катушка создает градиент в магнитном поле B_o, зависящий от ее конфигурации. Катушка, изучаемая в данной работе, состоит из четырех осесимметричных колец (1 , 2 , 3, 4) радиуса R = 60мм., расположенных на расстояниях L1, L2, L3 друг от друга на одной оси, по которым текут токи I1, I2, I3, I4 соответственно (см. рис 1). Причем sign(I1) = - sign(I4), а sign(I2) = - sign(I3).

На рис. 1 показано взаимное расположение колец с током, по горизонтали отложена ось X, по вертикали ось Z, начало координат располагается в точке A.

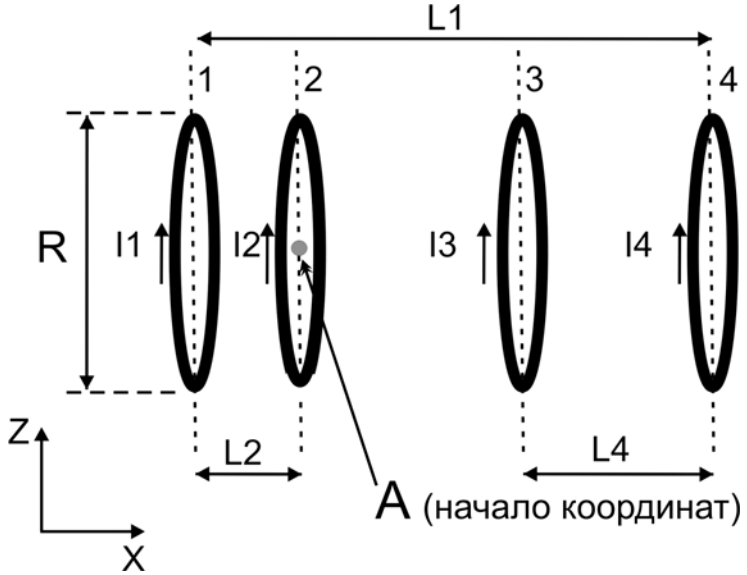


Рис. 1. Расположение осесимметричных катушек в пространстве

Результаты и обсуждение

В ходе работы для выяснения конфигурации градиентной катушки была написана программа, рассчитывающая поле в рабочей области на языке Java, по сути, программа выбирала оптимальный набор L1, L2, L4, I1, I2, I3, I4 из интервалов этих значений приведенных во второй строке таблицы 1. Также была написана программа для визуализации полученных результатов в среде Matlab.

Результатом стали следующие параметры катушки:

Таблица 1

Величины	L1	L2	L4	I1	I2	I3	I4
Интервалы величин.	(300,0) мм.	(0, 150) мм.	(0, 150) мм.	(0,100) мА.	(-100,0) мА.	(0,100) мА.	(-100,0) мА.
Оптимальные величины	450 мм.	52 мм.	128 мм.	82 мА.	-64 мА.	21 мА.	-98 мА.

На рис. 2 - 4 приведена зависимость градиента поля от координаты (X_0, Z_0). Поле рассматривается в верхней полуплоскости рабочей области, так как в нижней полуплоскости наблюдается такая же картина ввиду симметрии системы.

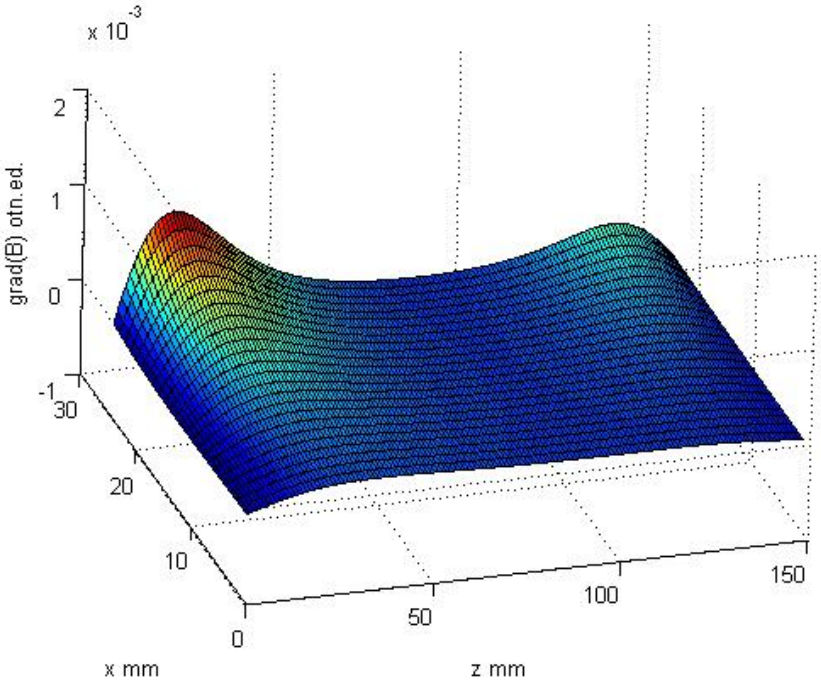


Рис. 2. Зависимость градиента поля в рабочей области при X € (0 мм, 25 мм), Z € (0 мм, 150 мм)

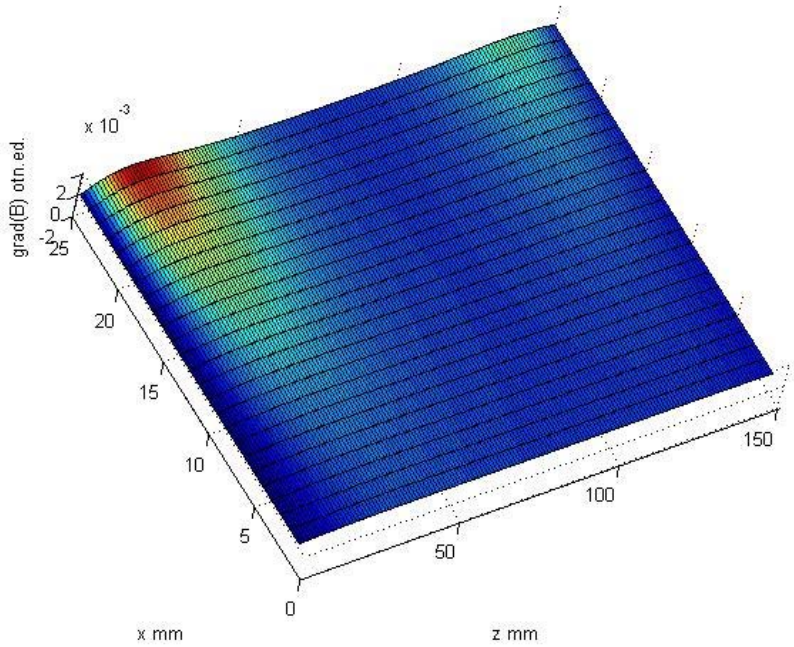


Рис. 3. Вид сверху. Зависимость градиента поля в рабочей области при X € (0 мм, 25 мм), Z € (0 мм, 150 мм)

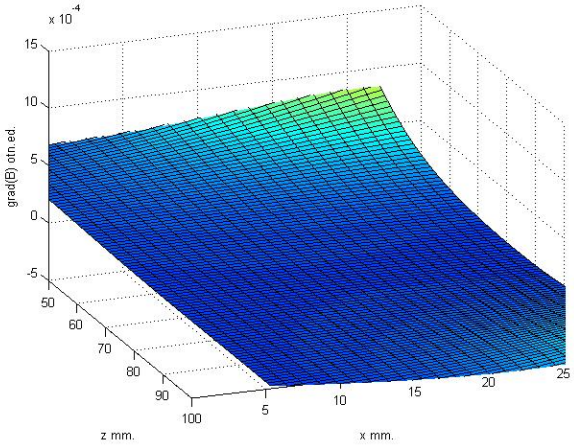


Рис. 4. Зависимость градиента поля в рабочей области при X € (0 мм, 25 мм), Z € (0 мм, 70 мм)

На получившихся графиках, видна область линейности градиента, она показана синим. Соответственно эту область можно считать оптимальной для изучения помещенного в нее образца. Найденные параметры катушки приведены в таблице 1.

Литература

1. Б.Л. Алиевский, В.Л. Орлов Расчет параметров магнитных полей осесимметричных катушек. – Москва Энергоатомиздат 1983 г.

Исследование взаимодействия полилизина с липидами в ламеллярной и кубической фазах по данным самодиффузии

Десятникова И.Ю., Филиппов А.В.

420008, Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина, Казань, ул. Кремлевская, 18

Одно из наиболее важных взаимодействий в биологической мембране - липид-протеиновое взаимодействие [1]. Вероятно, оно является одной из причин образования функциональных доменов ЖК фазы в липидных бислоях, которые, как предполагают, участвуют в передаче сигналов, активации ионных каналов и транспорте макромолекул через бислой [2]. Исследование взаимодействия протеина и липидного бислоя представляет интерес и при изучении процессов, происходящих в биомембранах при проникновении молекул лекарств в клетку, поскольку лекарства чаще всего имеют протеиновую природу.

Кубическая фаза липидов образуется в организмах довольно редко (например, при делении клетки или трансцитозе) [1,3]. Кубическая фаза способна включать в себя различные молекулы, в том числе протеины, поэтому в виде макроскопического «геля» или наноразмерных частиц (кубосом) она перспективна как средство доставки лекарственных препаратов in vivo [3]. Таким образом, результаты исследований ламеллярной и кубической фаз, взаимодействующих с протеинами, могут представлять интерес для фармакологии (механизмы и скорости диффузии лекарств, при взаимодействии их с биомембранами in vivo); и фармацевтики (разработка новых систем доставки лекарственных препаратов в организме).

Для исследования таких взаимодействий мы применяем метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП), который, в первую очередь, позволяет

получать информацию о трансляционной подвижности молекул, а также об изменении фазового состояния системы. Использовали ЯМР-диффузометр с резонансной частотой для протонов 64 МГц и максимальной амплитудой градиента магнитного поля 30 Тл/м. Для получения информации о латеральной диффузии липидов в бислоях их ориентировали под «магическим углом». В случае кубической фазы измерения производились на неориентированных образцах.

Для приготовления ориентированных бислоев использовали диолеоилфосфатидилхолин (ДОФХ) и диолеоилфосфатидилглицерин (ДОФГ). Молекулы обоих липидов содержат углеводородные цепи с 18 атомами углерода и одной двойной связью между 9 и 10 атомами углерода. При этом полярные головы липидов различны и имеют разные свойства. ДОФХ - относится к классу фосфатидилхолинов и имеет цвиттерионную голову. ДОФГ диссоциирует в водном растворе с близким к нейтральному, при этом ион натрия остается в растворе, а молекула липида приобретает отрицательный заряд. Образцы представляли собой систему параллельных тонких стеклянных пластин, между которыми находятся липидные бислои.

Для приготовления кубической фазы использовали моноолеин. (МО). Этот липид находится в кубической фазе в широком диапазоне температур и концентраций воды в системе. Кроме того, кубическая фаза на основе моноолеина отличается стабильностью.

В качестве модели протеина использовали полианион полилизин с молекулярной массой М = 25,2 кДа, Sigma, St. Louis, MO. В зависимости от внешних условий (температуре, pH и т.д.) полилизин принимает конформации, характерные для природных протеинов [5].

Взаимодействие с липидными бислоями во многом зависит от молекулярной массы полипептида. В области малых молекулярных масс молекулы полилизина, например, пентализин, слабо взаимодействуют с липидными «головами». Известно, что, находясь над поверхностью биомембраны на расстоянии порядка 5 Å, пентализин не приводит к изменению физико-химических свойств бислоя [5], в то время как в области больших молекулярных масс (М>100 кДа) полилизин адсорбируется на поверхности бислоя [5] и чем больше масса молекулы, тем сильнее она меняет свойства и характеристики бислоя (структура, свободная энергия и т.д.).

Обнаружено, что эффект полилизина на бислои в значительной степени зависит от электростатического взаимодействия протеина и липидов. Трансляционная подвижность липидов в доменах и их населенности зависят от концентрации полилизина в бислоях. В однокомпонентных бислоях ДОФХ и ДОФГ в присутствии полилизина наблюдалось многокомпонентная самодиффузия липидов, что может свидетельствовать об образовании латеральных доменов. Подвижность липидов в доменах замедлена в 2-3 раза по сравнению с их окружением.

Работа частично поддержана грантами CRDF REC-007-3, РНП.2.1.1.3222 и программой Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК».

Литература

1. A.L. Lehninger, D.L. Nelson, *Principles of Biochem. Sec.ed.*, 1993, 745.
2. P.F.F.Almeida, A.Pokorny, A. Hinderliter, *Biochemica et Biophysica Acta*, 2005, **1720**,1.
3. J.C. Shah, Y. Sadhale, D.M.Chilukuri, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001, **47**, 229.
4. D. Huster et al., *Langmur*, 2000, **16**, 9225.
5. B. Davidson, G. D. Fasmant, *Biochem.*, 1967, **6**, 1616.

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 óны?»

«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!!!»

В.М. Сарнацкий
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

* * *

Черная роза – роза печали,
Красная роза – роза любви.
Школа – цветок-семицветик в начале
Столь непростого в науке пути.

Что мы увидим – зиму́ или осень?
Дождик все время, иль, может быть, снег?
В Школе давайте у лекторов спросим,
Как победил резонанс человек.

Краски стираются быстрым теченьем,
Так, что порой не отыщешь следа.
За право грядущим стать поколеньем
Отчаянно воюют во все времена!

* * *

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, месте 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!

Фотографии Школы

Алфавитный указатель

Michel D., 36
Voss O., 176
Акатьев Н.Г., 33
Амиров Р.Р., 61
Андреев В.П., 106
Андреев Н.К., 21
Антипин И.С., 61
Баранов В.С., 74
Баранов П.Г., 83
Баталов П.Б., 55
Берестова Т.В., 143, 144
Богданов Р.В., 79
Бреган А.Д., 33
Будникова Ю.Г., 95, 169
Бычкова А.В., 91, 161
Валитов М.И., 95, 169
Вашурин А.С., 98
Вербин С.Ю., 22
Вечерухин Н.М., 23, 55, 100
Вильданова Р.Ф., 143, 144
Винокуров А.А., 102
Вовк М.А., 41
Волкова Н.Н., 58
Габдрахманов В.З., 143, 144
Горбатенко Е.В., 103
Грунин Л.Ю., 24, 69
Грунин Ю.Б., 24, 69
Грунский О.С., 152
Губарев Ю.А., 106
Гумерова А.В., 109
Демишева И.В., 112
Десятникова И.Ю., 181
Донец А.В., 115
Дуглав А.В., 146
Дьякова О.Г., 117
Дьяченко С.В., 120
Ерофеев Л.Н., 58
Жерновой А.И., 120
Жуков А.Ю., 61
Жукова Н.М., 123
Зиятдинова А.Б., 61
Иванова О.С., 64
Иванцов Р.Д., 64
Иевлев А.В., 66
Ишмухаметова В.М., 139
Кавун В.Я., 158
Кадиров М.К., 95, 169
Карасев Д.В., 24, 69
Касперович В.С., 28, 135
Коварский А.Л., 91, 161
Козырев А.Н., 126
Комолкин А.В., 29, 30, 76
Королев А., 129
Кузнецова М.С., 132
Кульминская Н.В., 135
Лебедева Н.Ш., 98, 106
Левантовский А.А., 30
Лившиц В.А., 112
Малацион С.Ф., 21
Марченко Я.Ю., 137
Матвеев В.В., 33
Мельников А.В., 100
Мершиев И.Г., 148
Моисеев В.Н., 109
Мунавиров Б.В., 139
Мухамедшин И.Р., 146
Мытинский Л.В., 140
Неверов В., 67
Неронов Ю.И., 37
Нижник Я.П., 106
Николаев Б.П., 137
Николаев И.А., 24
Никольская Е.А., 24, 69
Окользин А.В., 137
Павлова М.С., 41
Парников Н.Г., 79
Парфенова Л.В., 143, 144
Паршина В.Л., 72
Пасуманский А.Е., 74
Печаткина С.В., 143, 144
Пидченко И.Н., 79
Пирушкин В.И., 100
Пичкалева О.Л., 76
Платова Т.А., 146
Плешаков И.В., 33
Покровский О.И., 172

Романов Н.Г., 83
Рубан О.В., 148
Рудаков Ю.Р., 120
Саллум М.И., 152
Сарнацкий В.М., 189
Свинцов А.Д., 21
Селиванов С.И., 43
Сирецкий М.Ю., 155
Скирда В.Д., 86, 109
Склярова А.С., 33
Слободюк А.Б., 158
Смекалова Т.Н., 176
Смирнова О.В., 103
Сорокина О.Н., 91, 161
Стойков И.И., 61
Сугоняко Н.Ю., 117
Сухаржевский С.М., 45, 79, 102
Толмачев Д.О., 83
Толпаров Ю.Н., 137
Труфанов Г.Е., 137
Уваров Н.Ф., 158
Улихин А.С., 158
Филимоненко Н.М., 120
Филиппов А.В., 139, 181
Фокин В.А., 117, 137
Фролов В.В., 47
Харченко К.А., 163
Харьков Б.Б., 166
Холин К.В., 95, 169
Черненко Ю.С., 137
Чернышев Ю.С., 49, 66
Чертков А.В., 172
Чертков В.А., 103, 172
Чижик В.И., 50, 115
Чудин А.В., 176
Шеляпина М.Г., 51
Шестакова А.К., 103, 172
Шкаликов Н.В., 86
Шубин С.А., 179
Яковенко О., 123

Для заметок

Материалы конференции

«Магнитный резонанс и его приложения»

Санкт-Петербургский государственный университет
3 – 7 декабря 2007 года

Отпечатано копировально-множительным участком отдела обслуживания учебного процесса физического факультета СПбГУ
Приказ № 571/1 от 14.05.03
Подписано в печать 26.11.07 с оригинал-макета заказчика.
Ф-т 30х42/4, Усл.печ.л.11,7. Тираж 130 экз., Заказ № ___
198504, СПб, Ст. Петергоф, ул. Ульяновская, д. 3, тел. 929-43-00