



МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС: ЧТО ЭТО ТАКОЕ И С ЧЕМ ЕГО ЕДЯТ. Институт физики КФУ

Гафуров Марат Ревгерович

д.ф.-м.н., директор Института физики КФУ

Marat.Gafurov@kpfu.ru

+7 (843) 233 72 82

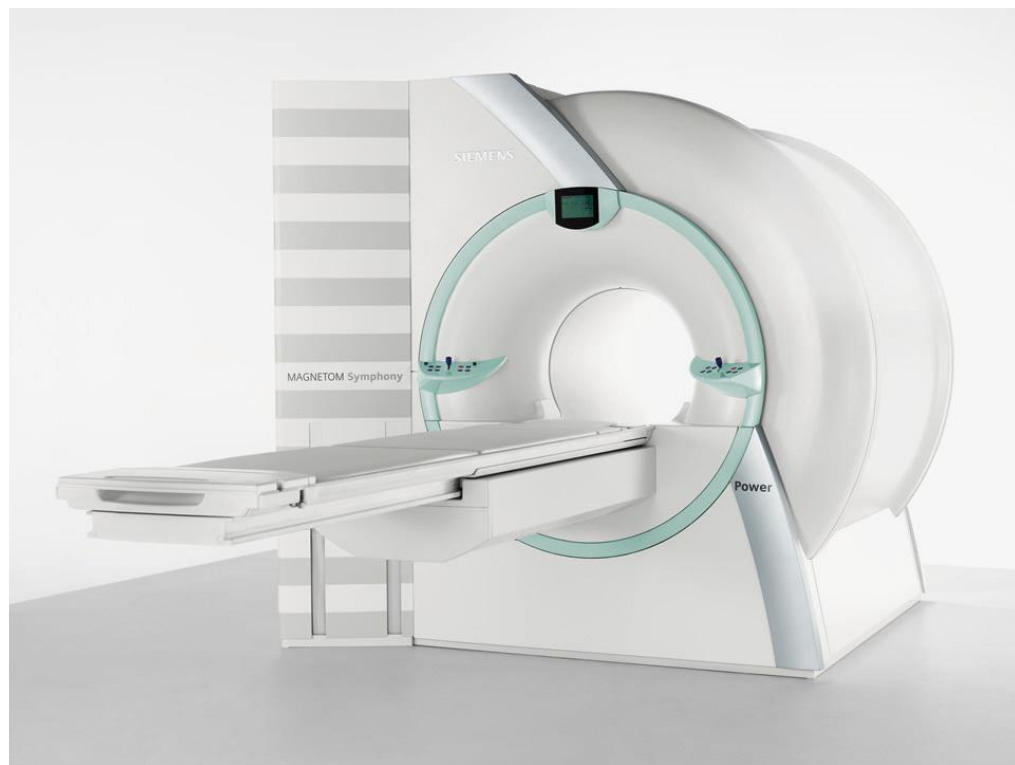




80 ПОБЕДА!



801-1000
12-15
401
5





Открытие профессором Карлом Клаусом химического элемента Рутений



1844

1804

Создание по указу Императора Александра I

1917

1930

Обновление инфраструктуры университета

1941-1945

Эвакуация из Москвы и Ленинграда учреждений Академии Наук СССР. Открытие **Е.К. Завойским** в 1944 году феномена парамагнитного резонанса.

Казанский университет удостоен высокой награды СССР за трудовые заслуги - Ордена Трудового Красного Знамени



1955

1954

Создание Казанского федерального университета. Реализация масштабных программ развития и повышения конкурентоспособности

Казанский государственный финансово-экономический институт удостоен ордена «Знак почета»



1981

1979



Казанский университет удостоен высшей награды СССР - Ордена Ленина

2010

ПРИОРИТЕТ-2030

2021

2019



Казанский федеральный университет удостоен ордена «За заслуги перед Республикой Татарстан»



Казанский университет

1930

Казанский химико-технологический институт

1930

Казанский медицинский институт

1932

Казанский авиационный институт

1945-1959

Казанский научный центр АН СССР

Лауреаты Нобелевской премии в Казани

1. Николай Николаевич Семёнов

по химии 1956 года

2. Игорь Евгеньевич Тамм

3. Илья Михайлович Франк

4. Павел Алексеевич Черенков

по физике 1958 года

5. Лев Давидович Ландау

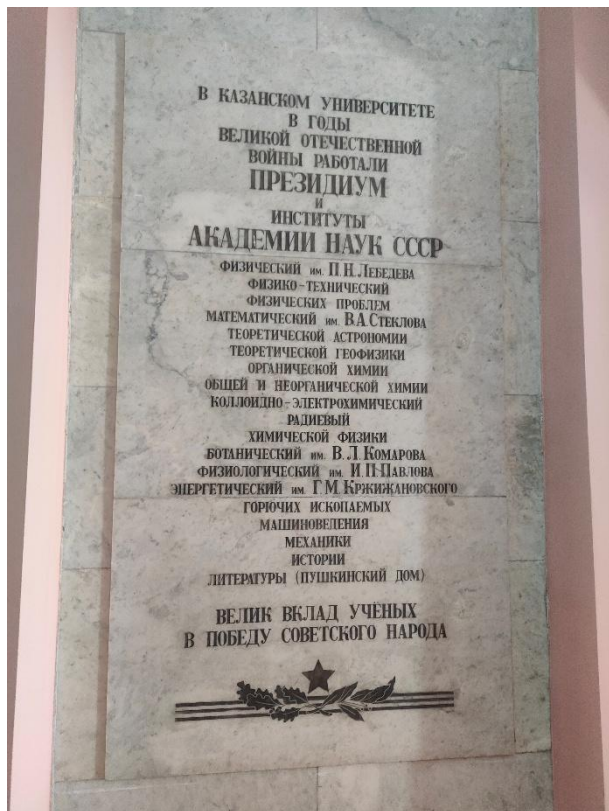
по физике 1962 года

6. Пётр Леонидович Капица

по физике 1978 года

7. Виталий Лазаревич Гинзбург

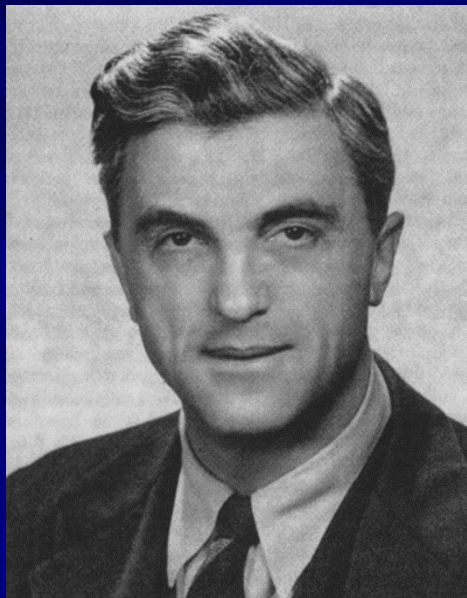
по физике 2003 года



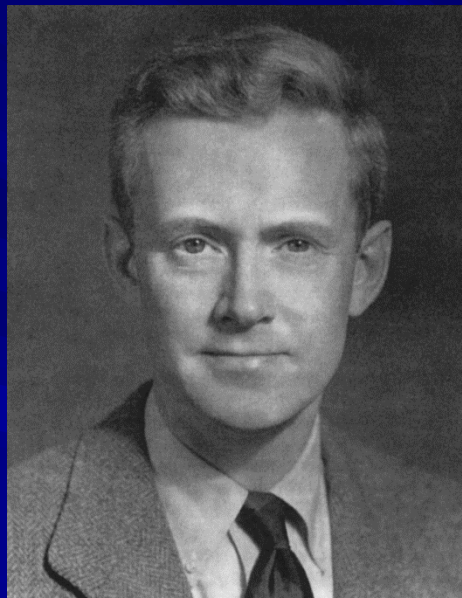
История МРТ

1946	F. Bloch, E. Purcell	феномен ядерного и электронного магнитного резонанса (Нобелевская премия по физике, 1952)
1972	G. Hounsfield, A. Cormack	Компьютерная томография (Нобелевская премия по физиологии и медицине, 1979)
1973	P. Lauterbur	Магнитно-резонансная томография (Нобелевская премия по физиологии и медицине, 2003)
1975	R. Ernst	кодирование МР сигнала (Нобелевская премия по химии, 1991)
1981	первые клинические МР томографы для исследований всего тела (EMI, Philips)	
1982	первый МР томограф в СССР	
1988	Dumoulin	МР ангиография
1989	P. Mansfield	Эхо-планарная томография (Нобелевская премия по физиологии и медицине, 2003)

Лауреаты Нобелевских премий за открытие ЯМР



Феликс Блох



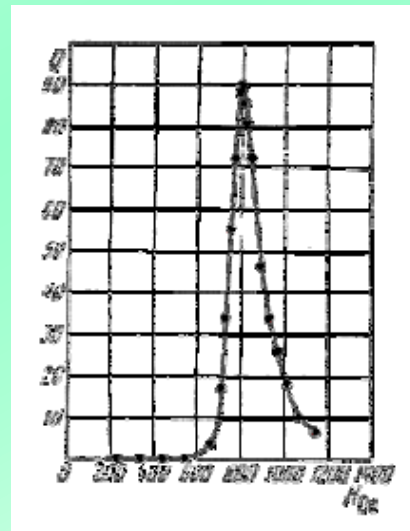
Эдвард Перселл

Nobel Foundation

1944, Е.К. Завойский



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Основные научные направления Института физики



Высотный корпус



Городская обсерватория



Обсерватория
им. Энгельгардта



Лаборатория магнитной
радиоспектроскопии



Криогенный корпус



Обсерватория
в г. Анталья, Турция



Лаборатория
ядерной физики

Институт физики КФУ

67 учебных лабораторий,
31 научная лаборатория,
3 обсерватории,
1 планетарий

16 кафедр,
4 уровня подготовки,
37 образовательных программ

1350 студентов,
100 аспирантов,
310 преподавателей и научных
сотрудников,

kpfu.ru/physics

Открытие Е.К.Завойским в 1944 г. **электронного парамагнитного резонанса ЭПР** ([Electron Spin Resonance](#)) – одного из самых тонких и чувствительных методов исследования строения вещества на атомном уровне – оказало огромное влияние на развитие науки и техники.



ЯМР-кern

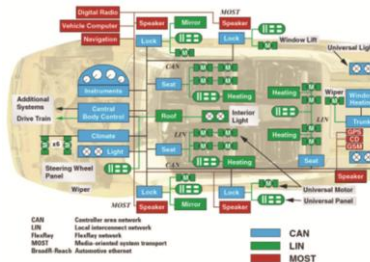
ЭПР спектрометрия
ЯМР спектрометрия,
твердое тело,
жидкости, живые
объекты
Томография
Разработки



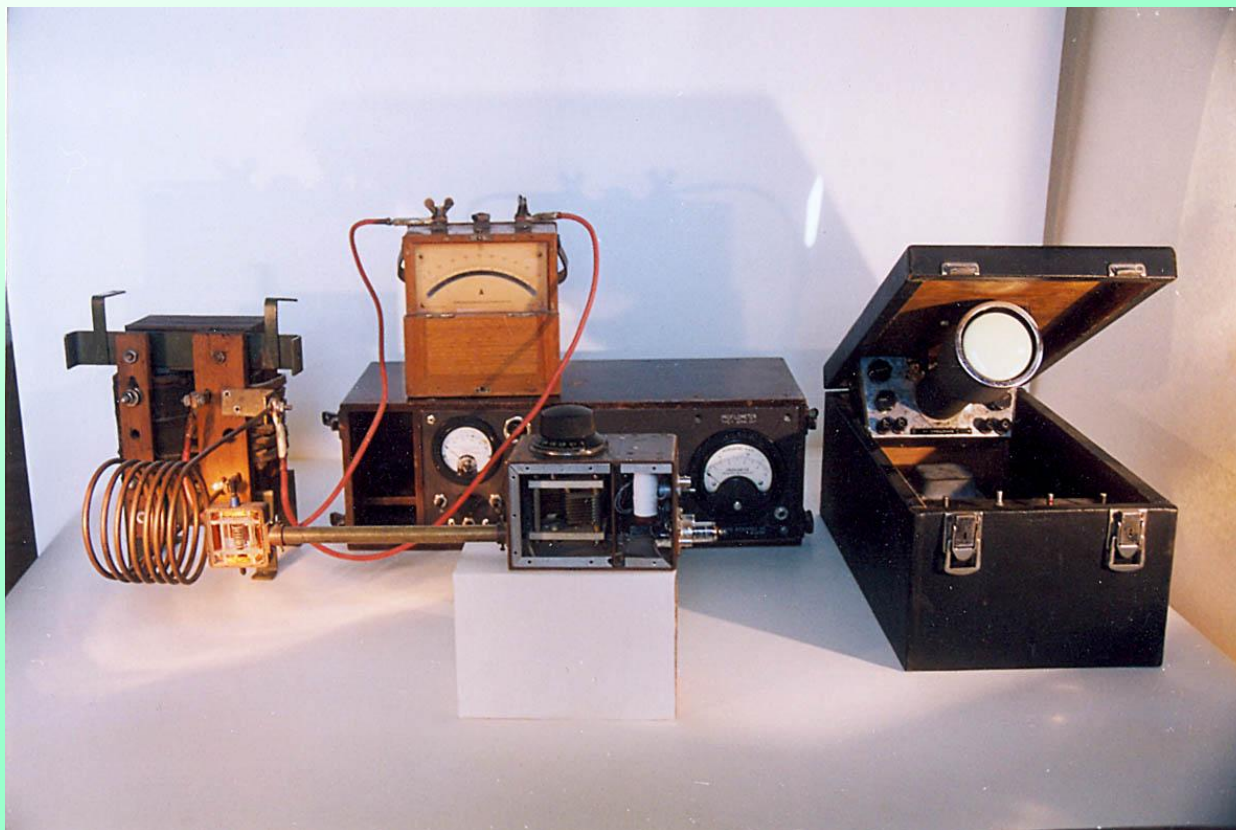
ПАО КамАЗ

Проект «Одиссей» - автомобили-роботы для внутризаводских и карьерных грузоперевозок

Программное обеспечение диагностики функционального и структурного состояния бортовой аппаратуры целевых платформ



Первый ЭПР спектрометр Е.К.Завойского: 10 МГц

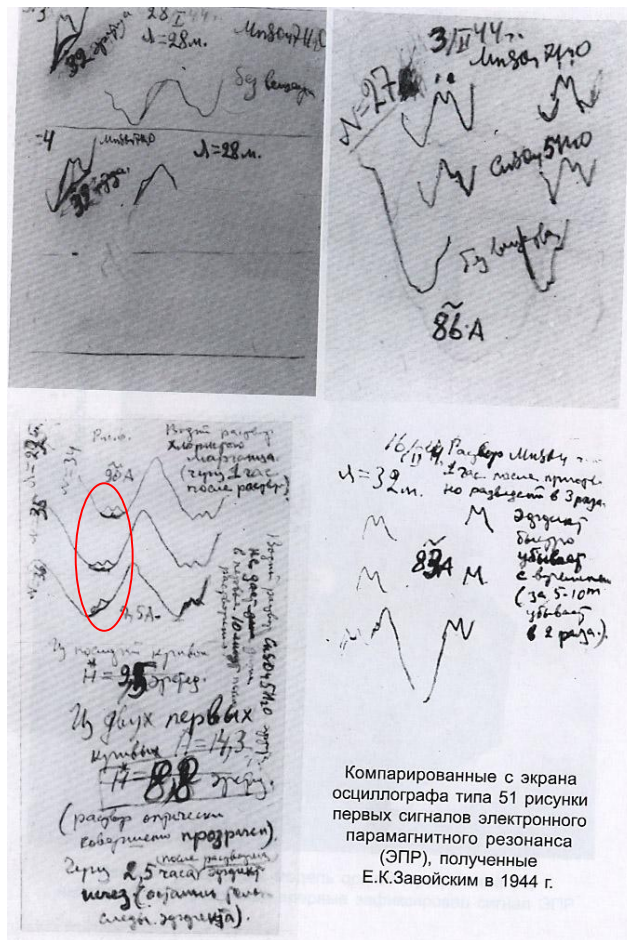


История открытия ЯМР и ЭПР:

1937-1942: ЯМР в твердых телах работы велись
Завойским в КГУ.



История открытия ЯМР и ЭПР:



Компарированные с экрана осциллографа типа 51 рисунки первых сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), полученные Е.К.Завойским в 1944 г.

ЭЛЕКТРОННЫЙ

ПАРАМАГНИТНЫЙ

РЕЗОНАНС

Резонанс с электромагнитными волнами

РЧ – радиочастоты

СВЧ – сверхвысокой частоты

Микроволновой мощности (Microwave)

ВСЕ ВЕЩЕСТВА ПРИ ПОМЕЩЕНИИ В МАГНИТНОЕ ПОЛЕ ВЕДУТ СЕБЯ ПО-РАЗНОМУ

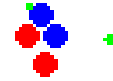
- Диамагнетики
- Парамагнетики
- Ферромагнетики

С ЧЕМ СВЯЗАН МАГНЕТИЗМ ВЕЩЕСТВ?

С наличием магнитного момента у атомов,
т.е. у «неспаренного» электрона

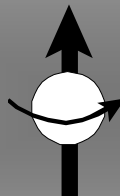


Атом водорода ${}_1\text{H}^2$



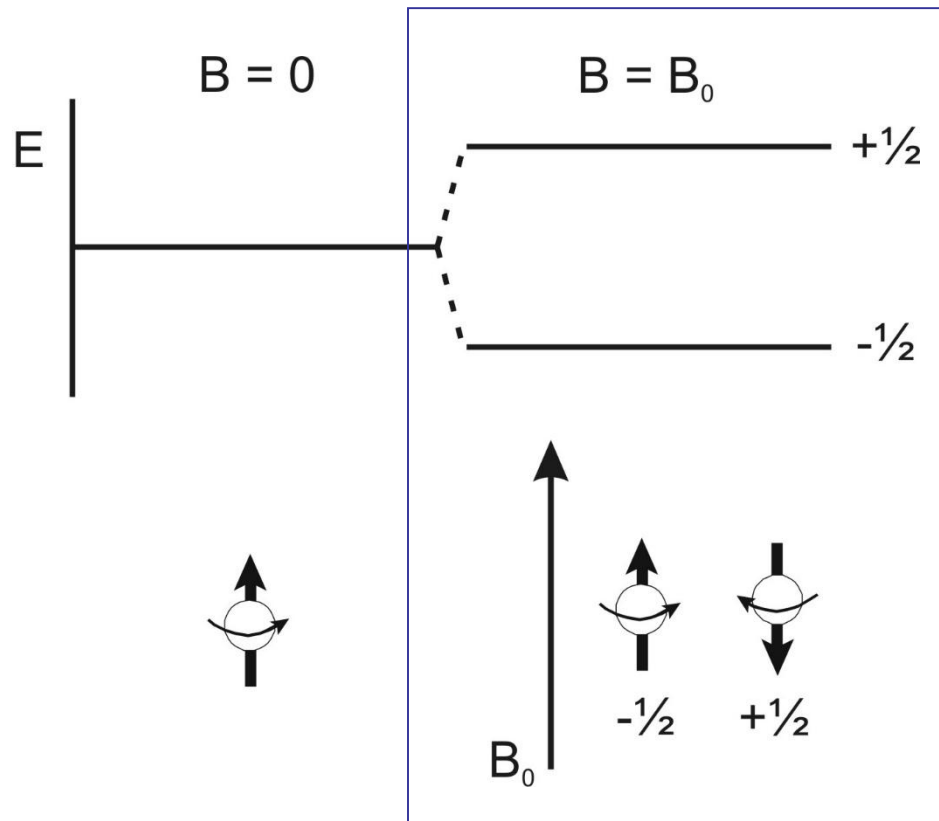
Атом Гелия ${}_2\text{He}^4$

Свободный электрон в вакууме



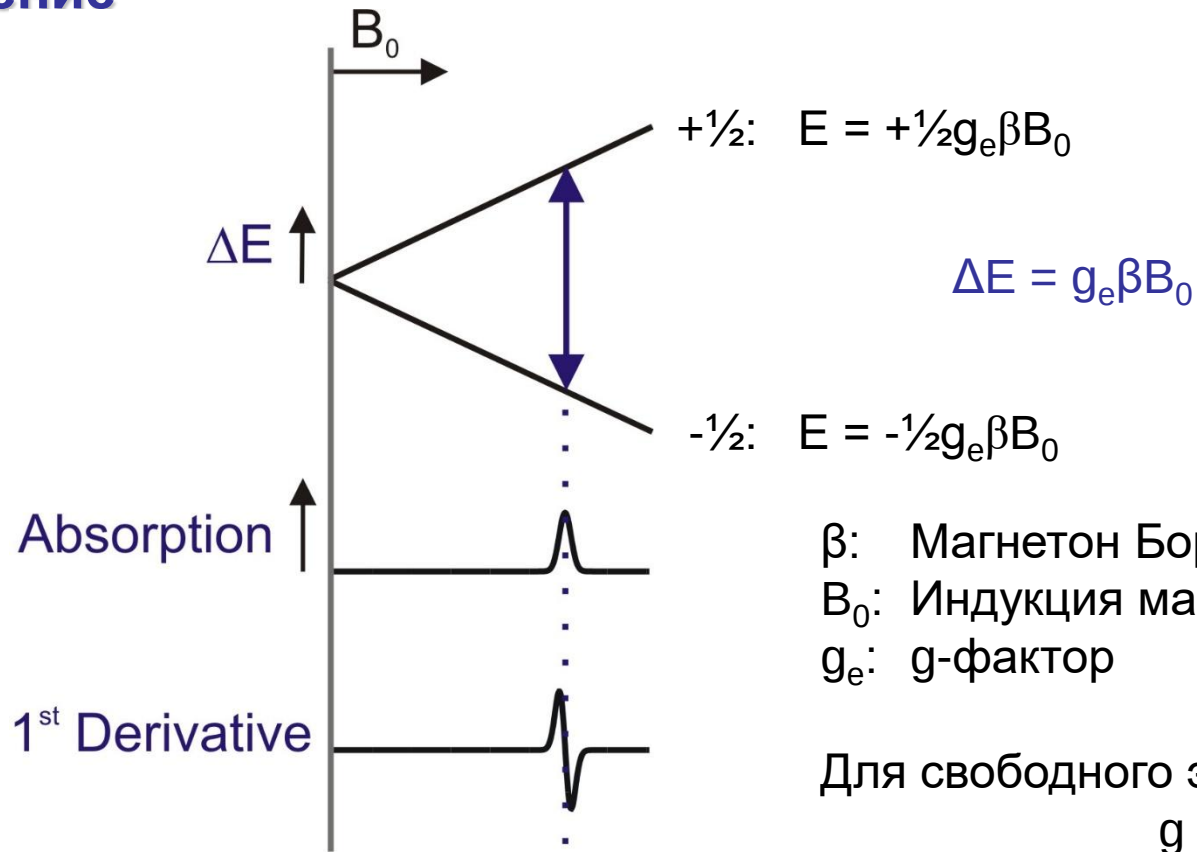
Магнитный момент электронного спина S

Электрон в магнитном поле



Электрон в магнитном поле + электромагнитное излучение

19

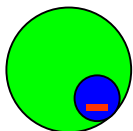


Особенности метода ЭПР.

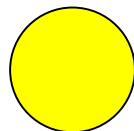
Не все атомы и ионы могут наблюдаться методом ЭПР.

Для этого в электронной оболочке иона должны
содержаться неспаренные электроны

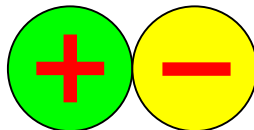
Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



Na⁺: $1s^2 2s^2 2p^6$



Cl⁻: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Наиболее часто неспаренные электроны встречаются у
ионов переходных групп (группа железа,
редкоземельные металлы).

**Парамагнитные центры – атомы, ионы, химические комплексы, обладающие магнитным моментом
(обычно – с нечетным числом электронов)**

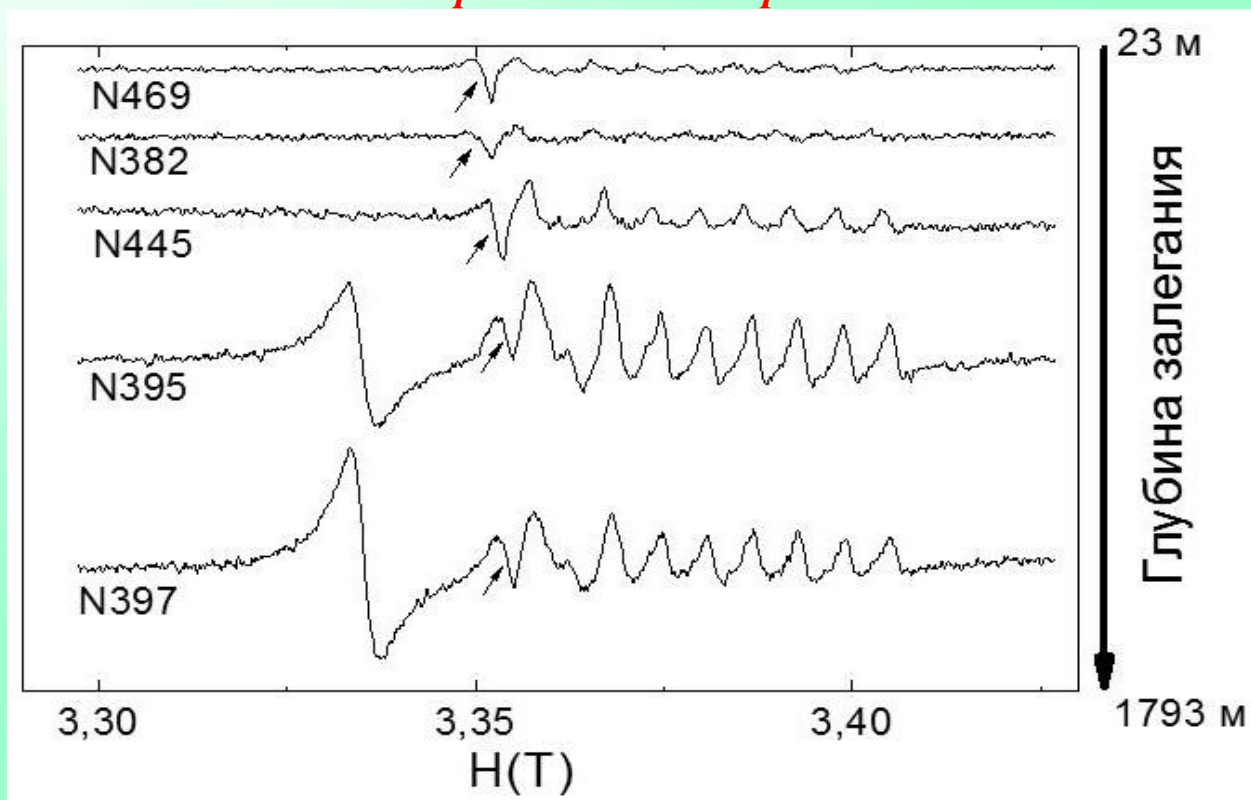
```
graph TD; A[Парамагнитные центры – атомы, ионы, химические комплексы, обладающие магнитным моментом (обычно – с нечетным числом электронов)] --> B[Элементы группы железа, редкоземельные ионы, органические и неорганические радикалы. Спиновые метки (зонды)]; A --> C[Дефекты в кристаллах. Радиационные или фотоиндуцированные центры (воздействие УФ, ИК, видимого света...)]; A --> D[Продукты химических реакций. Спиновые ловушки.]
```

**Элементы группы
железа,
редкоземельные
ионы, органические
и неорганические
радикалы.
Спиновые метки
(зонды)**

**Дефекты в
кристаллах.
Радиационные или
фотоиндуцированны
е центры
(воздействие УФ, ИК,
видимого света...)**

**Продукты
химических
реакций.
Спиновые
ловушки.**

*Спектры битумов из различных
месторождений Татарстана*

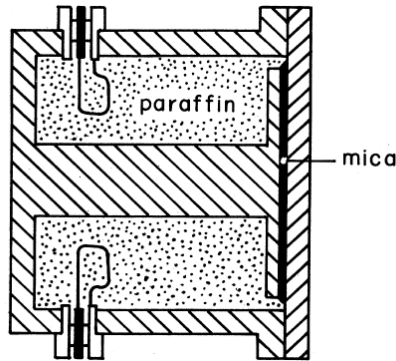


История открытия ЯМР

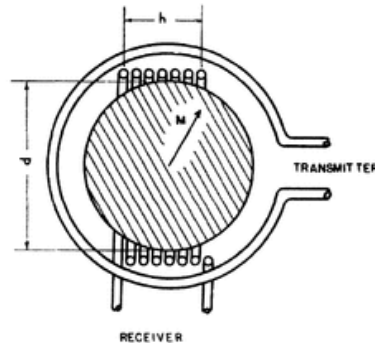
1946- Felix Bloch, William Hansen, and Martin Packard
– открыто явление ЯМР.

Согласно теории Раби (1930ые годы) время релаксации было слишком длинным

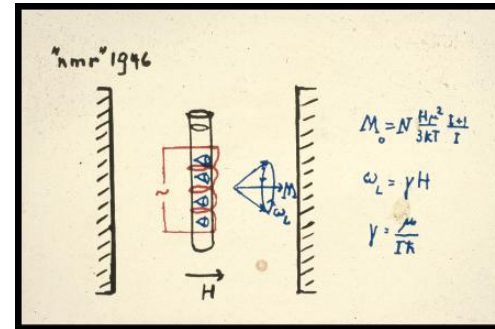
Парафин + медный купорос.



30 MHz, 0.7T



8 MHz. 0.18T.



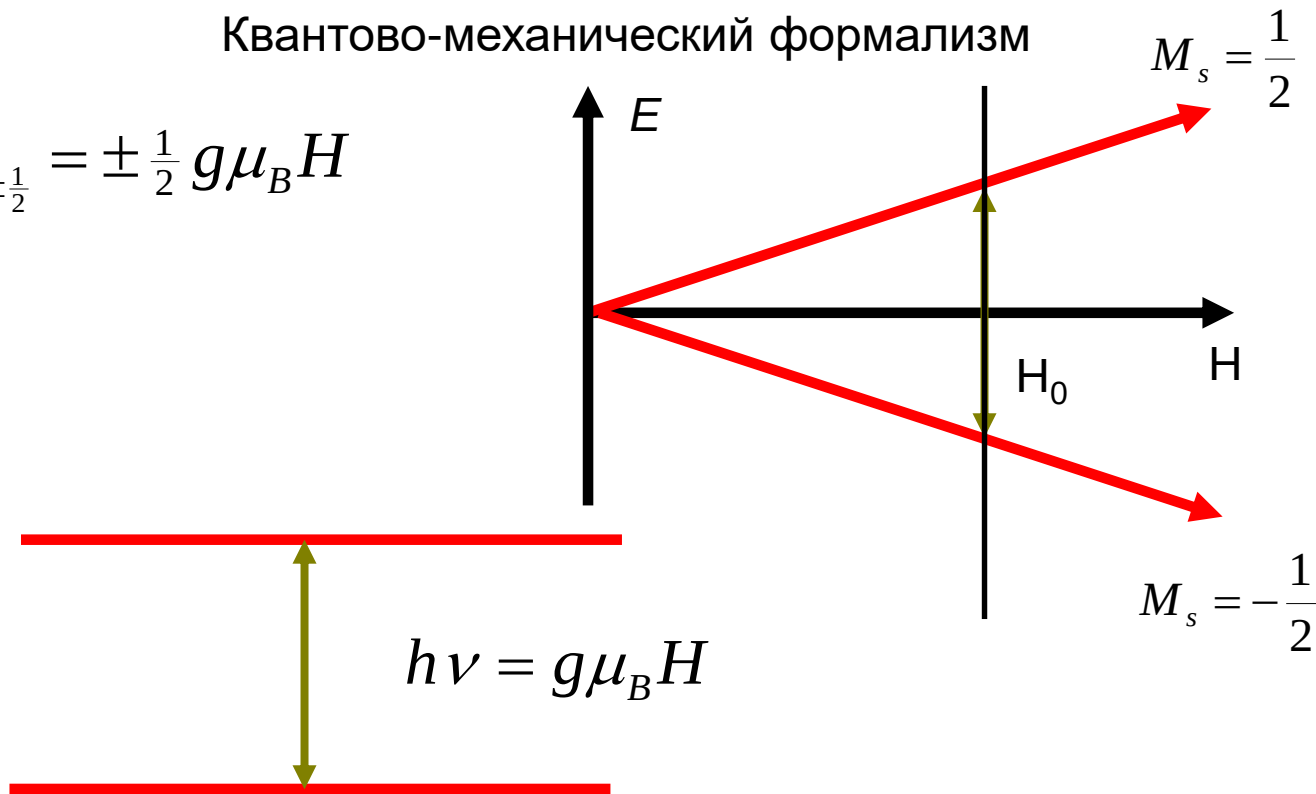
Особенности метода ЯМР

Гиромагнитные отношения и относительная чувствительность для некоторых ядер.

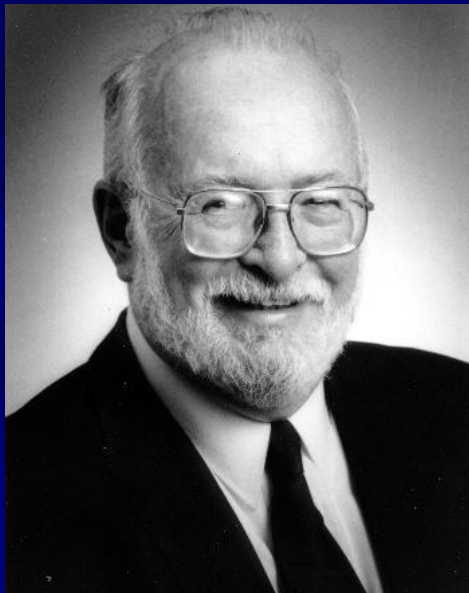
ядро	спин	Распространенность %	Относительная чувствительность	γ (МГц/Т)
^1H	1/2	99.98	1.0	42.57
^2H	1	$1.56 \cdot 10^{-2}$	$9.65 \cdot 10^{-3}$	6.53
^3He	1/2	$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.44	32.43
^7Li	3/2	92.58	0.29	16.54
^{13}C	1/2	1.108	$1.59 \cdot 10^{-2}$	10.75
^{19}F	1/2	100	0.83	40.05
^{63}Cu	3/2	69.09	$9.31 \cdot 10^{-2}$	11.28
^{65}Cu	3/2	30.91	0.11	12.09

Принцип действия:
Квантово-механический формализм

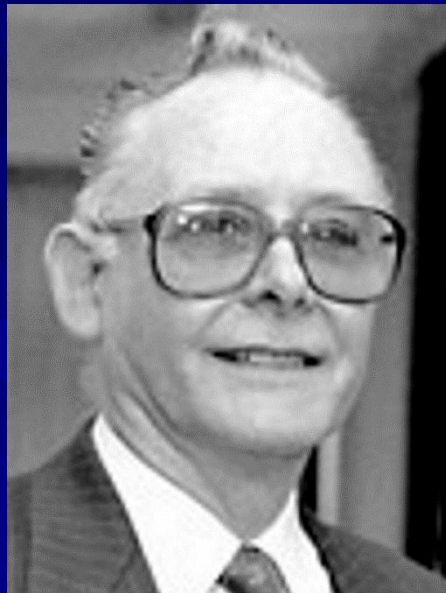
$$E_{\pm\frac{1}{2}} = \pm \frac{1}{2} g\mu_B H$$



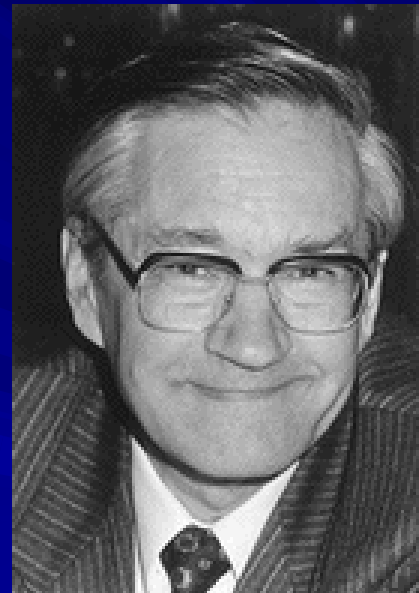
Лауреаты Нобелевских премий за разработку МРТ



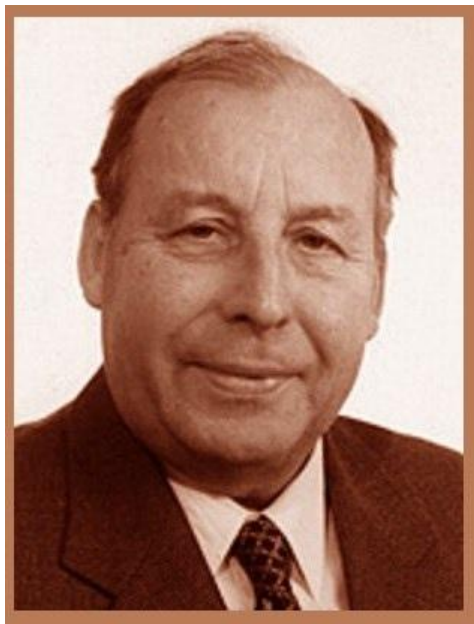
Пол Лотербур



Сэр Питер
Мэнсфилд



Ричард Эрнст



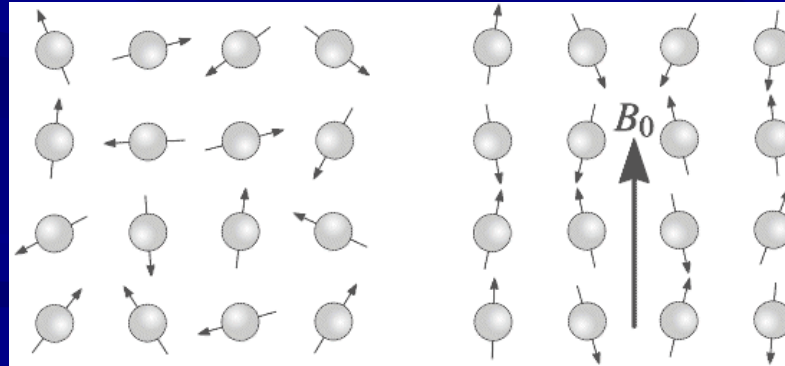
В 1960 году в СССР изобретатель **Владислав Александрович Иванов**

направил в Комитет по делам изобретений и открытий заявку на изобретение, где по появившимся в начале 2000-х годов оценкам специалистов были подробно обозначены принципы метода МРТ.

Авторское свидетельство «Способ определения внутреннего строения материальных объектов» № 1112266 на эту заявку, с сохранением даты приоритета её подачи, было выдано только в 1984 году.

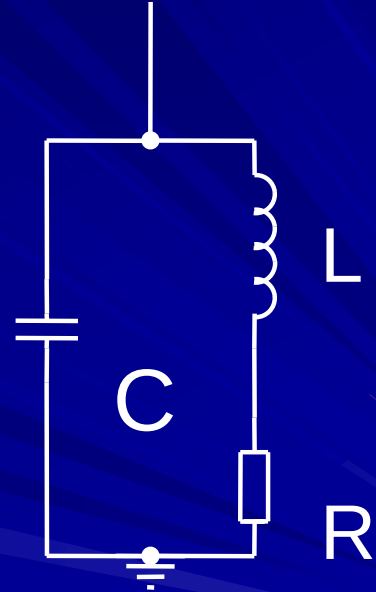
Физический принцип МРТ

- Суть феномена ядерно-магнитного резонанса состоит в способности ядер некоторых элементов [H,C,O,P], находясь под воздействием статического магнитного поля B_0 , принимать энергию радиочастотного импульса и переходить на более высокий энергетический уровень. При переходе на нижний энергетический уровень ядра выделяют полученную энергию – МР-сигнал.



Компоненты МР томографа

- Магнит – создает статическое однородное магнитное поле
- Градиентные катушки – слабое переменное магнитное поле
- Радиочастотные катушки – передают радиочастотный импульс и принимают МР сигнал
- Компьютер – управление томографом, получение и обработка МР сигнала, реконструкция МР изображений



Примеры МР-томографов



Высокопольный томограф
закрытого типа

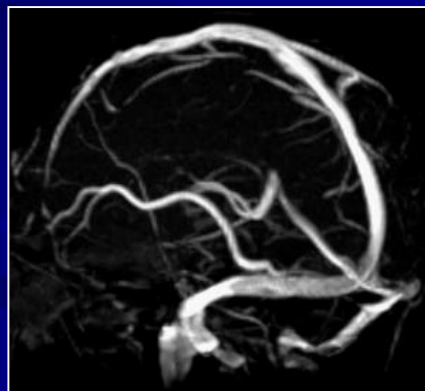


Низкопольный томограф
открытого типа

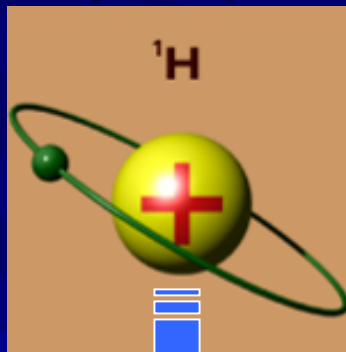
Принцип МРТ

1. Помещение пациента в статическое магнитное поле
 - протоны ориентируются вдоль магнитного поля
2. Добавление переменного электромагнитного поля для выбора среза в теле пациента
3. Передача РЧ импульса
 - энергия импульса передается протонам
4. Протоны отдают полученную энергию
 - в приемных катушках индуцируется электрический ток
5. МР сигнал преобразуется компьютером и используется для построения изображений

Источник МР-сигнала

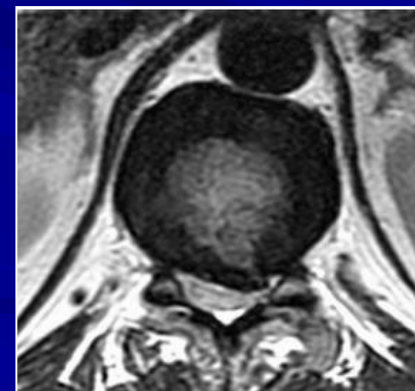


Ядра водорода



**Вода
Жир**

(т.е. практически
все ткани тела
человека)



Радиочастотный импульс

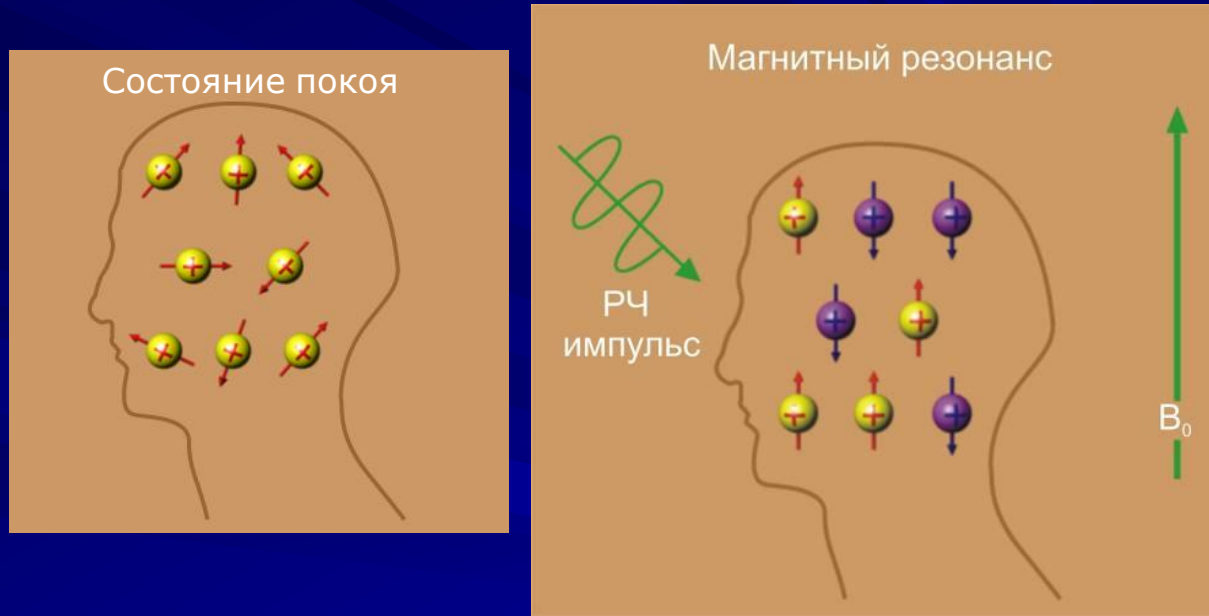
Электромагнитный спектр

Частота, Гц							
10^{21}	10^{18}	10^{16}	10^{14}	10^{13}	10^9	10^8	10^7
γ-лучи	х-лучи	уф	Видимый свет	ИК	МВ	ТВ	МРТ
10^{-12}	1 нм	10^{-7}	1 мкм	10^{-4}	1 м	10	100

Длина волны, м

Нет канцерогенеза и мутагенеза

Феномен ядерного магнитного резонанса



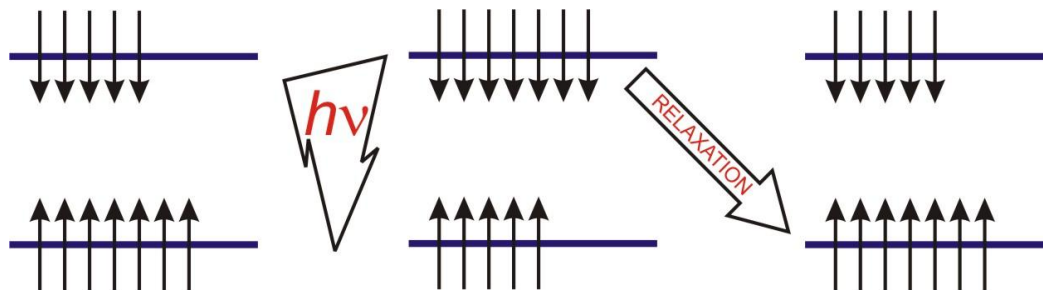
Совпадение частоты РЧ импульса и частоты вращения протонов обеспечивает передачу дополнительной энергии ядрам.

При возврате на нижний энергетический уровень ядро отдает энергию - МР-сигнал, который можно зарегистрировать с помощью принимающей катушки.

Факторы, определяющие интенсивность сигнала на изображениях

КТ	МРТ
1. Плотность тканей	1. Распределение протонов в исследуемой области тела 2. Подвижность протонов (вязкость, кровоток) 3. Наличие больших молекул (протеины) 4. Наличие парамагнитных ионов или молекул
Параметры томографии (задаются оператором).	

Спин-решеточная релаксация (T_1)



Спин-спиновая релаксация (T_2)

Интенсивность МР-сигнала

	T1-взвешенные изображения	T2-взвешенные изображения
Интенсивность сигнала	■ Жировая ткань ■ Кровь (подострая) ■ Жидкость с высоким содержанием белка	■ Жировая ткань ■ Увеличение количества жидкости (отек, опухоль, инфаркт, воспаление, инфекция, острейшее и хроническое кровоизлияние)
	■ Увеличение количества жидкости (отек, опухоль, инфаркт, воспаление, инфекция, острейшее и хроническое кровоизлияние) ■ Низкая протонная плотность (кортикальная кость, кальцификаты, фиброзная ткань) ■ Быстрый поток (кровоток)	■ Низкая протонная плотность (кортикальная кость, кальцификаты, фиброзная ткань) ■ Быстрый поток (кровоток)

T1-взвешенное изображение

головного мозга в аксиальной плоскости

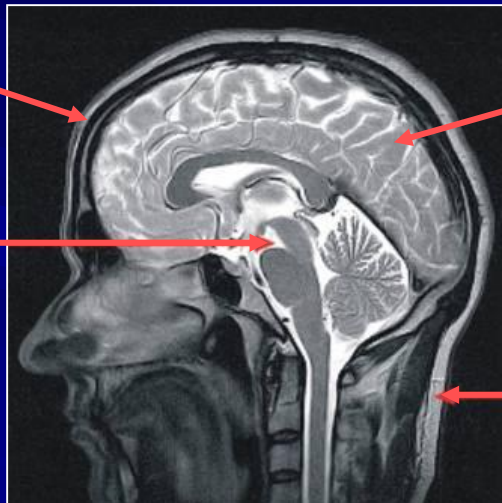


T2-взвешенное изображение

головного мозга в аксиальной плоскости

Кортикальная кость
(нет протонов)

СМЖ
(яркая)



Серое вещество

Жировая ткань
(яркая)



Казанский Федеральный Университет

Обработка гамма-излучением зерновых и продуктов питания

ЭПР стандарты: Европа и Россия

EN1786 : 1996



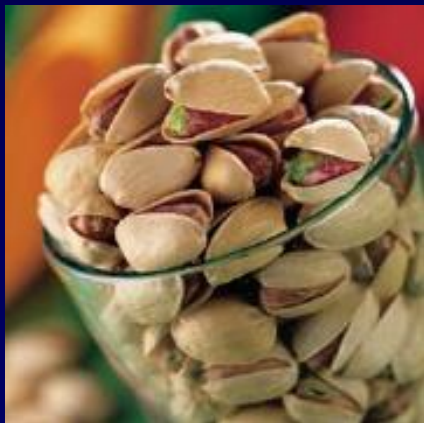
ГОСТ Р 52529-2006

Мясо и мясные продукты. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных мяса и мясopодуlктов, содержащих костную ткань.



ЭПР стандарты: Европа и Россия

EN1787 : 2000



Фисташки
Перец
Земляника

ГОСТ Р 53186-2008

Продукты пищевые. Метод электронного парамагнитного резонанса для выявления радиационно-обработанных продуктов, содержащих целлюлозу



ЭПР стандарты: Европа и Россия

EN13708 : 2001



**Сушеные фиги,
манго, папайя, изюм**

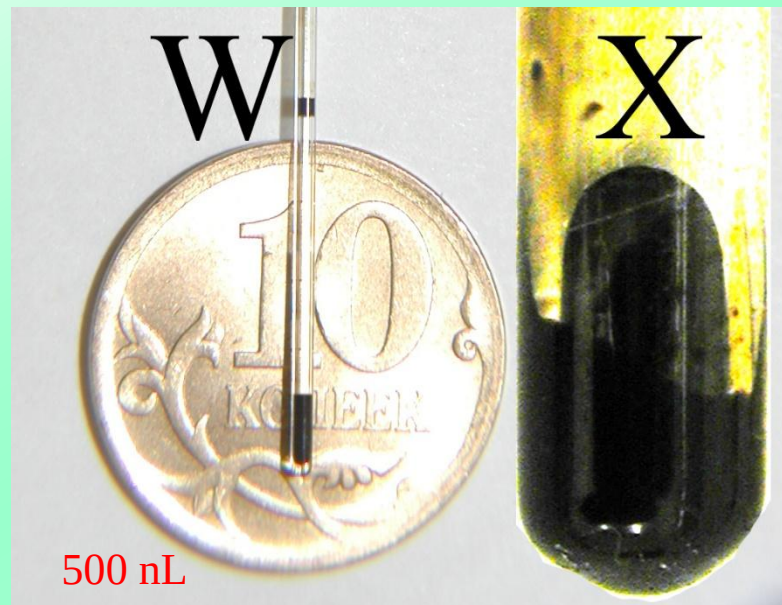
ГОСТ Р 52829-2007

**Продукты пищевые. Метод электронного
парамагнитного резонанса для выявления
радиационно-обработанных продуктов,
содержащих кристаллический сахар**



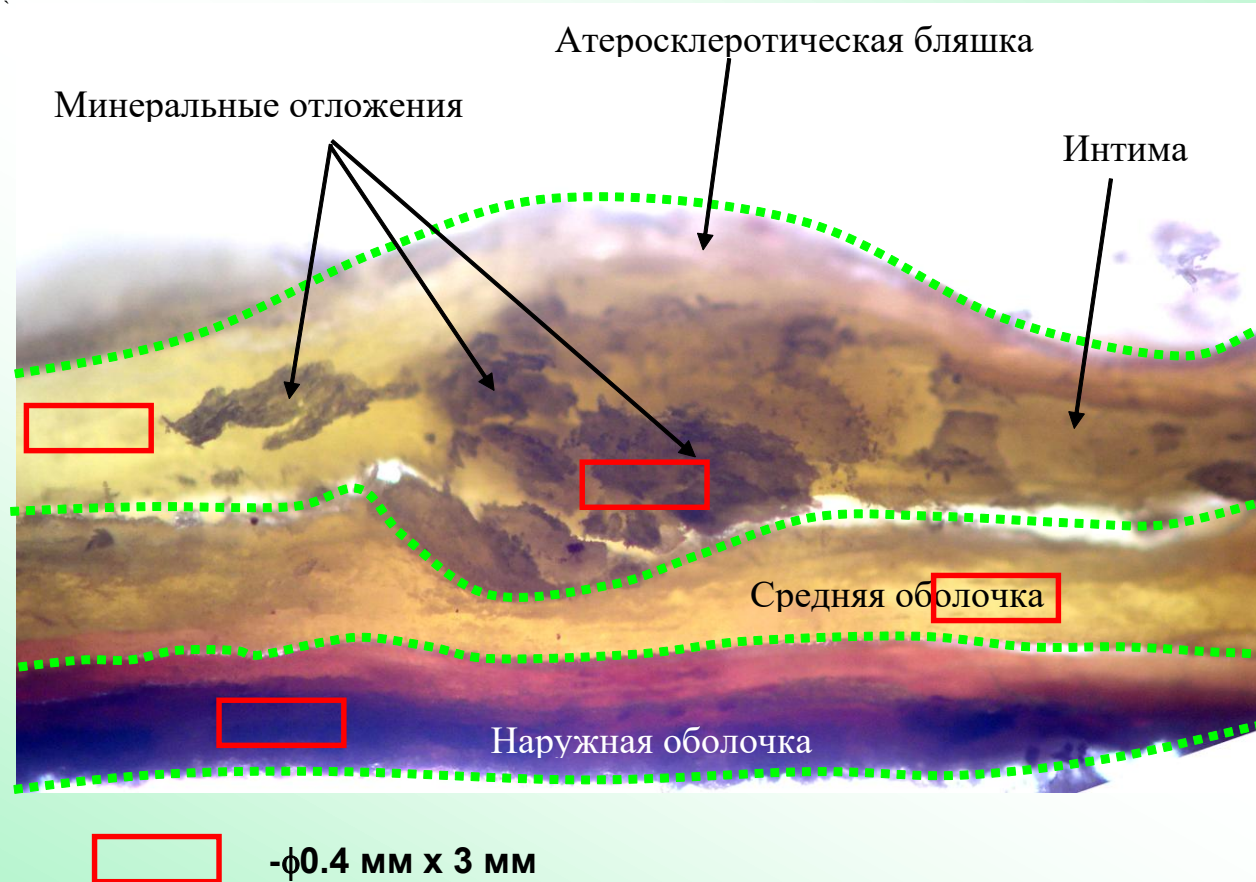
Отличительные черты метода (преимущества)

Неразрушающий, высокочувствительный $\sim \nu^2$

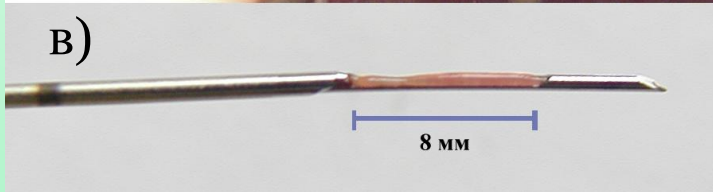
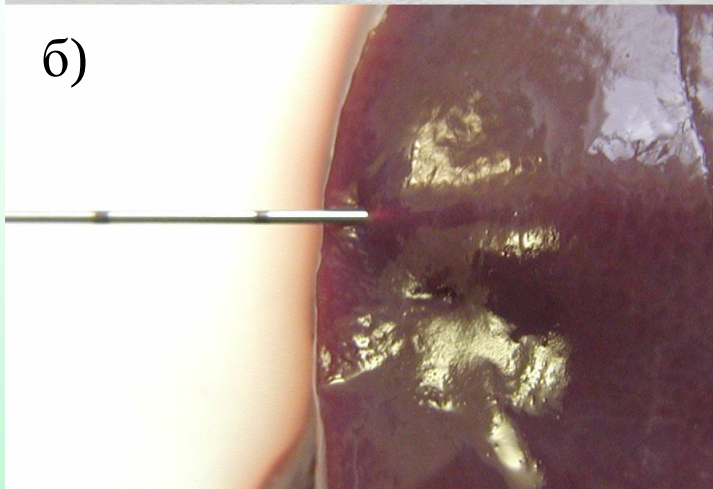
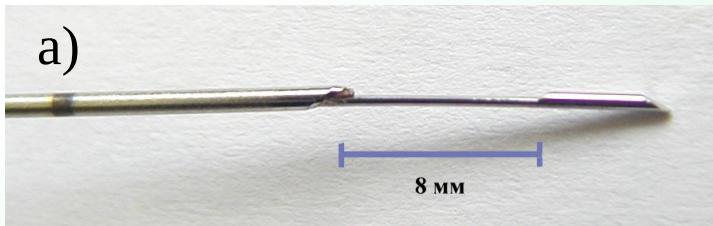


Образцы сырой нефти W и X band

«Высокочастотная ЭПР-биопсия» образцов атеросклеротических бляшек



Высокочастотная ЭПР-биопсия

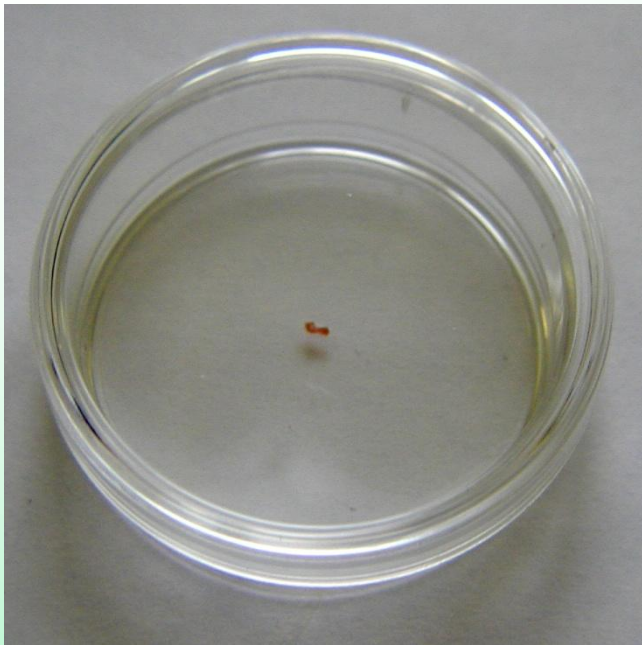


а) заборная часть
инструмента без
образца.

б) процесс забора
образца.

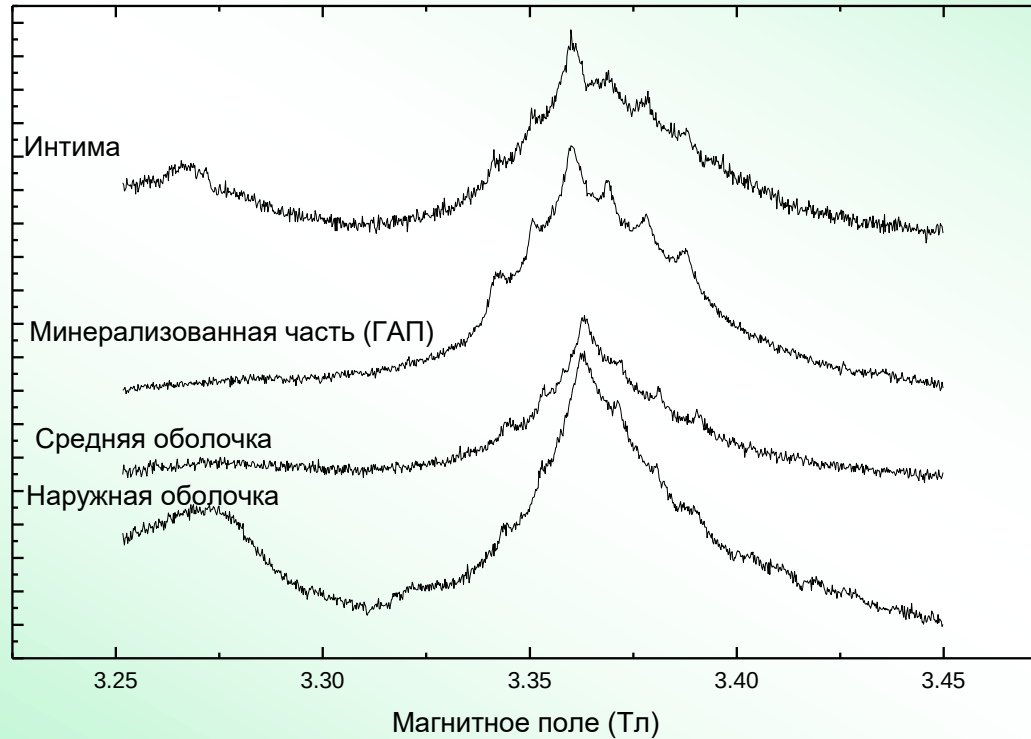
в) заборная часть
инструмента с
образцом.

Высокочастотная ЭПР-биопсия

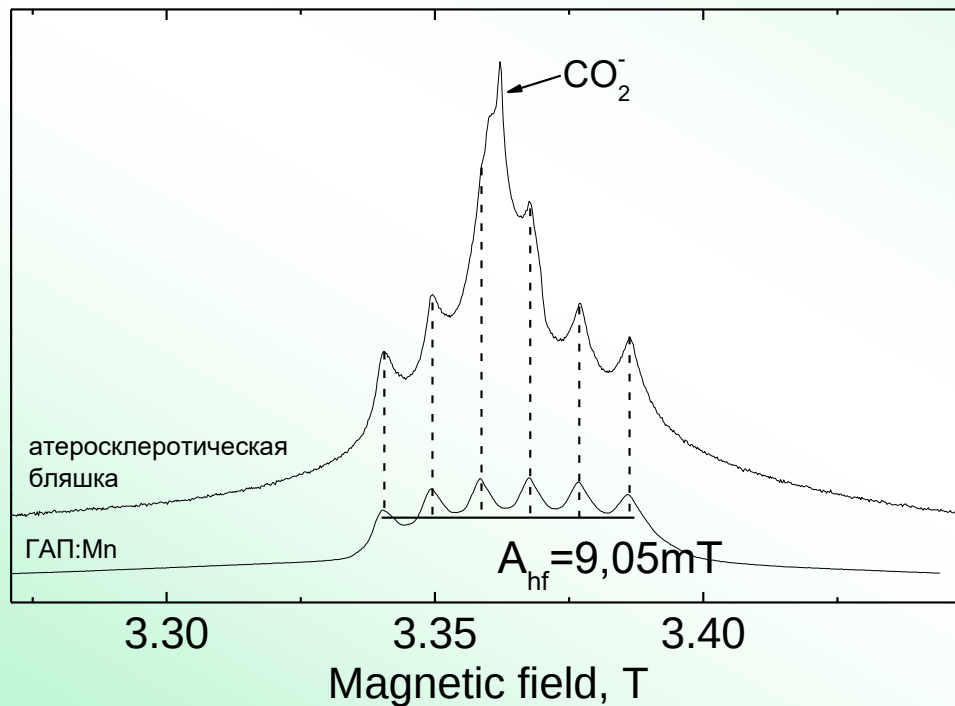


**Образец,
подготовленный
для сушки, в чашке
Петри.**

«Высокочастотная ЭПР-биопсия» образцов атеросклеротических бляшек



**Сравнение спектров ЭПР ионов Mn^{2+}
минерализованного слоя атеросклеротической бляшки
со спектром ЭПР ионов Mn^{2+} в гидроксиапатите**



Bruker ESP 300 (1990): 9 ГГц



Bruker Elexsys 580/680 (2007): 9 и 95 ГГц

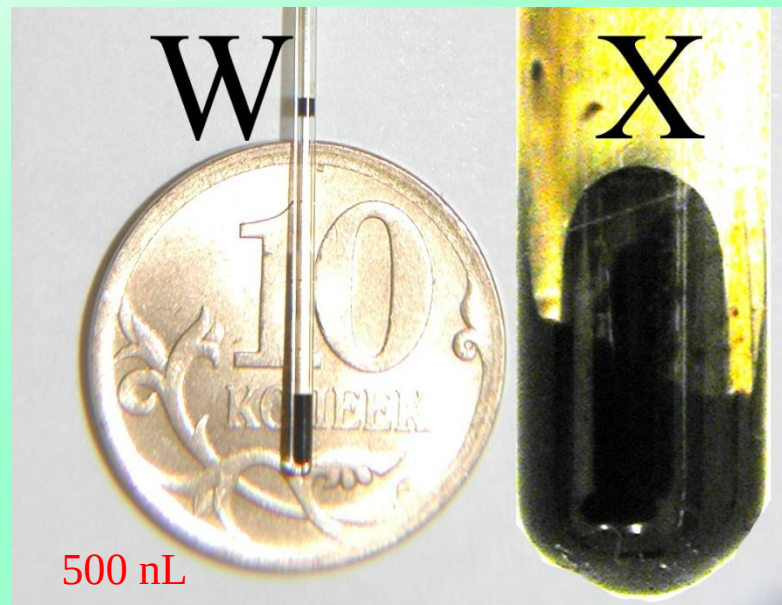


Некоторые вариации методов и методик ЭПР



Отличительные черты метода (преимущества)

Неразрушающий, высокочувствительный $\sim \nu^2$

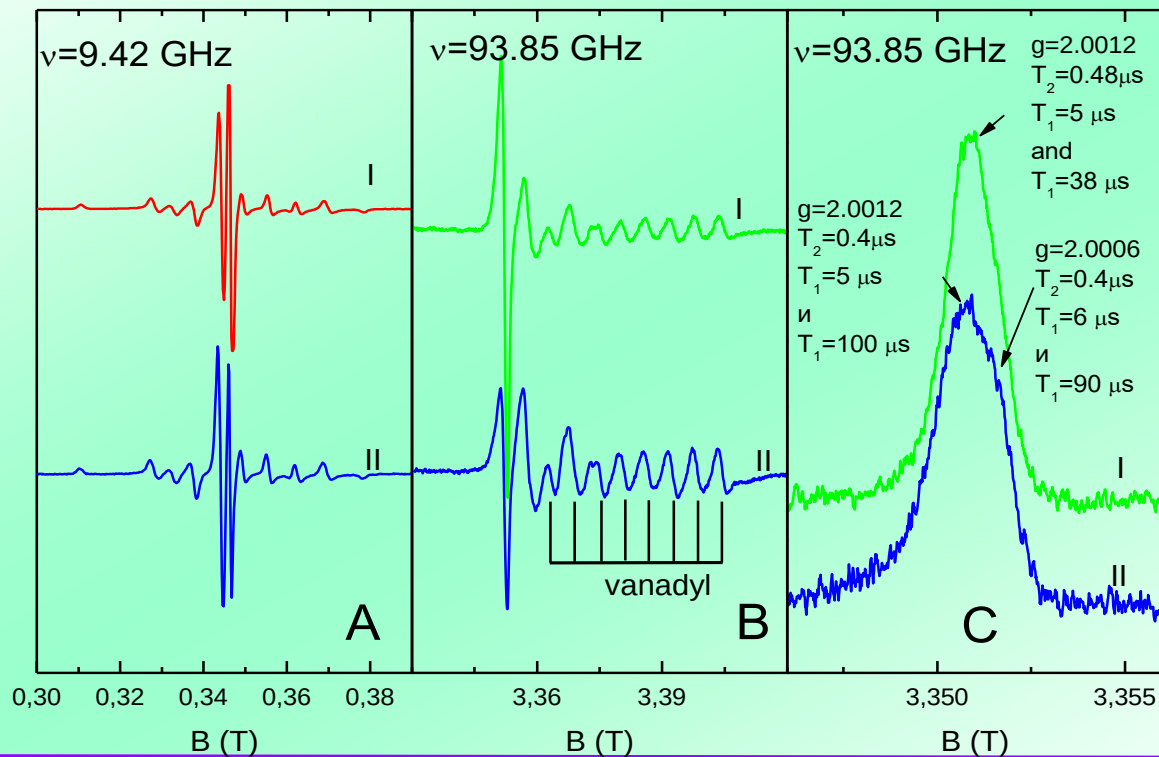


Образцы сырой нефти W и X band

Отличительные черты метода (преимущества)

Спектральное и временное разрешение

ЭПР сырой нефти из двух разных (I) и (II) месторождений РТ



**Парамагнитные центры – атомы, ионы,
химические комплексы, обладающие магнитным
моментом**

(обычно – с нечетным числом электронов)

**Элементы
группы железа,
редкоземельные
ионы,
органические и
неорганические
радикалы.
Спиновые метки
(зонды)**

**Дефекты в
кристаллах.
Радиационные или
фотоиндуцирован
ные центры
(воздействие УФ,
ИК, видимого
света...)**

**Продукты
химических
реакций.
Спиновые
ловушки.**



Должно ли быть ЯМР и ЭПР оборудование большим и дорогим?



Коммерческие настольные спектрометры



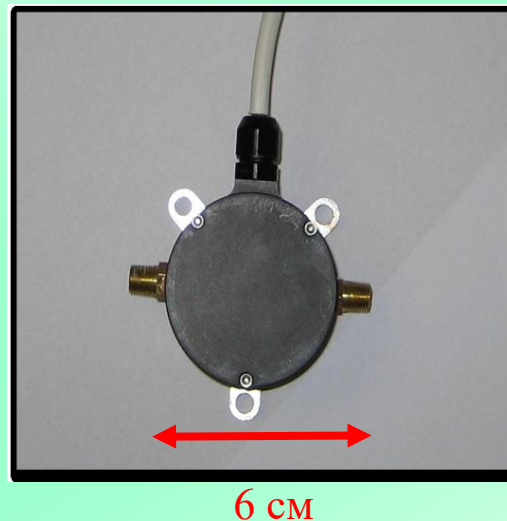
EMXmicro

The EMXmicro completes the EMX family and features an electronics cabinet with the footprint of a PC tower. The instruments micro cabinet can be combined with all electromagnets and microwave bridges from L- to Q-Band.

The standard software of the EMX series for data acquisition and processing is provided by WinACQ and WinEPR

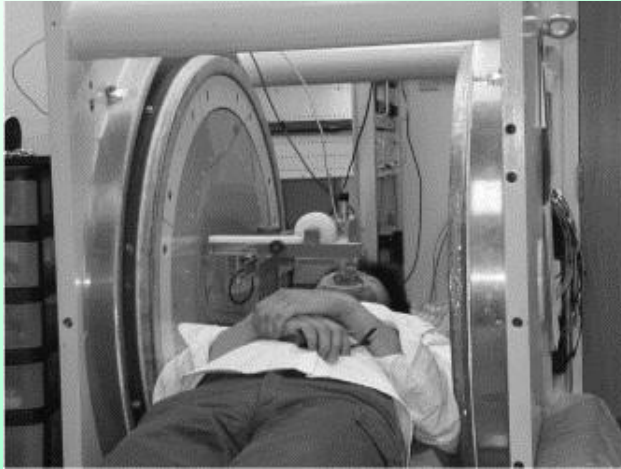


Коммерческие ЭПР-анализаторы сырой нефти и нефтепродуктов



- определение содержания асфальтенов и ванадия в сырой нефти
- определение начала термической деструкции машинных масел
- анализ выхлопных газов
- контроль процессов коксования
- определение концентрации химических присадок

ЭПР томографы



Н. Swartz (2005), 1 ГГц.
Стоматологические
исследования



Н. Halpern, Борис Эпель (2008)
Импульсный и стационарный ЭПР
томограф на 250 МГц для
исследования крыс и кроликов



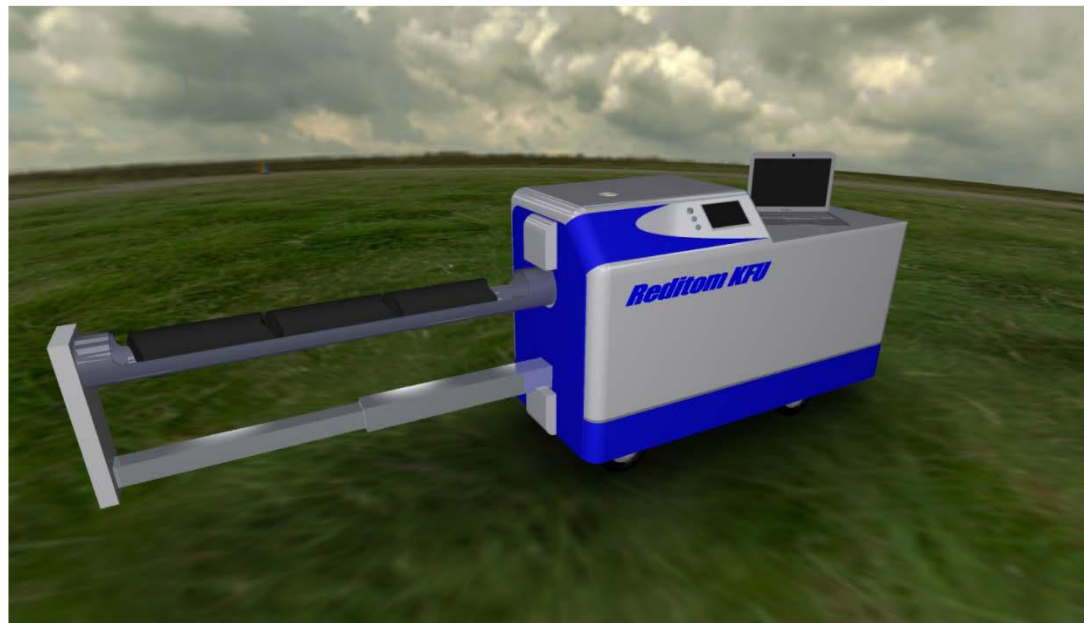


Разработка оборудования ЯМР

80 ПОБЕДА!



801-1000
12-15
401
5



$$\frac{\sin X}{n} = \sin X = 6$$

Дано: $\frac{1 + \sin X}{n}$

Решение: $\frac{1 + \sin X}{n} =$

$$= 1 + \sin X = 7$$

5. $s = v_0 t + \frac{a t^2}{2}$

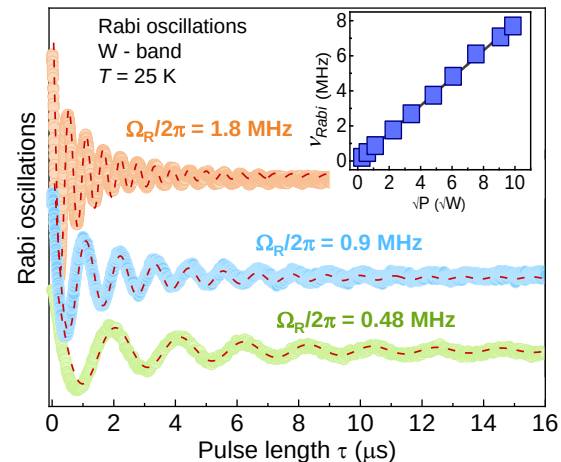
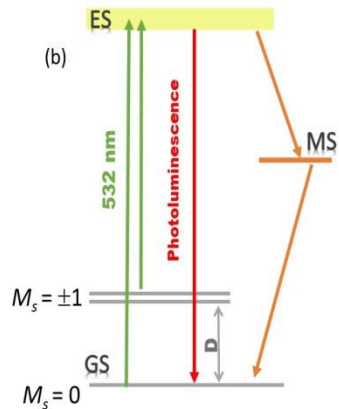
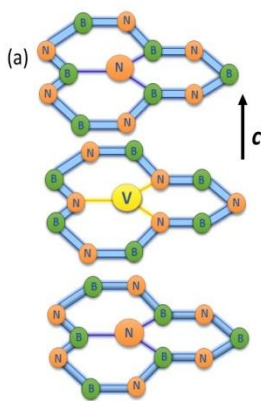
$$320 = 2 \times 16 \times a$$

$$a = \frac{320}{32} = 10 \text{ m/s}^2$$

Задачи лаборатории:

Развитие квантовых технологий с использованием оптически адресуемых кубитов на базе спиновых дефектов, активных при комнатной температуре в 3D- (карбид кремния, алмаз) и 2D-материалах (гексагональный нитрид бора, hBN), демонстрация их функциональных свойств в качестве квантовых битов информации (оптическая инициализация и считывание спина, когерентный контроль спиновых состояний)

Теоретическое исследование и предсказание свойств материалов для хранения информации и ее обработки, квантовой памяти и квантовых вычислений, устройств спинтроники, элементов батарей, сверхбыстрых оптических затворов, элементов интерфейса между фотоникой и электроникой.





РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
ФИРМЕННОГО СТИЛЯ КАЗАНСКОГО
ФЕДЕРАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА
ПРИ СОСТАВЛЕНИИ ПРЕЗЕНТАЦИИ



Спасибо за внимание!

Гафуров Марат Ревгерович
директор Института физики КФУ

kpfu.ru/physics

Marat.Gafurov@kpfu.ru
+7 (843) 233 72 82

