

6-2005-74

На правах рукописи  
УДК 544.58

ФИЛОСОФОВ  
Дмитрий Владимирович

РАДИОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ  
МЕТОДА ВОЗМУЩЕННЫХ УГЛОВЫХ  
ГАММА-ГАММА КОРРЕЛЯЦИЙ  
В ИССЛЕДОВАНИЯХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД  
НА ПРИМЕРЕ  $^{111}\text{In}$  И  $^{111\text{m}}\text{Cd}$

Специальность: 02.00.14 — радиохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

С 413

Москва 2005

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем им. В.П. Джелепова  
Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Научные руководители:

кандидат химических наук Новгородов А.Ф.

кандидат физико-математических наук Аксельрод З.З.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Макаров Е.Ф.

кандидат химических наук, доцент Куликов Л.А.

Ведущая организация:

Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва.

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г. в \_\_\_\_ час. \_\_\_\_ мин. на  
заседании диссертационного совета Д 501.001.42 при МГУ им. М.В.  
Ломоносова по адресу: ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, химический  
факультет, кафедра радиохимии, аудитория № 108.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета  
МГУ им М.В. Ломоносова.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Бунцева И.М.

**Актуальность проблемы.** Метод возмущенных угловых корреляций (ВУК) относится к физике сверхтонких взаимодействий (СТВ). Этот метод основан на явлении угловой корреляции ядерных излучений и возможности возмущения этой корреляции за счет взаимодействия электромагнитных моментов ядра с внеядерными полями окружения. Экспериментальные параметры, получаемые методом ВУК, позволяют изучать локальное окружение ядра-зонда: микроструктуру вещества и динамические свойства его составных частиц. Основными достоинствами метода ВУК являются:

1. Возможность исследовать вещество в газообразном, жидком и твердом состоянии.
2. Неинвазивность метода - сам процесс измерения не требует, чтобы на изучаемую систему осуществлялось какое-либо внешнее воздействие.
3. Крайне малое требуемое количество радионуклида зонда. Для  $^{111}\text{In}$  необходимая активность 300кБк, что эквивалентно  $10^{11}$  г ( $10^{13}$  моль), а при объеме образца 1мл дает концентрацию индия  $10^{10}$  М.
4. Широкий интервал возможных объемов образцов - от 1 мкл до 1 л.
5. Простота введения в эксперимент дополнительной аппаратуры.

Актуальной задачей метода ВУК в радиохимии является использование уникальных возможностей, которые открывает метод по изучению микроструктуры и динамических свойств составных частиц конденсированного вещества, и прежде всего жидкости. Особенно актуальным является изучение систем, в которых радионуклид-метка находится в ультрамикроразбавлениях.

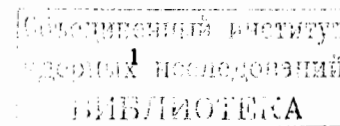
### Цели диссертационной работы:

- во-первых, разработать методики получения радиохимически чистых препаратов  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  с высокой удельной активностью и провести измерения ВУК с образцами, приготовленными на их основе.

- во-вторых, провести анализ полученных результатов для изучения физико-химических свойств In и Cd и их соединений, а также содержащих их сред.

**Направление исследований.** Исследовались спектры ВУК комплексов  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  низкой и средней молекулярной массы в полярных жидкостях. Измерения проводились с образцами в жидком и замороженном состояниях.

**Методы исследований.**  $^{111}\text{In}$  нарабатывался на ускорителе У-200 ЛЯР ОИЯИ облучением серебра  $\alpha$ -частицами. Для выделения  $^{111}\text{In}$  из материала мишени использовалось соосаждение с гидроокисью La. Дальнейшая очистка  $^{111}\text{In}$  проводилась с использованием катионнообменной хроматографии. Для приготовления генератора  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111m}\text{Cd}$  применялась экстракционная хроматография. Измерения ДВУК и ИВУК проводились на 4-х детекторном спектрометре, построенном в ЛЯП ОИЯИ. Кроме этого, для измерения ИВУК была разработана методика с использованием одного полупроводникового детектора (метод ОВУК). Для измерения pH образцов использовался pH-метр с микроэлектродом.



**Научная новизна.** Впервые разработан генератор  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111m}\text{Cd}$ . Впервые сравнены экспериментальные спектры ВУК  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  в одинаковых условиях при изучении динамического характера возмущения в замороженных растворах. Впервые изучалось ВУК в зависимости от вязкости среды, типичное для физико-химического анализа: состав-свойство в случае, когда органическая фаза имела меньшую вязкость по отношению к воде. Впервые при изучении ВУК на одном полупроводниковом спектрометре применялась нормировка с использованием рентгеновского излучения. Впервые изучалась ВУК на одном полупроводниковом спектрометре с использованием  $^{111m}\text{Cd}$ . Впервые определялись количественные характеристики комплексообразования In с ДОТА.

**Достоверность и обоснованность.** Полученные результаты продемонстрировали возможность корректной интерпретации спектров ВУК на основе предсказуемости физико-химических форм материнского радионуклида, опирающейся на знания о физико-химических свойствах данного элемента. Измерения по отработке метода ОБУК проводились на двух детекторах из сверхчистого германия с бериллиевыми окнами объемами 65 и 200 см<sup>3</sup>. Близкие значения данных, полученных с использованием этих двух детекторов, а также их согласие с данными, полученными с использованием спектрометра ДВУК, позволяют говорить о корректности разработанного метода ОБУК.

**Практическая полезность.** Разработанная методика ВУК на одном полупроводниковом спектрометре с нормировкой, использующей рентгеновское излучение, позволяет контролировать и/или исследовать физико-химическое состояние  $^{111}\text{In}$  – радионуклида широко применяемого в ядерной медицине. Уточнена доля распада  $^{111}\text{In}$  на изомерное состояние 396 кэВ ( $^{111m}\text{Cd}$ ).

**Реализация результатов.** Разработанные методики получения радиопрепаратов  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$ , методики приготовления образцов, привлечение радиохимических приемов и знаний работы с радионуклидами с высокой удельной активностью, позволяют расширить область исследования комплексов металлов методом ВУК в жидкости (интервал концентраций, предотвращение или изучение сорбции, изучение систем с низкой растворимостью соединений данных элементов и т.п.). Принципиально важным является указание на увеличение возмущения угловой корреляции в водно-органических средах не пропорциональное увеличению динамической вязкости раствора. Изучение данного явления может послужить ключом к более детальным знаниям строения и динамики образования-распада комплексов металлов в этих жидкостях, с учетом того, что метод ВУК позволяет работать с ультрамикроразбавлениями данных элементов. Весьма перспективным представляется совместное исследование комплексов металлов в водно-органических средах методами ВУК и электромиграции.

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на международном XLIX совещании по ядерной спектрометрии в Дубне (РФ), на международной конференции "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика" в Казани (РФ), на международной XXXVI физической школе в Закопане (Польша), на XII международной конференции по сверхтонким взаимодействиям в Парк Сити (США), на XVI международном симпозиуме по ядерным квадрупольным взаимодействиям в Хиросиме (Япония), на рабочей группе по

ядерной химии ежегодного собрания химического общества Германии в Вюрцбурге (ФРГ), на международной конференции по ядерной химии и радиохимии (NRC-6) в Аахене (ФРГ), на рабочем совещании "Химия лантаноидов для диагностики и терапии" (COST D18) в Ла-Корунье (Испания) и на семинарах по физике низких энергий ЛЯП ОИЯИ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации 117 страниц. Диссертация содержит 41 рисунок и 10 таблиц. Список литературы включает 103 наименований.

**Вклад автора.** Все работы, на которых основывается диссертационная работа, выполнены по идеям автора и при его непосредственном участии. При самом активном участии автора была разработана методика получения  $^{111}\text{In}$ . Вклад автора был решающим при разработке радионуклидного генератора  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111m}\text{Cd}$ . Диссертант предложил и разработал методику исследования физико-химических свойств  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  на одном полупроводниковом детекторе с использованием нормировки на пики суммирования с рентгеновским излучением. Исследования ВУК  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  в водных растворах в жидком и замороженном состояниях проводились при непосредственном участии автора. Им предложено объяснение динамического характера возмущения во льду подвижностью ориентационных и ионных дефектов в данной среде. Автор предложил исследовать водно-метанольные смеси для изучения механизма флуктуации электрических полей в жидкости. Он явился инициатором определения констант гидроксообразования  $\text{In}$  и кинетических констант образования комплексов  $\text{In}$ -ДОТА.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определяется актуальность применения ВУК в радиохимии. Сформулированы цели работы и обоснован выбор предмета исследования.

В **первой главе** дается краткий обзор современного состояния применения ВУК в химии и других родственных науках, изучающих строение вещества.

В **разделе 1** дается характеристика метода ВУК в сравнении с другими ядерно-физическими (табл.1) и радиохимическими методами исследования вещества.

Таблица 1

Характеристика	ЯМР	МС	ВУК
Концентрация пробных атомов в образце	$10^{18}$	$10^{14}$	$10^{11}$
Возможность проведения измерений при любых температурах	Да	Нет	Да
Возможность проведения измерений в любом агрегатном состоянии образца	Да	Нет	Да
Измерение электрического квадрупольного взаимодействия	Да	Да	Да
Измерение магнитного сверхтонкого взаимодействия	Да	Да	Да
Измерение химического сдвига	Да	Да	Нет
Возможность измерений <i>in vivo</i>	Да	Нет	Да
Возможность измерений без внешнего электромагнитного поля	Нет	Да	Да

**ЯМР** - ядерный магнитный резонанс, **МС** - масс-спектрометрия

В разделе 2 рассматривается теория метода  $\gamma\gamma$ -ВУК.

На рис.1 показаны схемы распада радионуклидов  $^{111}\text{In}$  и  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ , часто используемых в методе  $\gamma\gamma$ -ВУК. Для определения угловой зависимости относительной вероятности совпадения каскадных  $\gamma$ -квантов  $W(\theta)_{\text{эксп}}$  в традиционном методе  $\gamma\gamma$ -ВУК применяют установки, подобные показанной на рис.2. Теоретически функция угловой корреляции, зависящая от времени сверхтонкого взаимодействия, дается следующим выражением:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_2(t)P_2(\cos\theta) + A_{44}G_4(t)P_4(\cos\theta), \quad (1)$$

где:  $A_n$  – коэффициенты угловой корреляции при четных полиномах Лежандра ( $P_n$ ),  $t$  – время между испусканием  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  (время сверхтонкого взаимодействия),  $G_k(t)$  – дифференциальный фактор возмущения (ДФВ).

По типу измерения ВУК разделяют на:

- метод, измеряющий дифференциальную ВУК (ДВУК) ( $\tau_0 \ll \tau$ , где  $\tau_0$  - временное разрешение схемы совпадений,  $\tau$ -время жизни промежуточного уровня каскада).
- метод, измеряющий интегральную ВУК (ИВУК) ( $\tau_0 > \tau$ ).

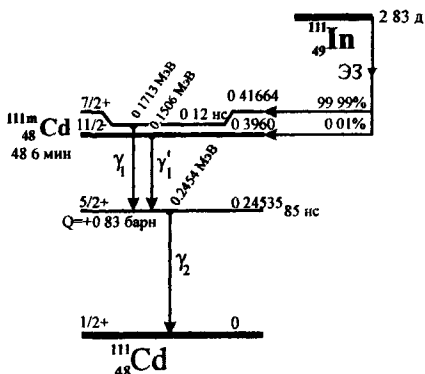


Рис.1. Схемы распада  $^{111}\text{In}$  и  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ .

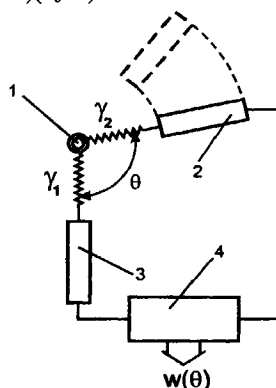


Рис.2. Схема установки  $\gamma\gamma$ -ВУК: 1 - источник; 2,3 - детекторы; 4 - схема совпадений.

Интегральный фактор возмущения (ИФВ) равен:

$$G_k(\infty) = \overline{G_k(\infty)} = \overline{G_k(0, \infty)} = \frac{\int_0^{\infty} G_k(t) \cdot e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} G_k(t) \cdot e^{-t/\tau} dt. \quad (2)$$

В случае квадрупольного взаимодействия частоту квадрупольного взаимодействия  $\omega_Q$  вводят следующим образом.

$$\omega_Q = -\frac{eQV_{ZZ}}{4I[2I-1]\hbar}, \quad (3)$$

где:  $e$ -заряд электрона;  $Q$ -квадрупольный электрический момент ядра;  $V_{ZZ}$ -градиент электрического поля;  $I$ -спин ядра;  $\hbar$ -постоянная Планка.

Угловая частота  $\omega_0$  (называемая «фундаментальной»), эквивалентная наименьшей, не равной нулю разности энергий расщепленных  $m$ -состояний, есть

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q & \text{для целых } I \\ 6\omega_Q & \text{для полуцелых } I \end{cases} \quad (4)$$

Различают возмущение статическими полями (характерно для твердого тела) и переменными во времени (характерно для жидкого состояния). ДФВ в случае статического характера ВУК записывается как :

$$G_k(t) = \sum_n s_{kn} \cos(n\omega_0 t), \quad (5)$$

где  $s_{kn}$  - табулированные геометрические коэффициенты. ИФВ  $G_k(\infty)$  в случае статического характера ВУК при аксиально-симметричном ГЭП дается выражением

$$G_k(\infty) = \sum_n s_{kn} \frac{1}{1 + (n\omega_0 \tau)^2}. \quad (6)$$

Возмущение электрическим полем, зависящим от времени (динамический характер возмущения), описывается различными моделями.

Модель слабых столкновений дает следующее выражение ДФВ:

$$G_k(t) = e^{-\lambda_k t}, \quad \lambda_k = K \overline{\omega_Q^2} \tau_C. \quad (7)$$

Постоянная релаксации  $\lambda_k$  кроме  $\omega_Q$  зависит от  $\tau_C$  - характеристического времени корреляции, которое определяется скоростью флуктуации градиентов электрического поля. Для конкретного изотопа  $K$  является константой, которая зависит от спина промежуточного уровня и  $k$ . В случае когда  $I=5/2$  и  $k=2$ :  $K=100.8$ . ИФВ определяется в этом случае как:

$$G_k(\infty) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} e^{-\lambda_k t} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{1}{1 + \lambda_k \tau}. \quad (8)$$

В *разделе 3* рассмотрено влияние постэффектов ядерных превращений на ВУК.

В *разделе 4* рассмотрены измеряемые методом ВУК параметры СТВ и их применение для определения физико-химических свойств изучаемых систем.

В *разделе 5* рассмотрены требования к радионуклидам, используемым в методе.

В *разделе 6* рассмотрены вопросы получения радиоактивных препаратов и приготовление образцов для ВУК спектрометрии

В *разделе 7* рассмотрена методика измерения  $\gamma$ -ВУК.

В *первой части* рассмотрены многодетекторные установки. Так как телесные углы, образуемые детекторами, имеют конечную величину,  $W(\theta)_{\text{экс}}$  равно:

$$W(\theta, t)_{\text{экс}} = 1 + Q_2 A_{22} G_2(t) P_2(\cos \theta) + Q_4 A_{44} G_4(t) P_4(\cos \theta), \quad (9)$$

где  $Q_2$  и  $Q_4$  - геометрические поправки.

Во второй части рассмотрена возможность измерения ИВУК на одном полупроводниковом детекторе. На рис.3 показан  $\gamma$ -спектр  $^{111}\text{In}$ , измеренный с использованием HPGe-детектора с бериллиевым окном. На спектре видны как пики, соответствующие энергиям  $\gamma$ - и рентгеновских излучений этих изотопов, — одиночные пики (ОП), так и пики, соответствующие суммам энергий этих излучений в различных комбинациях, — пики суммирования (ПС). ПС называют истинным (ИПС), если суммируются генетически связанные излучения. Относительная вероятность регистрации каскадных гамма-квантов  $\gamma_n, \gamma_m$  в пике суммирования зависит от  $W(\theta, \infty)$ .

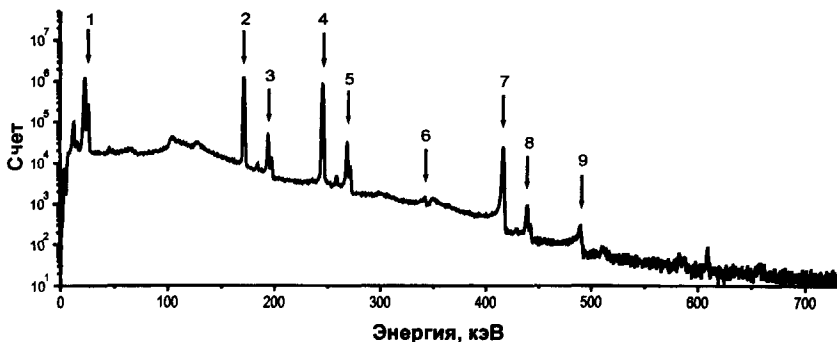


Рис.3.  $\gamma$ -спектр  $^{111}\text{In}$ :

1 — пики рентгеновского излучения ( $K_{\alpha, \beta}$ ); 2,4 — пики каскадных  $\gamma$ -квантов (171,3 и 245,4 кэВ), 3,5 — пики суммирования рентгеновского излучения и каскадных  $\gamma$ -квантов, 6,9 — пики случайных совпадений (171,3+171,3 и 245,4+245,4), 7 — пик суммирования каскадных  $\gamma$ -квантов (171,3+245,4), 8 — пик тройного суммирования (171,3+245,4+  $K_{\alpha, \beta}$ )

Во второй главе описывается установки и методы измерения ВУК, которые применялись для выполнения работы.

В *первом разделе* рассмотрен 4-детекторный спектрометр возмущенных угловых  $\gamma\gamma$ -корреляций (ВУК) для исследований конденсированных сред, на котором проводились измерения ДВУК. Энергетическое разрешение на линии 662 кэВ:  $\text{BaF}_2$  — 10%,  $\text{NaI}$  — 8%; временной диапазон 1нс — 800 нс; временное разрешение ( $\tau_0=1/2\text{FWHM}$ ) на каскаде  $^{60}\text{Co}$ :  $\text{BaF}_2$  — 100 пс,  $\text{NaI}$  — 1.0 нс. Для измерения температурных зависимостей параметров СТВ спектрометр оборудован термостатом, который позволяет перекрыть интервал температур от +80°C до —130°C и поддерживать температуру с погрешностью  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Во *втором разделе* рассмотрено измерение ВУК на одном полупроводниковом детекторе.

В *первой части* данного раздела дается теоретическое обоснование одноканального метода измерения  $\gamma\gamma$ -ВУК (ОВУК). Относительная вероятность регистрации каскадных гамма-квантов  $\gamma_n, \gamma_m$  в ИПС зависит от  $W(\theta, \infty)$ . Обозначим эту вероятность при конкретных значениях  $A_{ii}, G_i(\infty), Q_i$  как

$$R_{\gamma_n+\gamma_m} = W_{A_n, G_1, Q_1}^{\gamma_n, \gamma_m} (\theta = 0, \infty). \quad (10)$$

Для  $^{111}\text{In}$  получены следующие выражения относительной вероятности регистрации каскадных гамма-квантов  $\gamma_n, \gamma_m$  в ИПС:

$$R_{\gamma_1+\gamma_2} = N_{\gamma_{\alpha, \beta+\gamma_1}} \cdot \frac{S_{\gamma_1+\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}}}{S_{\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta+\gamma_1}}} \quad \text{и} \quad R_{\gamma_1+\gamma_2} = N_{\gamma_{\alpha, \beta+\gamma_2}} \cdot \frac{S_{\gamma_1+\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}}}{S_{\gamma_1} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta+\gamma_2}}} \quad (11,12)$$

где  $S_{\gamma_n}$  – площади ОП;  $S_{\gamma_n+\gamma_m}$  – площади ИПС,  $N_{K_{\alpha, \beta+\gamma_n}}$  – константы для каскада.

Для  $^{111m}\text{Cd}$ :

$$R_{\gamma_1+\gamma_2} = N'_{\gamma_{\alpha, \beta+\gamma_2}} \cdot \frac{S_{\gamma_1+\gamma_2} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta}}}{S_{\gamma_1} \cdot S_{\gamma_{\alpha, \beta+\gamma_2}}} \quad (13)$$

Во второй части второго раздела дается описание отработки методики измерений ОБУК с радионуклидами  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$ . Измерения ОБУК с радионуклидами  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  были проведены на коаксиальном HPGe-детекторе объемом 200 см<sup>3</sup>. Активность измеряемых образцов составляла  $\approx 40$  кБк. За время экспозиции (0,5-2 часа) количество событий в ИПС составляло  $10^5$ - $10^6$ . Рассчитанные назначения  $N_{K_{\alpha, \beta+\gamma_n}}$  соответственно равны:

$$N_{K_{\alpha, \beta+\gamma_1}} = 0,9176(10), \quad N_{K_{\alpha, \beta+\gamma_2}} = 0,9507(10), \quad N'_{K_{\alpha, \beta+\gamma_2}} = 0,897(1).$$

Результаты измерений в кислой и щелочной областях для образцов - водных растворов объемом 500 мкл с ионной силой  $\mu=0,1$  ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) и концентрацией добавленного носителя –  $10^{-5}$  М для In и  $10^{-3}$  М для Cd – представлены в табл.2.

Таблица 2

Изотоп	рН	$R_{\gamma_1+\gamma_2}$ (эксп)				$R_{\gamma_1+\gamma_2}$ (расч) по формуле (10) при $Q_2=1$
		по формуле (11)	по формуле (12)	по формуле (13)	среднее	
$^{111}\text{In}$	1,04	0,869(5)	0,863(5)	-	0,866(5)	0,824 ("жидкий")
	11,89	0,982(6)	0,971(6)	-	0,977(6)	0,965 ("твердый")
$^{111m}\text{Cd}$	2,0	-	-	1,095(7)	1,095(7)	1,16 ("жидкий")
	12,0	-	-	0,972(6)	0,972(6)	1,032 ("твердый")

Из табл.2 видно, что значения  $R_{171+245}$  для In и  $R_{150+245}$  для Cd существенно различаются для раствора и осадка.

**Третья глава.** В этой главе рассматривается получение радиохимически чистых препаратов  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  с высокой удельной активностью.

В первом разделе описывается получение  $^{111}\text{In}$  с высокой удельной активностью. Мишень, изготовленная из природного серебра, облучалась на ускорителе У-200 ОИЯИ альфа-частицами с энергией 25 – 30 МэВ. Активный слой мишени растворяли 3 – 5 мл концентрированной азотной кислоты, затем к раствору добавляли 3 мг  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и раствор аммиака до  $\text{pH} \geq 8$ . При этом  $\text{In}^*$  соосаждался с  $\text{La}(\text{OH})_3$ , а Ag и  $^{109}\text{Cd}$  оставались в растворе.



Отцентрифугированный осадок  $\text{La}(\text{OH})_3\text{In}^*$  вновь растворяли в  $\text{HNO}_3$  и осаждали аммиаком. Операцию повторяли 5 раз, затем осадок промывали 3 раза бидистиллированной водой. Для более высокой очистки и концентрирования применяли метод ионообменной хроматографии. Осадок  $\text{La}(\text{OH})_3\text{In}^*$  растворяли в минимальном количестве  $\text{HCl}$ , чтобы концентрация  $\text{H}^+$  была около 0,1М. Полученный раствор вносили в колонку ( $\varnothing = 3$  мм,  $h = 100$  мм, Dowex 50Wx8, 200 – 400 меш., в  $\text{H}^+$ -форме). При этом ионы  $\text{La}^{3+}(\text{In}^*)$  адсорбируются в верхней части колонки. Колонку промывали растворами 0.1 М и 0.25М  $\text{HCl}$  в количестве по три свободных объема колонки.  $^{111}\text{In}$  элюировался 0.5 М  $\text{HCl}$  в объеме около 0.5 мл.  $\text{La}(\text{III})$ , возможные примеси  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Al}(\text{III})$ , и щелочноземельные элементы оставались на колонке [8]. Элюат упаривался досуха, а остаток растворяли в минимальном количестве 0.1 М  $\text{HCl}$ . Раствор вносился в колонку меньшего размера, изготовленную из кварцевого стекла ( $\varnothing = 1.25$  мм,  $h = 30$  мм, Aminex A6, в  $\text{H}^+$ -форме), и проводилась ее промывка, как указано выше. 99%  $^{111}\text{In}$  элюировалось в двух каплях раствора 0.5 М  $\text{HCl}$  (объем около 50 мкл).

Определено, что исходный препарат  $^{111}\text{In}$  практически не содержит примесей.

Во *втором разделе* описывается радионуклидный генератор  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$ , для получения дочернего радионуклида с высокой удельной активностью. В его основу был положен метод колоночной экстракционной хроматографии с использованием в качестве экстрагента ди-2-этилгексил фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Коэффициенты распределения  $\text{In}$  и  $\text{Cd}$  в системе Д2ЭГФК - 0,1М  $\text{HCl}$  различаются в  $10^5$  раз ( $10^5$  для  $\text{In}^{3+}$  и  $10^{-2}$  для  $\text{Cd}^{2+}$ ). В качестве носителя для экстракционной хроматографии был использован силикагель марки КСК-2,5 с размером частиц 75 - 100 мкм. Высота слоя носителя составила 80 мм, а свободный объем колонки 0,4 мл.

При создании радионуклидного генератора  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$  и определении его химического выхода необходимой является информация о доле электронного захвата на изомерный уровень 396 кэВ при распаде  $^{111}\text{In}$  (далее в тексте обозначена как  $\chi^{Cd^{111\text{m}}}$ ). Для определения величины  $\chi^{Cd^{111\text{m}}}$  нами была разработана методика, в которой отделение кадмия от материнского изотопа  $^{111}\text{In}$  производится химическим способом (химический выход контролируется по метке –  $^{109}\text{Cd}$ ). И дочерний, и материнский изотопы измерялись в идентичных условиях, что позволяет исключить ошибку, связанную с калибровкой абсолютной эффективности спектрометра. Получено среднее значение выхода:  $\chi^{Cd^{111\text{m}}} = (6,01 \pm 0,14_{\text{стат}} \pm 0,18_{\text{сист}}) \times 10^{-5}$ .

При исследовании химического выхода были изготовлены два генератора по 60 и 80 МБк. Нанесение активности  $^{111}\text{In}$  проводили из 0,2М  $\text{HCl}$ . Накопившийся  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  вымывали 0,2М  $\text{HCl}$ . Длительная (9 дней) эксплуатация генераторов показала, что в течение этого срока химический выход генераторов (>95%) и загрязнение получаемого препарата материнским изотопом (<0.6%) практически не изменяются. Был приготовлен генератор  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111\text{m}}\text{Cd}$  с начальной активностью материнского изотопа 7.4 ГБк. За 2 периода полураспада  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  в генераторе при активности  $^{111}\text{In}$  7.4 ГБк образуется:

$^{111m}\text{Cd}$ :  $1.4 \times 10^9$  атомов или  $2.4 \times 10^{-15}$  моля или  $2.6 \times 10^{-13}$  г;  
 $^{111g}\text{Cd}$ :  $4.37 \times 10^{13}$  атомов или  $7.3 \times 10^{-11}$  моля или 8.1 нг.

Таким образом удельная активность в данном случае равна  $1,48 \times 10^3$  Ки/г.

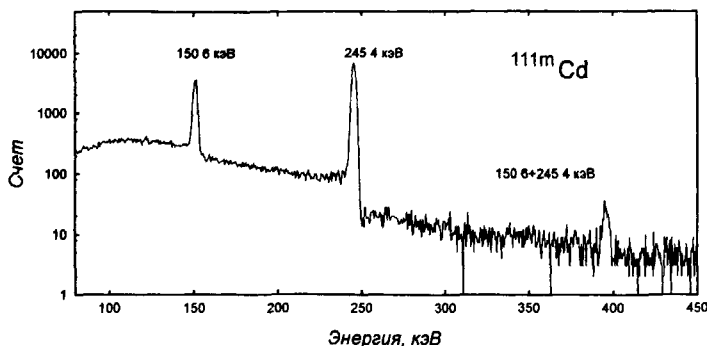


Рис.4.  $\gamma$ -спектр  $^{111m}\text{Cd}$ .

Спектр одного из образцов  $^{111m}\text{Cd}$ , полученного из генератора, приведен на рис.4. В спектре  $\gamma$ -линия  $^{111}\text{In}$  171,3 кэВ отсутствует, что говорит о хорошей радиохимической чистоте получаемого изотопа.

В *третьем разделе* описано приготовление образцов для ВУК-эксперимента. В качестве контейнеров для образцов использовали полиэтиленовые ампулы (ПА), иногда - подложки из тефлона (ПТ).

**Четвертая глава** посвящена ДВУК- и ИВУК-измерениям водных растворов  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  в жидком и замороженном состояниях (в большинстве случаев, если это дополнительно не оговорено, радионуклиды использовались без добавления носителя). Проводится анализ полученных результатов.

В *первом разделе* рассматриваются исследования поведения  $\text{In}^{111}$  в водных растворах методом ВУК. Получены спектры ДВУК для  $^{111}\text{In}$  для нейтральных водных растворов в ПТ и ПА рис.5 и рис.6.

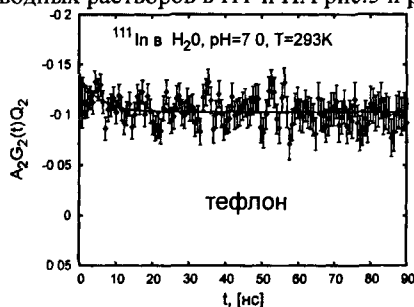


Рис.5. ДВФ полученный для водного раствора  $^{111}\text{In}$ , находящегося на тефлоновой подложке (ПТ).

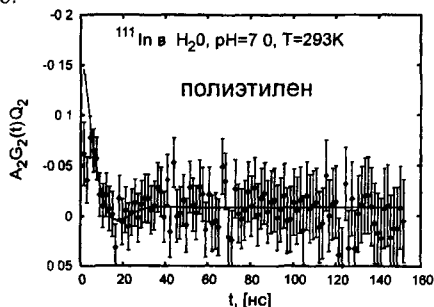


Рис.6. ДВФ полученный для водного раствора  $^{111}\text{In}$ , находящегося в полиэтиленовой ампуле (ПА).

Такой характер спектров может быть объяснен тем, что основной формой  $^{111}\text{In}$  в образце является  $\text{In}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$  – нейтральные, но растворенные в воде

мономолекулярные комплексы. Наличие статического характера возмущения объясняется сорбцией нейтральных комплексов на полиэтилене.

**Второй раздел** посвящен исследованиям ВУК замороженных водных растворов. *Первая часть* раздела рассматривает исследования ВУК  $^{111}\text{In}$  замороженных водных растворов. Проведен ряд экспериментов ДВУК для  $^{111}\text{In}$  в водных растворах 0.01M HCl и 0.01 M HNO<sub>3</sub> в замороженном состоянии. Найдено, что вплоть до температуры  $T = -100\text{ }^{\circ}\text{C}$  характер возмущения угловой корреляции сохраняется динамическим, т.е. наблюдается экспоненциальное затухание анизотропии корреляции с показателем  $\lambda_2$  (рис.7).

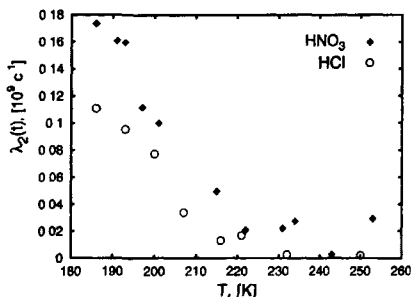


Рис.7. Зависимость  $\lambda_2$  в замороженных водных растворах  $^{111}\text{In}$  ( $nH=2$ ).

Таким образом, установлено, что во льду градиенты электрического поля во время нахождения ядра в промежуточном состоянии  $^{111}\text{Cd}^*$  флуктуируют, аналогично тому, как это имеет место в жидком растворе. Были рассмотрены три гипотезы для объяснения данного эффекта.

- 1) Лед вымораживается из раствора, при этом увеличивается концентрация кислоты в жидком растворе. In в этом случае концентрируется в оставшейся жидкой фазе
- 2) Жидкая фаза формируется вокруг ядра-зонда благодаря постэффектам электронного распада в  $^{111}\text{In}$ . И во время нахождения ядра в промежуточном состоянии  $^{111}\text{Cd}^*$  жидкая фаза продолжает существовать какое-то время.
- 3) Эффект объясняется структурой льда и водородными связями.

Первая гипотеза отпадает, во-первых, из-за достаточно небольшого количества кислоты, и, во вторых, благодаря тому, что  $\lambda_2$  достаточно плавно зависит от температуры, а динамический характер спектра не испытывает никакого скачка при температуре эвтектики смеси H<sub>2</sub>O-HNO<sub>3</sub> (230K).

Проверке второй гипотезе посвящена *вторая часть* второго раздела. Проведены измерения ВУК в замороженных водных растворах  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$ . Для последнего радионуклида влияние постэффектов на измеряемые методом ВУК параметры СТВ можно пренебречь. Спектры анизотропии ВУК, полученные для  $^{111}\text{In}$  и  $^{111m}\text{Cd}$  в растворах HNO<sub>3</sub> при указанных значениях температур, представлены на рис.8. Показано, что динамический характер возмущения угловой корреляции сохраняется при температурах вплоть до  $\approx 180\text{ K}$  как в случае  $^{111}\text{In}$ , так и в случае  $^{111m}\text{Cd}$ . Таким образом было выяснено, что при измерениях ВУК в замороженных водных растворах азотной кислоты ( $\text{pH} = 2.0$ ) для материнского радионуклида  $^{111}\text{In}$  постэффекты электронного захвата не оказывают существенного влияния на измеряемые параметры СТВ.

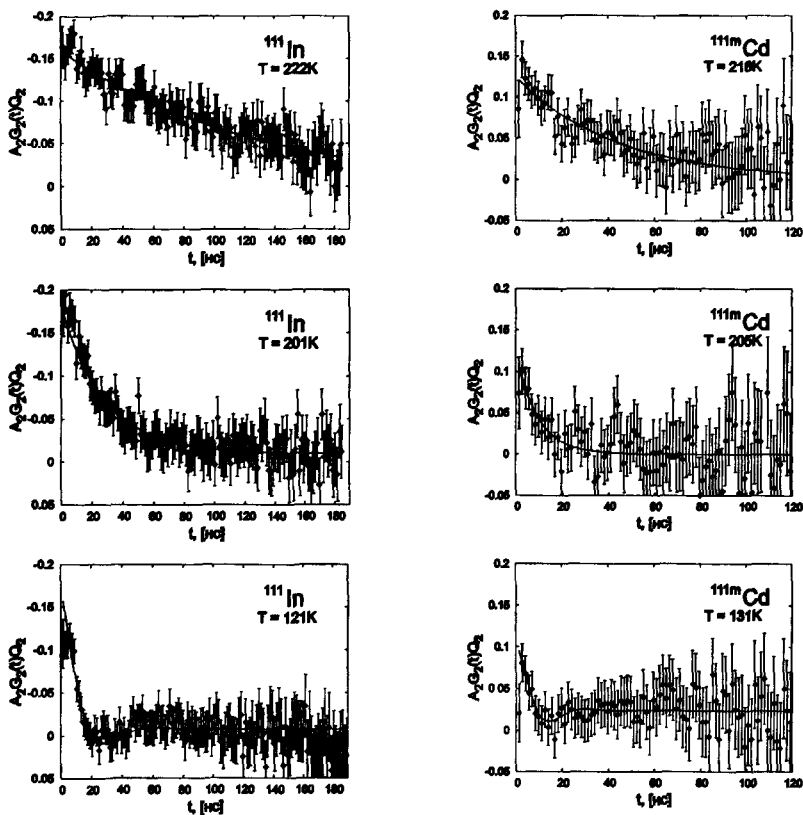


Рис.8. Зависимости ДФВ в замороженных водных растворах  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH}=2$ ) от температуры для  $^{111}\text{In}$  и  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ .

Третья часть раздела посвящена изучению влияния кислотности и скорости охлаждения на вид спектров ДВУК замороженных растворов. Исследовались образцы  $^{111}\text{In}$  в растворах  $\text{HNO}_3$  (32,7 вес. %  $\text{HNO}_3$ ,  $T_{\text{эвт}} = -43^\circ\text{C}$ ) и  $\text{NaOH}$  (19,1 вес. %  $\text{NaOH}$ ,  $T_{\text{эвт}} = -28,2^\circ\text{C}$ ). Замораживание в термостате со скоростью около  $1^\circ$  в минуту и  $1^\circ$  в секунду для ряда образцов давали близкие спектры ВУК («медленная» заморозка). Картина резко изменялась, когда раствор каплями по 10 мкл вносился в жидкий азот («быстрая» заморозка). Однако во всех случаях при температурах на 8-9 градусов ниже эвтектических наблюдается динамический характер ВУК. Для растворов кислот с концентрациями около 0,01 М «медленная» и «быстрая» заморозки давали одинаковые результаты. В четвертой части раздела флуктуирование градиентов электрического поля объясняется подвижностью  $\text{H}^+$  во льду. Во льду корреляционное время описывается следующим образом:

$$\tau_c = \tau_c^\infty \exp(E_a/kT), \quad (16)$$

где  $E_a$  – энергия активации подвижности дефекта ( $\text{H}^+$ ).

Используя  $^{111}\text{In}$ , полученный с высокой удельной активностью, проведена серия измерений в водном растворе  $0.01\text{M HNO}_3$  при температурах от  $-20^\circ\text{C}$  до  $-80^\circ\text{C}$  и построена зависимость  $\lambda_2$  от температуры (рис.9). Из этих данных определена подвижность дефекта ( $\text{H}^+$ ) во льду  $E_a = 0.35(1)$  эВ.

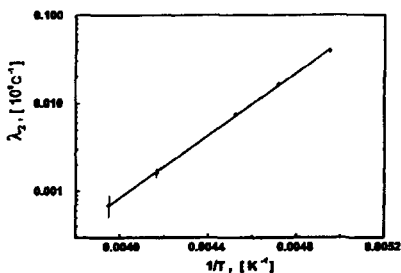


Рис.9. Зависимость  $\lambda_2$  в замороженных водных растворах  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH}=2$ ) от температуры для  $^{111}\text{In}$ .

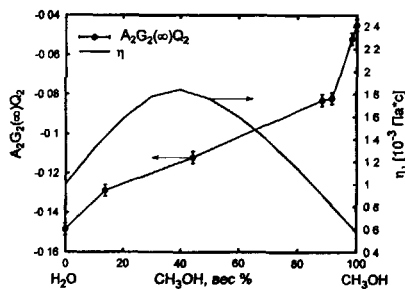


Рис.10. Зависимость ИФФ  $A_2G_2(\infty)/O_2$   $^{111}\text{In}$  и макроскопической вязкости  $\eta$  от состава смеси  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ .

В *третьем разделе* рассматривается зависимость квадрупольной релаксации в полярных жидкостях от вязкости. Проведена серия экспериментов по исследованию ВУК  $^{111}\text{In}$  в водно-метанольных смесях при комнатной температуре. Во-первых, все спектры имели явно выраженный динамический характер возмущения; и во-вторых, все они плохо описывались просто экспоненциальным распадом, лучше - суммой двух экспонент. Зависимость ИФФ для смесей не соответствует изменению макроскопической вязкости (рис. 10).

#### Четвертый раздел

посвящен исследованиям влияния постэффектов на измеряемые параметры СТВ в полярных растворителях. На рис.11 показана зависимость  $R_{\gamma_1+\gamma_2}$  для комплексообразования  $^{111}\text{In}$  с ДТПА от  $\text{pH}$ . Получен также спектр ДВУК комплекса  $^{111}\text{In}$ , он носит динамический характер и плохо описывается одной экспонентой. Из этих данных делается вывод о том, что как минимум половина

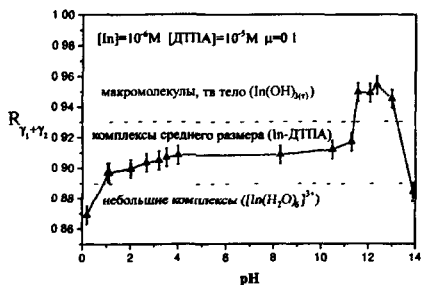


Рис.11. Зависимость  $R_{\gamma_1+\gamma_2}$  для комплексообразования  $^{111}\text{In}$  с ДТПА от  $\text{pH}$ .

атомных частиц  $^{111}\text{Cd}^*$  ( $\tau=84,5$  нс) связана в комплекс с молекулой ДТПА после распада  $\text{In}^{111}$ , входящего в комплекс с ДТПА.

В *пятом разделе* приводятся примеры определения термодинамических и кинетических констант с использованием метода ВУК. Полученные константы

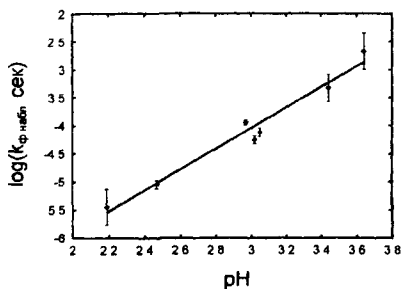


Рис.12. Зависимость  $\log k_{ф,набл}$  In-ДОТА комплексов ( $\text{NaCl}$ ,  $\mu=1$ ,  $C_{ДОТА}=10^{-5}$  М) от pH ( $k_{ф,набл}$ ,  $[c^{-1}]$ ).

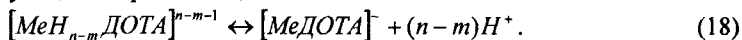
гидроксообразования In с использованием метода ОВУК ( $\log K_2=-3.5(7)$ ,  $\log K_3=7.7(5)$  и  $\log K_4=-12.9(9)$ ) согласуются с литературными данными.

Было проведено изучение кинетики образования комплексов In-ДОТА с использованием метода ВУК ( $\text{NaCl}$ ,  $\mu=1$ ,  $C_{ДОТА}=10^{-5}$  М). ДОТА содержит четыре карбоксильных группы, которые в растворе могут отдавать протоны. Для

трехвалентных катионов  $\text{Me}^{3+}$  в водном растворе термодинамически устойчивы комплексы [Me-ДОТА]. Эти комплексы образуются через различные промежуточные состояния:



с последующей депротонизацией:



Наши данные можно описать уравнением:

$$k_{ф,набл} [\text{In}^{3+}] = \frac{d \sum [\text{InH}_{n-m} \text{ДОТА}]^{n-m-1}}{dt}, \quad (19)$$

где  $k_{ф,набл}$  – наблюдаемая константа образования псевдо-первого порядка In-ДОТА комплексов всех форм. На рис.12 представлена зависимость  $\log k_{ф,набл}$  от pH. Она имеет линейный характер с коэффициентом пропорциональности 1.86. Это может свидетельствовать, с учетом уравнения (17), о том, что  $\text{In}^{3+}$  взаимодействует в таких растворах прежде всего с формой  $\text{H}_2\text{ДОТА}^{2-}$ , чья концентрация пропорциональна  $[\text{H}]^{-2}$ . А это означает, что полученные константы  $k_{ф,набл}$ , характеризуют скорость протекания реакции именно с данной формой.

**В заключении** описываются актуальность и цели диссертационной работы, направление, методы, достоверность и обоснованность исследований, научная новизна, практическая полезность, реализация результатов и апробация работы. Сформулированы общие выводы.

#### Выводы.

1. Разработан метод получения препаратов  $^{111}\text{In}$  с высокой удельной активностью [1,2]. Это позволило: во-первых, наблюдать динамический характер ВУК в нейтральных водных растворах в жидком состоянии, и статический - уже при  $-5^\circ\text{C}$  в замороженном состоянии; во-вторых, обеспечить высокий радиохимический уровень всех проведенных ВУК исследований с  $^{111}\text{In}$ .

2. Впервые разработан генераторный метод получения  $^{111m}\text{Cd}$ , который позволяет получать препараты данного изотопа с высокой удельной активностью (порядка  $10^3$  Ки/г) и низким содержанием материнского изотопа  $^{111}\text{In}$  (менее 0,6% от

основной активности  $^{111m}\text{Cd}$ ) [3,4]. Химический выход генератора составляет более 95 %. Эксплуатация генератора в течении 9 дней не привела ни к уменьшению химического выхода, ни к увеличению проскока материнского радионуклида. Уточнена доля распада  $^{111}\text{In}$  на изомерное состояние  $396 \text{ кэВ}$  ( $^{111m}\text{Cd}$ ) –  $(6,01 \pm 0,14_{\text{стат}} \pm 0,18_{\text{сист}}) \cdot 10^{-5}$ .

3. Разработана модификация метода измерения ИВУК на одном детекторе [5-10]. Для нормировки использовался пик суммирования каскадных  $\gamma$ -квантов и рентгеновского излучения. Показано, что значения  $R_{\gamma_1+\gamma_2}$ , найденные по предложенному методу, в малой степени зависят от характеристик детектора, расстояния детектор–образец, объема образца и т.д., что позволяет использовать их в качестве надежных параметров при определении физико-химического состояния, в котором находится радионуклид-зонд.

4. Проведены исследования ДВУК  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  и  $^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$  в воде и водных растворах  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  в жидком и замороженных состояниях [11-18]. Не установлено влияния постэффектов радиоактивного распада на дифференциальный характер ВУК в замороженных растворах. Дано объяснение динамического характера ВУК в замороженных водных растворах как результат высокой подвижности ионных и ориентационных дефектов в данных веществах. Определена энергия активации подвижности  $\text{H}^+$  во льду –  $0,35(1) \text{ эВ}$  [18].

5. Проведены исследования ДВУК  $^{111}\text{In}$  в водно-метанольных растворах. Не наблюдалось строгой пропорциональности между корреляционным временем флуктуации градиентов электрических полей (ГЭП) на ядре и макроскопической вязкостью [18]. Получено указание на сложную природу этих флуктуаций в полярных жидкостях, имеющую, помимо «механической», еще и «электрическую» составляющую, из-за подвижности внешних ионов и диполей.

6. Проведены исследования ДВУК и ОВУК (ИВУК)  $^{111}\text{In}$  в водных растворах ДТПА [7,8,19]. Обоиими методами установлен факт что, как минимум половина атомных частиц  $^{111}\text{Cd}^*$  ( $\tau=84,5 \text{ нс}$ ) связана в комплекс с молекулой ДТПА после распада  $\text{In}^{111}$ , входящего в комплекс с ДТПА.

7. Определены константы гидроксообразования  $\text{In}$  с использованием метода ОВУК. Полученные значения  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$  согласуются с литературными данными [20]. Проведены исследования кинетики образования комплексов  $\text{In}$  с ДОТА с использованием метода ИВУК. Показано, что при pH от 2 до 4  $\text{In}^{3+}$  взаимодействует в водных растворах прежде всего с формой  $\text{H}_2\text{ДОТА}^{2-}$ . Определены наблюдаемые константы образования  $\text{In}$ -ДОТА комплексов с данной формой [21].

#### Публикации

1. Философов Д.В., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Бончев Г.Д., Стародуб Г.Я. Получение, концентрирование и глубокая очистка радиопрепаратов  $\text{In-111}$ : Препринт – Р6-99-282. ОИЯИ, 1999. – 4с.
2. Filosofov D.V., Lebedev N.A., Novgorodov A.F., Bontchev G.D., Starodub G.Y. Production, concentration and deep purification of  $^{111}\text{In}$  radiochemicals // Appl. Radiat. Isotop. – 2001. – Vol.55 – P. 293-295.

3. Философов Д.В., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Стародуб Г.Я., Новгородов А.Ф. Радионуклидный генератор In-111→Cd-111m: Препринт P12-2001-196. ОИЯИ, 2001. – 10с.
4. Философов Д.В., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Стародуб Г.Я., Новгородов А.Ф. Радионуклидный генератор In-111→Cd-111m // Радиохимия – 2002. – Т.44 – С. 522-526.
5. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radioindium: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2000. – P. A21.
6. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radioelements: Hydrolysis of radioindium: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2000. – P. A22.
7. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radioelements: DTPA complex formations of <sup>111</sup>In: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2000. – P. A22.
8. Философов Д.В., Новгородов А.Ф., Королев Н.А., Егоров В.Г., Лебедев Н.А., Аксельрод З.З., Брокманн Й., Рёш Ф. Развитие однодетекторного метода измерения возмущенных угловых гамма-гамма корреляций для исследования физико-химических свойств вещества: Сообщения ОИЯИ – P6-2001-112. ОИЯИ, 2001. – 11с.
9. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. 1-PAC: A one-detector gamma-gamma perturbed angular correlation technique for the determination of physical-chemical properties of radionuclides: Book Abstr. Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Nuklearchemie, Wurzburg, Germany, 2001. – P. 29.
10. Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Korolev N.A., Egorov V.G., Lebedev N.A., Akselrod Z.Z., Brockmann J., Rösch F. Development of a  $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation one-detector method (1-PAC) for investigation of physico-chemical properties of matter // Appl. Radiat. Isotop. – 2002. – Vol.57 – P. 437-443.
11. Akselrod Z.Z., Busa J., Busova T., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Salamatin A.V., Shirani E.N., Timkin V.V. <sup>111</sup>Cd time differential perturbed angular correlation studies of the high specific activity <sup>111</sup>In-aqueous solutions: XLIX Meeting on Nuclear Spectroscopy and Nuclear Structure, Dubna, April 21-24, 1999. – P. 167.
12. Akselrod Z.Z., Busa J., Busova T., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Salamatin A.V., Shirani E.N., Timkin V.V. <sup>111</sup>Cd time differential perturbed angular correlation studies of the high specific activity <sup>111</sup>In-aqueous solutions // Naturforsch. – 2000. – Vol.55a – P. 1-4.



13. Аксельрод З.З., Величков А.И., Кочетов О.И., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Павлов В.Н., Саламатин А.Н., Тимкин В.В., Философов Д.В., Ширани Е.Н. Исследование возмущенной угловой корреляции в  $^{111}\text{Cd}$  в замороженных растворах  $^{111}\text{In}$  и  $^{111\text{m}}\text{Cd}$ : Международная конференция "Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика". Казань, 26 июня – 1 июля, 2000. – С. 8.
14. Аксельрод З.З., Величков А.И., Кочетов О.И., Королев Н.А., Лебедев Н.А., Новгородов А.Ф., Павлов В.Н., Саламатин А.Н., Тимкин В.В., Философов Д.В., Ширани Е.Н. Исследование возмущенной угловой корреляции в  $^{111}\text{Cd}$  в замороженных растворах  $^{111}\text{In}$  и  $^{111\text{m}}\text{Cd}$  // Изв. Акад. наук Серия физическая – 2001. – Т.65 – С. 1077-1088.
15. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I.  $^{111}\text{Cd}$ -TDPAC Studies of High Specific Activity  $^{111}\text{In}$ -Frozen Aqueous Solutions: Book Abstr. XXXVI School Phys., Zakopane, 2001. – P. 31.
16. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I. Fluctuating Electric Field Gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in Ice: Book Abstr. XII Intern. Conf. Hyperfine Interaction, Park City, Utah, USA, 2001. – P. 123.
17. Velichkov A.I., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Akselrod Z.Z.  $^{111}\text{Cd}$  TDPAC Studies in  $^{111}\text{In}$  - Methanol/Water Mixtures: Book Abstr. XII Intern. Conf. Hyperfine Interaction, Park City, Utah, USA, 2001. – P. 124.
18. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I. Fluctuating Electric Field Gradients at  $^{111}\text{Cd}$  in Ice // Hyperfine Interactions – 2001. – Vol.136/137 – P. 705-710.
19. Akselrod Z.Z., Filossofov D.V., Kochetov O.I., Korolev N.A., Lebedev N.A., Milanov M., Novgorodov A.F., Shirani E.N., Timkin V.V. and Velichkov A.I.  $^{111}\text{Cd}$  TDPAC Studies of  $^{111}\text{In}$  - DTPA-complexes in Aqueous Solutions: Book Abstr. XVI Intern. Symp. Nucl. Quadr. Inter., Hiroshima, Japan, 2001. – P. 46.
20. Zhernosekov K.P., Korolev N.A., Filossofov D.V., Novgorodov A.F., Rösch F. Quantitative determination of indium ( $^{111}\text{In}$ ) hydrolysis by a  $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation one-detector method (1-PAC): Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2002. – P. A28.
21. Zhernosekov K.P., Filossofov D.V., Korolev N.A., Novgorodov A.F., Lebedev N.A., Velichkov A.I., Rösch F. Investigation of the kinetics of the  $\text{In(III)}$ -DOTA complex formation by a  $\gamma\gamma$ -perturbed angular correlation method: Jahresbericht, Inst. K.Ch. Univ. Mainz, 2003. – P. A24.

Получено 30 мая 2005 г.