

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шерченков А. А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 168 с.
2. Андреев В. М., Грилихес В. А., Румянцев В. Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989. 308 с.
3. Patel M. R. Wind and solar power systems: design, analysis, and operation. New York, USA.: Taylor&Francis, 2006. 448 с.
4. Влияние температуры на эффективность солнечных батарей // GWS energy. URL: <http://gws-energy.ru/blog/40-vliyanie-temperatury-na-effektivnost-solnechnykh-batarej> (дата обращения 4.04.18).
5. Джумаев А. Я. Анализ влияния температуры на рабочий режим фотоэлектрической солнечной станции // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по матер. 46-й междунар. науч.-практ. конф. Новосибирск: Сибак, 2015. № 5 (42). С. 33–40.
6. Linxiao Z., Aaswath R., Ken X. Radiative cooling of solar cells // Optical. 2014. Vol. 1. P. 32–38.

V. N. Gulkov, I. D. Kolesnichenko, K. E. Korotkov
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HEATING SOLAR MODULES ON THE EFFICIENCY OF RADIATION CONVERSION

The article talks about the possibility of increasing the efficiency of solar modules when operating them under extreme conditions. The purpose of the article is to analyze the efficiency of solar modules with significant changes in temperature and intensity of exposure to solar radiation. The temperature and illumination level of the solar modules under study strongly influence the efficiency of the output power. Since the operating temperature can vary over a wide range, especially under continental conditions, it results, for example, in a noticeable decrease in the sensitivity of silicon solar cells in the long-wave region of the spectrum. The ways of reducing the temperature of the module are suggested, which make it possible to increase the efficiency of their operation. Installed on the back of the solar module, the thermal diffuser increases the output power by 8.5%, thereby increasing the conversion efficiency of the radiation.

Solar module, solar energy, solar cell, conversion efficiency, photodetector, thermal diffuser

УДК 539.143.43

Я. Ю. Марченко, Б. П. Николаев
ФГУП «Гос.НИИ ОЧБ» ФМБА России

Магнитная гетерогенность пористых материалов и ее проявление в спектрах ЯМР

Проведен теоретический анализ возможностей метода ЯМР для исследования морфологии гетерогенных сред. Показана взаимосвязь между параметрами спектров ЯМР высокого разрешения и интегральными параметрами гетерогенности среды. Проведен расчет положения линий ЯМР жидкой фазы вещества, локализованной в полостях сферической формы двух- и трехкомпонентных сред. Различия в магнитных восприимчивостях компонентов сред оказывает влияние на положение линий через механизм неоднородного уширения. Зависимости между положением линий ЯМР жидкостей, диамагнитными восприимчивостями компонентов, размагничивающими факторами и объемной долей дисперсных частиц имеют вид линейных уравнений. Степень дисперсности материала не оказывает прямого воздействия на положение линий ЯМР при постоянстве сферической формы включений. Результаты теоретического рассмотрения могут быть распространены на более сложные типы гетерогенных сред с порами сферической морфологии.

Пористые материалы, гетерогенная среда, спектры ЯМР, форма линии

Положение линий в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения отражает зеемановское распределение уровней энергии системы ядерных спинов, помещенных в постоянное магнитное поле. При измерении спектров ЯМР жидкостей, входящих в состав ге-

терогенных сред (дисперсии, композитные материалы), различие магнитных восприимчивостей отдельных фаз приводит к смещению и неоднородному уширению спектральных линий в зависимости от параметров гетерогенности среды, в частности от ее пористости [1]–[4]. Поэтому, в принципе, метод ЯМР может служить неразрушающим методом исследования морфологии гетерогенных сред. Большим преимуществом метода служит то, что он не требует предварительной подготовки образца – это особенно важно при изучении *in situ* систем с большим объемом удержания жидкой фазы и живых объектов *in vivo*. Разработанные методы магнитно-резонансной томографии (МРТ) позволяют находить пространственное распределение спиновой плотности тканей и конкурировать с традиционными методами рентгеновской и ультразвуковой диагностики. Однако широкому распространению применения МРТ в морфологических исследованиях материалов пока еще препятствует сложность и высокая стоимость аппаратуры. В предлагаемой статье показано, что, используя взаимосвязь между гетерогенным строением материала и распределением магнитной восприимчивости по объему образца, можно извлекать информацию о морфологии объекта на стандартных спектрометрах ЯМР высокого разрешения. Можно показать, что между положением линий ЯМР жидкостей, локализованных в порах аксиальной формы, и интегральными параметрами гетерогенности среды существуют простые математические соотношения, которые обеспечивают оценку асимметрии пор и магнитной восприимчивости.

В качестве первой расчетной модели рассматривается двухкомпонентная среда с неоднородностями сфероидной формы, помещенная в однородное магнитное поле H_0 в соответствии с типовой схемой эксперимента ЯМР. Предполагается, что система удовлетворяет требованиям наблюдения спектра ЯМР высокого разрешения жидкой фазы [5]. Диамагнитная восприимчивость сфероидов принимается равной χ_1 , а материала внешних областей сфероидов – χ_2 . Сфероидные включения распределены в среде случайным образом с объемной долей σ , причем их оси параллельны друг другу.

Положение максимума кривой резонансного поглощения ансамбля эквивалентных спинов ядер внутренних и внешних областей сфероидных включений вычисляется с помощью двойного усреднения величины магнитного поля по тра-

ектории движения отдельного ядра и последующего суммирования по ансамблю всех ядер жидкости внешних и внутренних областей сфероидов [5]–[8]. Процедура первого усреднения определяет положение и контур однородно уширенной линии ЯМР гомогенной жидкости, второе – вклады неоднородного уширения за счет гетерогенного строения среды [3].

Поле \bar{H} выражается через средние поля внутренних \bar{H}_{in} и внешних \bar{H}_{out} областей сфероидных включений:

$$\bar{H} = (1 - \sigma) \bar{H}_{out} + \sigma \bar{H}_{in}, \quad (1)$$

где σ – объемная доля сфероидных включений.

Напряженности полей \bar{H}_{in} и \bar{H}_{out} связаны друг с другом следующим образом [8]:

$$\bar{H}_{in} = (1 + \Delta\chi N_1) \bar{H}_{out}, \quad (2)$$

где $\Delta\chi = |\chi_2 - \chi_1|$ – разность диамагнитных восприимчивостей внутренних и внешних областей сфероидов; N_1 – размагничивающий фактор включений.

Среднее магнитное поле внутри гетерогенной среды в линейном по $\Delta\chi = |\chi_2 - \chi_1|$ приближении выражается следующим образом:

$$\bar{H} = H_0 (1 - N_2 \bar{\chi}), \quad (3)$$

где N_2 – размагничивающий фактор образца [6]; $\bar{\chi} = (1 - \sigma)\chi_2 + \sigma\chi_1$ – средняя магнитная восприимчивость гетерогенного материала [7].

Из (1)–(3) следуют выражения для значений напряженности полей во внутренних и внешних областях сфероидов:

$$\bar{H}_{in} = [1 - N_2 \chi_2 + N_1 \Delta\chi + \sigma \Delta\chi (N_2 - N_1)] \bar{H}_0, \quad (4)$$

$$\bar{H}_{out} = [1 - N_2 \chi_2 + \sigma \Delta\chi (N_2 - N_1)] \bar{H}_0. \quad (5)$$

Для учета намагничивания вещества следует умножить правые части выражений (4) и (5) на $(1 + \chi_1/3)$ и $(1 + \chi_2/3)$ соответственно [9].

Частота магнитного резонанса ν_0 ядер с гиромангнитным соотношением γ прямо пропорциональна внешнему магнитному полю [5]:

$$\nu_0 = \mu_0 \gamma H_0 / (2\pi), \quad (6)$$

где μ_0 – магнитная постоянная.

С учетом намагничивания вещества значения частот, соответствующих максимуму резонансного поглощения ядер внешних и внутренних областей сфероидов, определяются тривиальным образом из (4)–(6):

$$v_{\text{out}} = [1 + (1/3 - N_2)\chi_2 + \sigma \Delta\chi(N_2 - N_1)]v_0, \quad (7)$$

$$v_{\text{in}} = [1 + \chi_1/3 - N_2\chi_2 + N_1\Delta\chi + \sigma \Delta\chi(N_2 - N_1)]v_0. \quad (8)$$

В спектроскопии ЯМР высокого разрешения почти повсеместно измеряется не абсолютная частота резонанса как спектральная характеристика вещества, а положение линий ЯМР относительно сигнала резонанса ядер эталонного соединения. Сдвиг линии ЯМР вещества внутренних и внешних областей сфероидов, обусловленный магнитной гетерогенностью среды, относительно внешнего эталона, т. е. жидкости, помещенной в цилиндрический капилляр по центру образца, описывается членами в квадратных скобках формул (7), (8). Сдвиг линий ЯМР относительно внутреннего эталона, т. е. вещества, растворенного в исследуемой жидкости, отсутствует. Из (7), (8) следуют выражения, определяющие сдвиги частот линий ЯМР гетерогенных сред по отношению к сигналам соответствующих гомогенных жидкостей:

$$\delta v_{\text{in}} = -(1 - \sigma)(N_2 - N_1)\Delta\chi v_0, \quad (9)$$

$$\delta v_{\text{out}} = \sigma \Delta\chi(N_2 - N_1)v_0. \quad (10)$$

Как видно из (9), (10), положение линий резонанса в гетерогенной среде определяется не только молекулярными характеристиками вещества, но и параметрами магнитной гетерогенности χ_1 , χ_2 , σ . Чем больше разница между диамагнитными восприимчивостями вещества сфероидных полостей и внешней средой, тем сильнее смещается линия резонанса. Наблюдаемая форма линии ЯМР есть суперпозиция отдельных линий ЯМР от ядер, расположенных в точках с различными значениями магнитного поля, что отражается на положении кривой резонансного поглощения и ведет к изменению ее формы за счет неоднородного уширения. Измерение химических сдвигов ядер жидкой фазы осуществляется с высокой точностью, поэтому соотношения (9), (10) дают возможность оценивать диамагнитную восприимчивость вещества, диспергированного в среде, если известны диамагнитная восприимчивость среды и объемная доля дисперсных частиц σ . Необходимым требованием является выполнение

условия сфероидной формы частиц, их параллельной ориентации и равномерного случайного распределения в пространстве. Степень измельчения не влияет на конечный результат при размерах частиц не меньше 1 мкм. Если из независимых данных известны значения параметров, входящих в (9), (10), то проверка выполнения этих соотношений представляет собой способ оценки степени отклонения от сфероидной формы неоднородностей, входящих в материал.

Структура гетерогенных материалов отличается большим разнообразием. К материалам, на которые распространяется действие полученных закономерностей неоднородного уширения линии ЯМР, относятся трехкомпонентные системы. Рассматриваемая система состоит из зерен сфероидной формы с диамагнитной восприимчивостью χ_{II} , равномерно распределенных в среде с диамагнитной восприимчивостью χ_2 . Сфероиды ориентированы под углом γ к направлению магнитного поля \vec{H}_0 . Внутри зерен находятся макровключения из другого вещества с диамагнитной восприимчивостью χ_1 , которые также имеют форму сфероидов с направлением главных осей вдоль продольных осей зерен.

Объемное содержание крупнозернистого компонента в образце принимается равным σ , а мелкозернистого σ_1 . Система удовлетворяет условиям наблюдения резонанса, ранее принятым для двухкомпонентного случая.

Считая, что внутреннее поле мелкозернистых включений определяется полем H макрополостей, в линейном приближении по $\Delta\chi$ можно рассчитать индукцию поля по вышеописанной схеме напряженности поля внутри $H_{\text{I in}}$ и вне $H_{\text{I out}}$ полостей мелкозернистых включений. Индукция магнитного поля имеет вид

$$B_{\text{I}} = \mu_0 H_0 \{1 + \chi_{\text{II}}/3 - N_2\chi_2 + N_1(\chi_{\text{II}} - \chi_1) \times \\ \times (1 - \sigma) + [(1 - \sigma)N_1 + \sigma N_2](\Delta\chi - \chi_{\text{II}})\},$$

$$B_{\text{II}} = \mu_0 H_0 \{1 + \chi_{\text{II}}/3 - N_2\chi_2 + N_1\sigma_1(\chi_{\text{II}} - \chi_1) + \\ + [(1 - \sigma)N_1 + \sigma N_2](\Delta\chi - \chi_{\text{II}})\},$$

соответственно, смещение линий магнитного резонанса ядер вещества этих полостей относительно положения линий гомогенных жидкостей в поле H_0 описывается соотношениями

$$\delta_{\text{II}0} = \{-(1-\sigma)(N_2 - N_1)(\chi_2 - \chi_{\text{II}}) + \sigma^I(\chi_{\text{II}} - \chi_{\text{I}})[N_1 - N_1 + \sigma(N_2 - N_1)]\} v_0, \quad (11)$$

$$\delta_{\text{I}0} = -\{(1-\sigma)(N_2 - N_1)(\chi_2 - \chi_{\text{II}}) + (\chi_{\text{II}} - \chi_{\text{I}}) \times [(1-\sigma_{\text{I}})(N_1 - N_1) + (1-\sigma_{\text{I}})(N_2 - N_1)]\} v_0, \quad (12)$$

$$\delta_{\text{out}} = \sigma(N_2 - N_1)(\Delta\chi - \chi_{\text{II}}) v_0. \quad (13)$$

Частотные сдвиги линий ЯМР определяются уравнениями

$$\delta v_{\text{II out}} = \left[-(1/3 - N_1)(\chi_2 - \chi_{\text{II}}) + \sigma_{\text{I}}(N_1 - N_1)(\chi_{\text{II}} - \chi_{\text{I}}) \right] v_0, \quad (14)$$

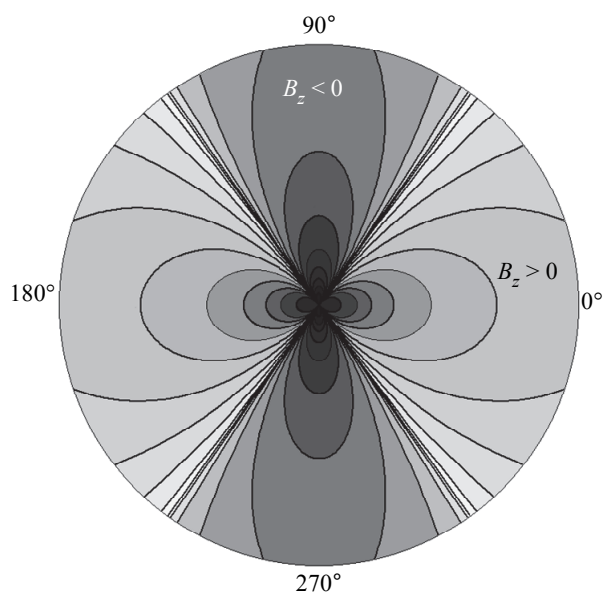
$$\delta v_{\text{I in}} = -\left\{ (1/3 - N_1)(\chi_2 - \chi_{\text{I}}) + (\chi_{\text{II}} - \chi_{\text{I}}) \times \left[1 - N_1 - \sigma^I(N_1 - N_1) \right] \right\} v_0, \quad (15)$$

$$\delta v = -(1 - N_1)(\chi_{\text{II}} - \chi_{\text{I}}). \quad (16)$$

Сходство выражений (11)–(16) и (9), (10) говорит об одинаковом характере влияний магнитной гетерогенности сфероидального типа морфологии двух- и трехкомпонентных систем на положение линии ЯМР жидкой фазы, локализованной в полостях такой симметрии. По-видимому, основные результаты расчета сохраняют силу и для систем с дальнейшим усложнением морфологии среды при введении еще более мелких включений. Результаты теоретического анализа можно проверить на композитных материалах, подвергнутых растяжению вдоль одной из осей и содержащих в качестве включений жидкую фазу. Приемлемой, но технически более трудно реализуемой схемой проверки может быть наблюдение потока эмульсии методом ЯМР. Меняя скорость потока, можно варьировать степень асимметрии сфероидальных эмульсионных частиц. В случае полостей сферической формы результаты расчета совпадают с ранее полученными в [3]. На основании теоретического анализа можно сделать выводы, что магнитная гетерогенность пористых сред, содержащих полости сфероидальной формы, оказывает сильное влияние на положение и ширину линий ЯМР жидкой фазы. Диамагнитные восприимчивости компонентов зависят от объемных долей и размагничивающих факторов и имеют вид линейных уравнений, что дает возможность достаточно просто оценивать каждый из параметров через остальные. Степень дробления включений не оказывает влияния на положение ли-

ний в спектре ЯМР жидкой фазы в пористых сорбирующих материалах, если не меняется сфероидальная форма частиц. Схема расчета может быть распространена на более сложные морфологические варианты сред с порами сфероидальной формы и ориентированными в одном направлении [8], [9].

При переходе к крайнему случаю максимального превышения длины продольной оси сфероида по отношению к поперечному размеру распределение магнитного поля такого волокнистого материала будет определяться индуцируемыми полями цилиндров и их ориентацией по отношению к внешнему магнитному полю. В предположении полного усреднения диполь-дипольных взаимодействий между спинами ядер за счет интенсивного молекулярного движения следует ожидать сильной трансформации спектров ЯМР в зависимости от типа симметрии решетки расположения цилиндрических тел. Решение такой магнитостатической задачи для простых случаев квадратной или гексагональной решетки расположения центров цилиндров ведет к расчетной форме линии, напоминающей формы линий квадрупольных ядер в анизотропных жидкокристаллических средах [10]. В отличие от классического «пейковского» дублетного расщепления могут наблюдаться сателлитные линии в положениях, несимметричных относительно основной линии резонанса. Встает вопрос о возможности искусственного подавления резонанса, который, как показывает практика, реализуется в редких случаях пористых материалов со строго выдержанным размером и ориентацией пор. Любые дефекты материала – поликристалличность, многофазность структуры и т. п., делают такой подход нереалистичным. В ряде случаев магнитные неоднородности поля, индуцируемые включениями, можно рассматривать в приближении суперпозиции отдельных магнитных диполей. Известно, что однородно намагниченные сферы создают поле, описываемое магнитным диполем. На рисунке приведено распределение z -компоненты индукции магнитного поля B_z сферической частицы в полярной системе координат. Зоны градиентов магнитного поля, создаваемые такими частицами, влияют на прецессию диффундирующих в их окрестности спинов ядер, сокращая эффективное время спин-спиновой релаксации.



Отдельного обсуждения заслуживает известный метод подавления вклада макронеоднородностей магнитного поля с помощью многоимпульсных последовательностей типа Карра–Перселла. Как следует из классических результатов исследований спинового эха в жидкостях, последовательное применение 90° - и 180° -х радиочастотных импульсов дает эффект сужения линий в поле линейного градиента [11]. В случае магнитно-гетерогенных материалов с включением сфероидов можно также ожидать существенного подавления неоднородностей магнитного поля только при определенных соотношениях длины диффузионного пути ядер между градиентными зонами.

Предлагаемый в данной работе формализм описания спектров ЯМР в магнитно-гетерогенных средах (при определенных допущениях выполнения линейности в зависимости поля от магнитной восприимчивости среды) также распространяется на широкий класс объектов, содержащих ферро- и суперпарамагнитные частицы. Интерес к созданию целевых магнитных

микроносителей рецепторных биолигандов для МРТ-диагностики онкологических заболеваний инициировал проведение теоретических и экспериментальных изысканий в области изучения резонанса ядер под действием возмущающих факторов магнитной среды [12]–[14]. Обнаруженные закономерности смещения линий ЯМР, вызванные различием магнитной восприимчивости на границе макронеоднородностей, сохраняют силу для материалов с ферромагнитными включениями. Новым является сильно выраженное сокращение эффективного времени спин-спиновой релаксации, которое приводит к резкому уширению спектральных линий. Последнее используется в технике неинвазивной МРТ-диагностики с применением так называемых контрастирующих агентов. Введение в организм магнитных частиц позволяет усиливать магнитную гетерогенность биологического материала в окрестности дисперсных частиц и тем самым увеличивать контраст визуализируемых изображений МРТ. Область молекулярной диагностики с применением техники искусственного усиления магнитной гетерогенности в настоящее время интенсивно развивается. Основные проблемы в интерпретации МР-изображений заключаются в нахождении границы выполнения соотношений для фактора магнитных макронеоднородностей при переходе к дисперсности наноразмерного масштаба, при которой магнитный микрорельеф оказывает существенное воздействие на релаксационные процессы спинов ядер при их диффузионном перемещении в области градиентов поля. Однако, учитывая недостаточную разрешающую способность (порядка 1 мм) современных МРТ-установок высокого поля для исследования организма человека, можно считать корректными простые оценки значений магнитного поля по соотношениям для макронеоднородностей сфероидной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манк В. В. Особенности спектров ЯМР молекул в гетерогенных системах // Укр. хим. журн. 1978. Т. 44, № 9. С. 911–918.
2. Манк В. В., Куриленко О. Д. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР. Киев: Наук. думка, 1976. 80 с.
3. Расчет неоднородного уширения линий ядерного магнитного резонанса в дисперсиях частиц сферической формы / А. Е. Лукъянов, А. Н. Булыгин, Б. П. Николаев, Л. Н. Петров // Коллоидный журн. 1982. Т. 44, № 1. С. 35–40.
4. Homer J. Dispersed liquid phase referencing of NMR spectra // J. of Magnetic Resonance. 1983. Vol. 54, № 1. P. 1–8.
5. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 504 с.
6. Арфкен Г. Математические методы в физике. М.: Атомиздат, 1970. 712 с.
7. Зоммерфельд А. Электродинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 504 с.
8. Синтез и изучение магнитно-релаксационных свойств магнитного микроносителя на основе пористо-

го стекла / И. Н. Воеводина, Я. Ю. Марченко, Б. П. Николаев, Л. Ю. Яковлева // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, вып. 7. С. 1114–1120.

9. Синтез микросферических частиц целлюлозы и изучение магнитно-релаксационных характеристик их композитов с ионами Fe(III) / А. Г. Болдырев, В. А. Молошников, Б. П. Николаев, Т. П. Сушко, В. В. Михалев, Т. А. Хрущева // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85, вып. 1. С. 147–150.

10. Лукьянов А. Е., Булыгин А. Н., Николаев Б. П. Роль магнитной неоднородности при исследовании состояния воды в дисперсных средах методом ЯМР // Вода в биологических системах и их компонентах. 1983. Вып. 5. С. 115–127.

11. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1991. 256 с.

12. Богачев Ю. В., Марченко Я. Ю., Николаев Б. П. Исследования ЯМР контрастирующих свойств суперпарамагнитных наночастиц оксида железа // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2012. № 2. С. 10–15.

13. Исследование магнитных наносuspензий биомедицинского применения / Т. М. Зимина, А. В. Соловьев, В. В. Лучинин, Г. А. Баранов, Б. П. Николаев, Л. Ю. Яковлева, Я. Ю. Марченко, О. В. Елисеев // Биотехносфера. 2011. № 1–2 (13–14). С. 75–86.

14. Диагностический магнитный резонанс / Ю. В. Богачев, М. Н. Князев, Я. Ю. Марченко и др. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2013. 212 с.

Ya. Yu. Marchenko, B. P. Nikolaev

Institute of Highly Pure Biopreparations, St. Petersburg, Russia

MAGNETIC HETEROGENEITY OF POROUS MATERIALS AND ITS MANIFESTATION IN NMR SPECTRA

A theoretical analysis of the capabilities of the NMR method for the study of the morphology of heterogeneous media was carried out. The relationship between the parameters of high-resolution NMR spectra and the integral parameters of medium heterogeneity is shown. The position of the NMR lines of the liquid phase of a substance localized in the spheroid cavities of two and three-component media was calculated. The difference in the magnetic susceptibilities of the components of the media affects the position of the lines through the mechanism of inhomogeneous broadening. The relationships between the position of the NMR lines of liquids, the diamagnetic susceptibilities of the components, the demagnetizing factors, and the volume fraction of dispersed particles have the form of linear equations. The degree of dispersion of the material does not directly affect the position of the NMR lines with the constancy of the spheroid shape of the inclusions. The results of theoretical consideration can be extended to more complex types of heterogeneous media with spheroid morphology pores.

Porous materials, heterogeneous media, NMR spectra, line form