

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. Ульянова-Ленина»

На правах рукописи

МУТИНА Альбина Ришатовна

ВНУТРЕННИЕ ГРАДИЕНТЫ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В
ПОРИСТЫХ СРЕДАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Казань 2007

Работа выполнена на кафедре молекулярной физики
Казанского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Скирда Владимир Дмитриевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, академик РАН,
профессор **Чалых Анатолий Евгеньевич**

доктор физико-математических наук,
профессор **Тагиров Мурат Салихович**

Ведущая организация: Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Защита состоится «27» декабря 2007 года в «14» часов «30» минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. Ульянова-Ленина по адресу:
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Ученому секретарю диссертационного Совета.

Автореферат разослан «__» ноября 2007 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

Еремин М.В.

Актуальность проблемы: К классическим методам исследования пористых сред относится метод ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля, позволяющий по данным об особенностях трансляционной подвижности молекул диффузанта в поровом пространстве получать информацию как о характеристиках пористых сред, так и о состоянии жидкости в них [1,2]. В последнее время активно внедряется в практику проведения ЯМР экспериментов принципиально новый методический подход [3-5], основанный на получении информации о характеристиках порового пространства с использованием внутренних магнитных полей. С одной стороны, неучтенные внутренние магнитные поля мешают корректной интерпретации данных ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля экспериментов [6]. С другой стороны, распределения внутренних магнитных полей и их градиентов, очевидно, связаны с геометрией порового пространства, и, следовательно, могут быть использованы для получения информации о ней. В настоящее время существует большое количество теоретических работ, посвященных вопросам внутренних магнитных полей в гетерогенных средах [4,7,8]; работ по разработке специальных импульсных последовательностей для компенсации эффекта внутренних градиентов магнитных полей [9]; теоретических исследований в области поиска методик расчета истинных значений коэффициентов самодиффузии по значениям, измеренным в неоднородных полях [6, 10]. Следует отметить одну экспериментальную методику [3,5], основанную на использовании внутренних магнитных полей для характеристики пористых сред и названную авторами DDif эксперимент (**D**iffusion **D**ecay in the internal field). Эта методика не предусматривает получения информации о самом распределении внутренних полей и их градиентов в поровом пространстве, но позволяет, по мнению авторов, определять характерный размер пор. Несмотря на широкое использование авторами этой методики для характеристики самых разных пористых систем, она ни разу не применялась для систем с частичным заполнением диффузантом.

Цель работы заключается в экспериментальном исследовании распределений внутренних магнитных полей и их градиентов в ряде пористых систем при полном и частичном заполнении порового пространства диффузантом, а также определении возможностей использования полученной информации для характеристики пористого пространства и состояния флюида в нем.

В качестве объектов исследования выбраны модельные (случайно упакованная система стеклянных шариков, гранулированное и не гранулированное пористое стекло «Vycor») и природные (песчаник, размолотый кварцевый песок) пористые среды, полностью и частично заполненные жидкостями из ряда предельных углеводородов.

Научная новизна работы:

i. Разработана ЯМР методика (названная нами “тау-сканнинг”) для получения информации о распределении внутренних градиентов магнитного поля в гетерогенных средах. Установлены основные характеристики измеряемых функций распределения внутренних градиентов магнитного поля и особенности их диффузионного усреднения на примере исследования реальных пористых сред (песчаник, кварцевый песок). Показано, что анализ измеряемых функций распределения внутренних градиентов магнитного поля в частично насыщенных пористых средах позволяет получить дополнительную информацию о локализации флюида и может претендовать, тем самым, на роль локальной ЯМР томографии во внутренних магнитных полях.

ii. Впервые проведено исследование частично заполненного порового пространства с помощью DDif эксперимента. Установлено, что диффузионное усреднение внутренних градиентов происходит на расстояниях меньших размера пор и контролируется размерами областей локализации жидкости. Указано на существование принципиального недостатка методики DDif, заключающегося в недостаточной корректности определения точного времени диффузии, при котором наступает режим полного диффузионного усреднения внутренних градиентов.

iii. На основе экспериментального исследования распределений внутренних магнитных полей методом ЯМР спектроскопии показано, что эффективная форма линии описывается произведением Лоренцевой и модифицированной (четвертая степень аргумента) Гауссовой функций. Установлено, что эффективная ширина линии зависит от размера частиц пористой среды и молекулярной подвижности диффузанта. Причем последний фактор, наряду с размерами пор, оказывает доминирующее влияние и проявляется в эффективности диффузионного усреднения распределения внутренних полей.

iv. На примере ряда исследованных объектов показано, что при переходе от полностью к частично заполненным пористым средам изменение формы линии регистрируемых спектров распределения внутренних полей может трактоваться как результат увеличения относительной доли молекул жидкости, находящихся в областях с большими внутренними магнитными полями.

v. Показана перспективность применения комплексного подхода для исследования порового пространства и локализации жидкости в нем, основанного на использовании как классических методик (ЯМР с ИГМП), так и подходов, основанных на использовании информации о распределении внутренних магнитных полей и их градиентов.

vi. На примере системы гексан - гранулированный "Vycor" (диаметр поровых каналов - 160\AA) обнаружен нетривиальный результат, свидетельствующий о наличии быстрого межфазного обмена «сорбированная жидкость – газ» даже при предельно малых (мономолекулярный слой и меньше) степенях заполнения, соответствующих, согласно литературным данным, условиям быстрой мономолекулярной адсорбции.

Практическая значимость.

i. Данные "тау-сканинг" эксперимента и информация о характеристиках спектров распределения внутренних магнитных полей позволяют получать информацию о локализации жидкости в поровом пространстве в случае частичного заполнения пористой среды диффузантом и могут быть использованы для решения задач, связанных с исследованием процессов и механизмов адсорбции и конденсации в поровом пространстве.

ii. Возможность получения информации о распределении внутренних градиентов магнитного поля в гетерогенных средах может быть использована как основа метода локальной ЯМР томографии во внутренних полях.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на: VII международной молодежной школе "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений" (Казань, 2003); Юбилейной научной конференции физического факультета КГУ (Казань, 2004); Зимней школе-конференции WSNMR-2004 (С.Петербург,

2004); IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ (Казань, 2004); Всероссийском семинаре «Наука – фундамент решения технологических проблем России» (Марий-Эл, 2007); XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2007); ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного университета (2004-2007); внутренних отчетных совещаниях и видео-конференциях Московского научного центра фирмы Schlumberger (2004-2006).

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликованы 3 статьи в центральной печати, 4 тезиса докладов на всероссийских конференциях. Часть материалов диссертации содержится также в отчетах (2003-2005) по проекту RPO-1331, выполнявшемуся в рамках договора с фирмой Schlumberger.

Личный вклад автора. Автору принадлежат все экспериментальные результаты исследования внутренних магнитных полей и распределения их градиентов в пористых средах. Автор принимал непосредственное участие в формировании идей, планировании и проведении соответствующих экспериментов, обсуждении и обработке экспериментальных данных, написании статей, а также подготовке и представлении докладов на конференциях.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 104 наименований. Работа содержит 156 страниц, 4 таблицы и 47 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **«Введении»** обосновывается актуальность темы и цель диссертации. В форме аннотированного изложения глав диссертационной работы приводятся ее основные результаты, формулируются положения, составляющие научную и практическую значимость проведенных исследований.

Первая глава посвящена обзору существующих направлений исследования пористых систем. Основное внимание уделено методу ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) и проблематике внутренних градиентов магнитного поля. Обсуждены результаты теоретических исследований внутренних магнитных полей и их градиентов в пористых средах, а также существующие подходы компенсации и учета внутренних градиентов в классических экспериментах ЯМР с ИГМП. Рассмотрена методика, основанная на идее о возможности использования внутренних градиентов магнитного поля для получения информации о поровом пространстве.

Вторая глава содержит изложение основ метода ЯМР диффузомерии и его классических подходов к исследованию пористых материалов. Обсуждена одна из наиболее широко применяемых методик (13-ти интервальная последовательность) минимизации вклада внутренних градиентов магнитного поля в форму диффузионных затуханий. Детально описана процедура получения информации о размерах пор по данным о диффузионном усреднении внутренних градиентов магнитного поля на основе DDif эксперимента.

Основные характеристики использованных диффузантов и пористых сред представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 Основные характеристики используемых жидкостей

Жидкость	Хим. формула	ММ	ρ^* , г·см ⁻³	$T_{\text{кип}}$, °С	$\chi_d \cdot 10^{-6}$, ед. СИ	КСД, м ² /с
Гексан	C ₆ H ₁₄	86.2	0.661	68.7	-0,567	4,2·10 ⁻⁹
Гептан	C ₇ H ₁₄	101.2	0.684	98.4	-0,575	3·10 ⁻⁹
Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	184.4	0.756	253.4	-0,626	6,8·10 ⁻¹⁰

* Плотности жидкостей приведены при температуре 30°С, значения коэффициентов самодиффузии – при 25°; χ_d - объемная магнитная восприимчивость диффузанта, табличные данные.

Таблица 2 Основные характеристики исследуемых пористых сред

Пористая среда	Размер частиц, мкм	d , мкм.	ρ , г·см ⁻³	$(\chi_m \pm 0.005) \cdot 10^{-6}$, ед. СИ	$(\Delta\chi \pm 0.005) \cdot 10^{-6}$, ед. СИ
Кварцевый песок	90-100	95	2.44	0.598	1.173
Песчаник	300-400	350	2.42	0.936	1.538
Стеклённые шарики	<50	40	2.41	8.604	9.178
	70-100	85		1.928	2.503
	100-200	150		0.819	1.394
	200-300	250		0.698	1.273
	300-400	350		0.698	1.273
	425-850	638		0.458	1.033
Не гранулированное пористое стекло «Vucor»	Размер стержня 5 мм×2см; диаметр каналов $d_{\text{кан}}=40\text{Å}$		2.33	-0,513	0,069
Гранулированное пористое стекло «Vucor»	100-300, ($d_{\text{кан}}=440\text{Å}$)	200	2.33	-0.792	0.217
	100-200, ($d_{\text{кан}}=160\text{Å}$)	150		-0.560	0.015

d - средний размер частиц; ρ - плотность материала пористой среды; χ_m - объемная магнитная восприимчивость материала пористой среды; $\Delta\chi = \chi_m - \chi_{\text{гептан}}$ - разность магнитных восприимчивостей материала пористой среды и гептана; $d_{\text{кан}}$ - диаметр поровых каналов в стекле «Vucor».

Исследованные стеклянные шарики предоставлены фирмой MNG Strahlanlagen (Германия); насыпка размолотого кварцевого песка, песчаника и пористое стекло «Vucor» предоставлены фирмой Schlumberger. Значения плотностей ρ пористых материалов, размеры частиц и средние размеры частиц получены из описаний к образцам. Значения объемной магнитной восприимчивости χ_m рассчитаны по данным значений удельной магнитной восприимчивости, измеренной по методу Гуи. Все пористые материалы перед исследованиями были очищены от поверхностных парамагнитных примесей путем выдерживания их в кислотной среде. Для исследования пористых сред при различных степенях (°) заполнения порового пространства диффузантом образцы готовились путем выпаривания диффузанта из полностью заполненного порового пространства с дальнейшим уравниванием системы в течение нескольких суток.

Для получения информации о спектрах распределения внутренних магнитных полей в пористых средах использовались стандартные подходы ЯМР высокого разрешения с Фурье преобразованием спада свободной индукции.

Эксперименты проводились на ЯМР-диффузомере с рабочей частотой на протонах 300 МГц и максимальным значением импульсного градиента магнитного поля 30 Тл/м; на ЯМР спектрометрах с рабочими частотами на протонах $\omega_0=300\text{МГц}$ (Varian, Gemini-200) и $\omega_0=500\text{МГц}$ (Bruker, Avance -500).

В третьей главе представлены данные по исследованию характеристик спектров распределения внутренних магнитных полей в пористых средах при полном и частичном заполнении порового пространства диффузантом на примере ряда систем (случайная упаковка стеклянных шариков разных размеров, гранулированное и не гранулированное пористое стекло «Vycor», размолотый кварцевый песок).

В качестве основных характеристик измеряемых спектров распределения частот внутренних магнитных полей (далее просто спектров распределения магнитных полей) анализировались: σ - эффективная ширина линии на полувысоте, w_m - положение центра распределения, а также форма распределения $f(w)$. Эксперименты, проведенные для случайных упаковок стеклянных шариков разных размеров, заполненных углеводородами (см. таблицы 1 и 2), показали, что регистрируемые спектры распределения внутренних магнитных полей представляют собой одну очень широкую ($590 \text{ Гц} < \sigma < 1600 \text{ Гц}$) линию, смещенную от резонансной частоты в сторону сильных полей. В таблице 3 представлены значения параметров σ и w_m измеренных спектров распределения внутренних магнитных полей в системах «стеклянные шарики - гептан» для шариков с разным средним размером частиц. В таблице также приведены расчетные значения максимальной по спектру распределения частоты w_{\max} , которая может быть оценена [10] как:

$$w_{\max} = 4\pi \cdot \Delta\chi \cdot \gamma H_0, \quad (1)$$

где H_0 - напряженность внешнего магнитного поля, γ -гиромагнитное отношение для протонов, $\Delta\chi$ -разница магнитных восприимчивостей материала пористой среды и молекул диффузанта.

Таблица 3 Измеренные и расчетные параметры линии спектров распределения внутренних полей в системах «стеклянные шарики - гептан»

$d, \text{ мкм}$	$(\Delta\chi \pm 0.005) \cdot 10^{-6}$, ед. СИ	$\sigma \pm 20, \text{ Гц}$	$w_m \pm 10, \text{ Гц}$	$w_{\max}, \text{ Гц}$
40	9.178	1140	800	34585
85	2.503	1240	810	9431
150	1.394	590	595	3526
250	1.273	1600	810	4796
350	1.273	1580	830	4796
638	1.033	840	620	3892

Анализ экспериментальных данных показал, что для всех исследованных систем «стеклянные шарики - диффузانت» расчетное значение w_{\max} хорошо согласуется с данными эксперимента, а положение максимума w_m спектра распределения внутренних полей для шариков с размером $d \geq 250 \text{ мкм}$ пропорционально значению $\Delta\chi$:

$w_m = 2 \cdot \Delta\chi \omega_0$. Отметим, что найденная зависимость сильнее предсказанной

($w_m=0.86\Delta\chi w_0$) в работе [11]. В дальнейшем для удобства сравнения данных анализ полученных распределений внутренних полей будет приведен в координатах $f(w-w_m)$.

Одним из распространенных представлений о форме линии спектров распределения внутренних магнитных полей в пористых средах является Лоренцевое распределение [7]. В [11] на основании расчетов формы линии жидкости, помещенной в поровое пространство стеклянных шариков, показано, что ожидаемая форма линии изменяется от Лоренцевой к Гауссовой при увеличении степени магнитной неоднородности среды.

Анализ формы линии измеренных спектров распределения внутренних магнитных полей в поровом пространстве стеклянных шариков показал, что экспериментальная форма линии удовлетворительно описывается Лоренцевой функцией только в центральной части спектра (см. рис. 1), в то время как крылья спектра подчиняются существенно более быстропадающей функции. Детальный анализ формы спектров распределений внутренних магнитных полей показал, что все измеренные спектры распределения внутренних магнитных полей в пористых системах с достаточной степенью точности описываются с помощью произведения Лоренцевой функции и Гауссовой функции с модифицированным аргументом. А именно, формально полученные экспериментальные данные по спектрам распределения внутренних магнитных полей в пористых средах могут быть представлены как:

$$f(w-w_m) = \frac{a}{\pi} \left(\frac{1}{a^2 + w^2} \right) \cdot Ap(w) , \quad (2)$$

где a - полуширина на полувысоте Лоренцевой функции, $Ap(w)$ представляет собой модифицированную Гауссову функцию:

$$Ap(w) = \frac{1}{\sigma_g^2 \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(w)^4}{2\sigma_g^4}\right) , \quad (3)$$

где σ_g - параметр ширины Гауссовой функции распределения, а «модифицированность» определяется тем, что аргумент функции является квадратом аргумента нормальной Гауссовой функции распределения.

На рис. 1 на примере системы «стеклянные шарики– гептан» (средний размер шариков 40 мкм, $\Theta=100\%$) представлена аппроксимация спектра распределения внутренних магнитных полей с помощью Лоренцевой функции распределения (кривая 1) и произведения Лоренцевой и модифицированной Гауссовой функций (кривая 2).

Как видно из графика, кривая 2 с существенно более высокой степенью точности описывает экспериментальные данные. Отметим, что значение эффективной ширины линии σ практически совпадает (см. табл.3) с шириной $2a$ Лоренцевого множителя формы линии. Модифицированный Гауссовый множитель при этом описывает область крыльев распределений внутренних полей, то есть область сильных магнитных полей вблизи поверхности поры.

Проведенный нами анализ зависимости эффективной ширины линии измеряемых спектров распределений внутренних полей от напряженности внешнего магнитного поля показал, что они, как и ожидается, связаны соотношением линейной

пропорциональности, что является хорошим подтверждением предполагаемой ($\Delta\chi$) природы их возникновения.

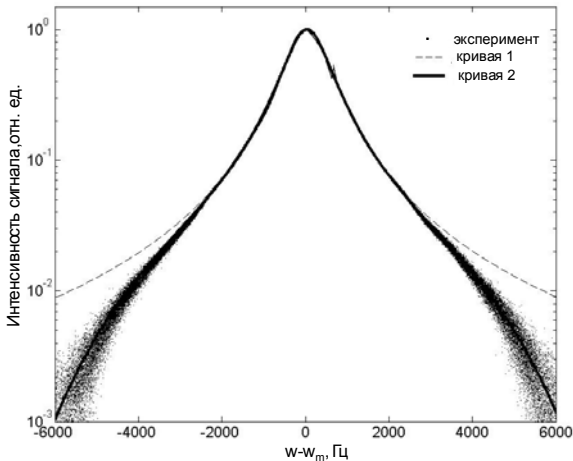


Рис. 1

Спектр распределения внутренних полей в системе «стеклянные шарики - гептан» при полном заполнении пор, $d=40\text{ мкм}$.

Кривая 1- аппроксимация Лоренцевой функцией распределения частот ($a=570\text{ Гц}$); кривая 2 - аппроксимация произведением Лоренцевой и модифицированной Гауссовой функций распределения частот ($a=570\text{ Гц}$, $\sigma_g=4200\text{ Гц}$).

Полулогарифмические координаты, $w_0=300\text{ МГц}$.

Влияние $\Delta\chi$ и размера частиц на характеристики спектров распределения внутренних магнитных полей в пористых средах. В работе Лукьянова [11] на основании теоретических расчетов формы линии воды в поровом пространстве дисперсии шариков утверждается, что ширина и форма линии не зависит от размера частиц пористой среды. В то же время, в гораздо более поздней работе Сонга [4] на основании результатов компьютерного моделирования была высказана гипотеза, согласно которой функции распределения внутренних полей для систем, характеризующихся одинаковой геометрией, предполагаются не идентичными, а подобными. Коэффициентом подобия при этом выступает отношение размеров пор (частиц).

Нами проведено экспериментальное исследование зависимости параметров спектров распределения внутренних магнитных полей от размера пор в пористых средах на примере исследования случайно упакованных стеклянных шариков (см. таблица 3), полностью заполненных гептаном. Для анализа зависимости параметров измеряемых спектров распределения внутренних полей от среднего размера d шариков был проведен анализ формы линии в нормированном на w_{\max} (что фактически соответствует нормировке на $\Delta\chi$) представлении $f((w-w_m)/w_{\max})$. Для удобства будем обозначать звездочкой параметры функций, описывающих спектры распределения внутренних полей в нормированном представлении (a^* и σ_g^* , соответственно). На рисунке 2А и 2Б представлены зависимости параметров a^* Лоренцевого и σ_g^* модифицированного Гауссового, соответственно, множителей формы линии от среднего размера шариков d . Как видно из рисунка 2, зависимость

$a^*(d)$ не только существует, но и имеет экстремальный характер, тогда как зависимость $\sigma_g^*(d)$ выходит на платовое значение для размеров частиц $d > 150 \text{ мкм}$. Факт $\sigma_g^* = \text{const}$ для больших размеров частиц ($d > 150 \text{ мкм}$) свидетельствует об идентичности характеристик внутренних полей вблизи стенки поры. При этом существенная зависимость σ_g^* от размера пор в области малых размеров пор (размер шариков $d < 150 \text{ мкм}$) говорит об эффекте диффузионного усреднения внутреннего поля в прилегающих к стенке поры зонах порового пространства.

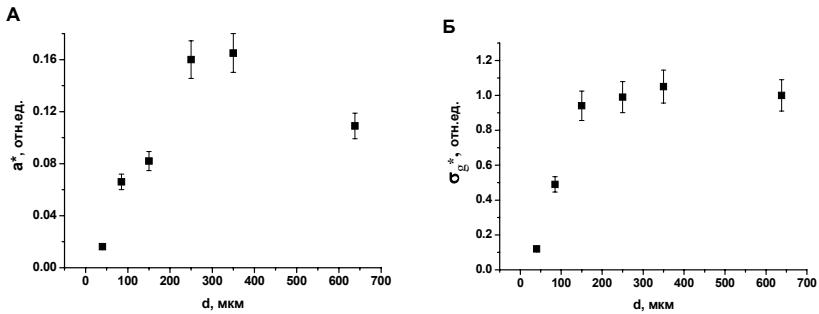


Рис. 2 Зависимости параметров a^* Лоренцевого (А) и σ_g^* модифицированного Гауссового (Б) множителей формы линии внутренних магнитных полей в нормированном на w_{\max} представлении от среднего размера шариков d для систем «стеклянные шарики - гептан», полное заполнение порового пространства, $w_0 = 300 \text{ МГц}$.

Даже не останавливаясь на деталях анализа данных на рис.2А, мы имеем основания констатировать, что предположение Лукьянова о независимости параметров

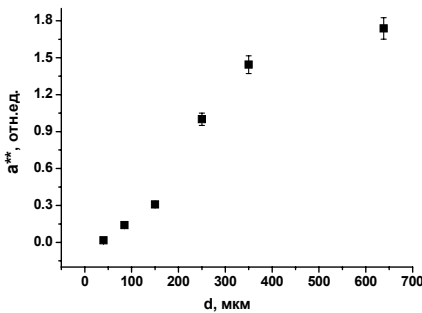


Рис. 3 Зависимость $a^{**}(d)$ приведенной к w_{\max} и размеру шариков (выражение (4)) эффективной полуширины линии спектров распределения внутренних магнитных полей от среднего размера шариков при полном заполнении порового пространства гептаном, $w_0 = 300 \text{ МГц}$.

внутренних магнитных полей на независимость от размера частиц пористой среды, что

спектра от размера пор не выполняется. Поэтому, в соответствии с гипотезой Сонга, перенормируем данные для $a^*(d)$ на размер частиц. На рисунке 3 представлена зависимость $a^{**}(d)$ приведенной к w_{\max} и размеру шариков полуширины Лоренцевого множителя формы линии от размера шариков, где a^{**} определено как:

$$a^{**} = a^* \cdot r', \quad (4)$$

где r' - безразмерная величина, соответствующая отношению размеру шариков $r' = d / 40 \text{ мкм}$.

Как видно из рисунка 3, для частиц большого размера ($d > 300 \text{ мкм}$) наблюдается тенденция к выходу нормированной эффективной полуширины спектров распределения

может служить подтверждением гипотезы Сонга. Сильная зависимость $a^{**}(d)$ в области малых размеров пор (размер шариков $d < 300 \text{ мкм}$) может быть обусловлена только влиянием эффектов диффузионного усреднения. Это предположение подтверждается результатами исследования системы гептан - пористое не гранулированное стекло «Vycor» с размером поровых каналов $d_{\text{кан}} = 40 \text{ \AA}$. Измерения показали, что эффект диффузионного усреднения для этой системы настолько велик, что для гептана, помещенного в каналы пористого стекла «Vycor», линии CH_2 и CH_3 групп (!) оказались разрешенными как в обычном спектре ЯМР высокого разрешения гептана.

Определенный интерес для нас представляло исследование спектров распределения внутренних магнитных полей в поровом пространстве бипористых систем (гранулированные пористые стекла “Vycor”, см. таблицу 2). Оказалось, что форма распределения внутренних полей в них несимметрична, вследствие чего не может быть описана с использованием выражения (2). Этот факт требует дальнейшего исследования и свидетельствует о чувствительности измеряемых распределений внутренних магнитных полей к геометрии порового пространства.

Наиболее всесторонне была исследована случайная упаковка частиц размолотого кварцевого песка. Поверхность гранул, полученная путем размола, содержит большое число сколов, неровностей и трещин (как будет показано ниже, эта система характеризуется большим количеством микропор). Детальный анализ параметров спектра распределения внутренних полей в системе «размолотый кварцевый песок - гептан» показал, что относительные параметры линии спектра распределения внутренних полей a^* и σ_g^* равны, соответственно, $a^* = 0.11 \pm 0.01$ и $\sigma_g^* = 1 \pm 0.01$. Необходимо отметить, что найденные значения достаточно близки к таковым для систем стеклянных шариков того же диапазона средних размеров (см. рис.2). Таким образом, никаких ярких эффектов, обусловленных наличием на поверхности размолотых частиц кварцевого песка сколов и трещин, обнаружено не было, что может быть объяснено диффузионным усреднением распределения внутренних полей в пространстве микропор.

Для проверки обнаруженного эффекта влияния молекулярной подвижности диффузанта на параметры измеряемых спектров распределения внутренних полей в пористых средах были проведены температурные измерения эффективной ширины линии внутреннего поля для системы «стеклянные шарики - тридекан» при полном заполнении (средний размер шариков 250 мкм) в интервале температур от 20°C до 100°C. В общем случае температурный эффект определяется влиянием двух факторов: температурной зависимостью магнитной восприимчивости в соответствии с законом Кюри (для парамагнетиков) и температурной зависимостью коэффициента самодиффузии диффузанта. Учет эффекта температурной зависимости $\Delta\chi(T)$ проводился путем нормировки эффективной ширины линии на эту зависимость:

$$\sigma'(T) = \sigma(T) / \Delta\chi'(T), \quad (5)$$

где $\sigma'(T)$ - искомая температурная зависимость эффективной ширины линии, предположительно обусловленная только изменением молекулярной подвижности диффузанта, $\Delta\chi'$ - относительная разность магнитных восприимчивостей, определенная как $\Delta\chi'(T) = \Delta\chi(T) / \Delta\chi(20^\circ\text{C})$. Значения $\Delta\chi(T)$ были рассчитаны в соответствии с законом Кюри.

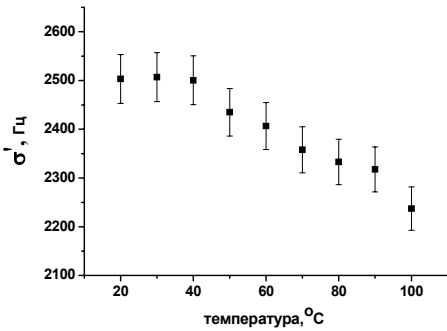


Рис.5 Температурная зависимость $\sigma'(T)$ нормированной (выражение (5)) эффективной ширины спектра распределения внутренних полей для системы «стеклянные шарики - тридекан» при полном заполнении порового пространства, $d=250\text{мкм}$, $w_0=500\text{МГц}$.

линии σ спектра распределения внутренних полей от значения Θ для системы «стеклянные шарики - гептан», средний размер шариков $d=250\text{мкм}$. Как видно из рисунка 6, уменьшение степени заполнения порового пространства диффузантом приводит к заметному уширению измеряемого спектра распределения внутренних полей. Исследование стеклянных шариков, заполненных другими диффузантами, показало наличие аналогичных закономерностей.

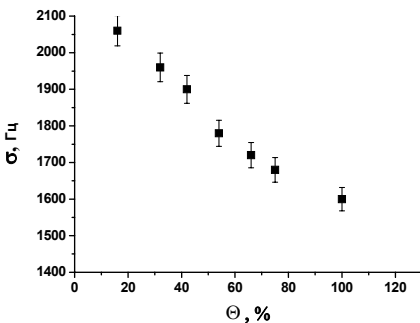


Рис.6 Зависимость $\sigma(\Theta)$ эффективной ширины линии спектра распределения внутренних полей от степени заполнения порового пространства стеклянных шариков гептаном. $d=250\text{мкм}$, $w_0=300\text{МГц}$

На рисунке 5 представлена температурная зависимость $\sigma'(T)$ для системы «стеклянные шарики - тридекан» при полном заполнении порового пространства диффузантом, $d=250\text{мкм}$. Проведенные эксперименты наглядно демонстрируют, что эффективная ширина линии спектра распределения внутренних магнитных полей в поровом пространстве зависит, в том числе, и от молекулярной подвижности диффузанта: $\sigma=f(1/Ds)$.

Исследования показали, что параметры измеряемых спектров распределения внутренних полей зависят от степени заполнения порового пространства. На рис. 6 в качестве примера представлена зависимость эффективной ширины

линии спектра распределения внутренних полей от значения Θ для системы «стеклянные шарики - гептан», средний размер шариков $d=250\text{мкм}$. Как видно из рисунка 6, уменьшение степени заполнения порового пространства диффузантом приводит к заметному уширению измеряемого спектра распределения внутренних полей. Исследование стеклянных шариков, заполненных другими диффузантами, показало наличие аналогичных закономерностей.

Для сравнительного анализа относительных долей ядер, резонирующих в одинаковых полях при разных степенях заполнения порового пространства диффузантом, мы провели процедуру масштабирования спектров распределений внутренних полей при частичном заполнении:

$$f_k = k_i \cdot f_i(w - w_{m_i}), \quad (6)$$

где f_i - спектр распределения внутренних полей в частично заполненном образце, а f_k - масштабированный спектр, для которого, при подборе оптимального значения масштабирующего множителя k , ожидается наилучшее совпадение со спектром распределения для полностью заполненного образца. На

рисунке 7 представлены полученные путем проведения процедуры (6) спектры распределения внутренних магнитных полей, обеспечивающие лучшее совпадение распределений в области крыльев.

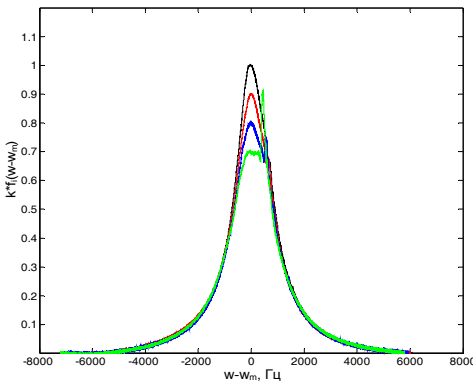


Рис.7 Спектры распределения внутренних магнитных полей в поровом пространстве стеклянных шариков $d=250\text{мкм}$ при разных степенях заполнения порового пространства гептаном, полученные путем проведения процедуры масштабирования (6). Данные представлены для заполнений (сверху вниз по значениям максимальных амплитуд): $\Theta=100\%$, $\Theta=75\%$, $\Theta=54\%$, $\Theta=32\%$. $w_0=300\text{МГц}$

Представленные на рисунке кривые наглядно демонстрируют, что путем такого масштабирования распределений возможно добиться очень хорошего совпадения распределений в области крыльев, однако при этом центральные части распределений существенно отличаются друг от друга. Как видно из сравнения распределений, уменьшение степени заполнения порового пространства диффузантом приводит к уменьшению доли резонирующих ядер в областях порового пространства, характеризующихся малыми значениями внутренних полей, т.е. увеличению относительной доли молекул в областях, характеризующихся сильными внутренними магнитными полями (области вблизи границы раздела сред).

Четвертая глава посвящена детальному описанию оригинальной методики (“Тау-сканнинг”), позволяющей получать данные о распределении внутренних градиентов магнитного поля (ВГМП) в пористых средах. Проанализированы различные варианты математической обработки данных, выявлены их недостатки и преимущества. Продемонстрированы возможности методики на примере исследования распределения внутренних градиентов в системе «песчаник-тридекан» при полном заполнении порового пространства.

Методика “Тау-сканнинг” базируется на использовании импульсной последовательности стимулированное эхо, в которой диффузионное затухание $A(\tau)$ во внутренних градиентах магнитного поля регистрируется в режиме варьирования временного интервала τ между первым и вторым 90° радиочастотными импульсами последовательности. Для случая существования распределения ВГМП вид зависимости $A(\tau)$ может быть записан как:

$$A(\tau) \propto \int \Phi(g) \exp(-\gamma^2 \tau^2 g^2 t_d D_s) dg, \quad (7)$$

где $\Phi(g)$ - функция распределения внутренних градиентов магнитного поля g в поровом пространстве.

Выражение (7) отражает измеряемую в эксперименте зависимость $A(\tau)$, поэтому $\Phi(g)$ также есть некоторое измеряемое распределение ВГМП, соответствующее

диффузионному усреднению измеряемых значений внутренних градиентов за определенное время диффузии t_d .

В первом приближении решение выражения (7) может быть найдено путем замены интегрирования суммированием:

$$A(\tau) = \sum_{i=1}^N p_i \exp\left(-\gamma^2(g_i)^2 \tau^2 D_s t_d\right), \quad (8)$$

где g_i и p_i - i -тые значения величин кажущихся внутренних градиентов магнитного поля и их доли в общем, нормированном на единицу, наборе значений.

Физически переход от выражения (7) к выражению (8) представляет собой переход от непрерывной функции распределения ВГМП $\Phi(g)$ в поровом пространстве к дискретному набору значений градиентов внутренних полей, который получается путем разбиения внутреннего пространства поры на некие зоны ($i=1..N$), в пределах которых значение градиента предполагается постоянным и равным g_i для i -той зоны. Весовая доля p_i соответствует при этом доле молекул, диффундирующих в i -той зоне за время диффузии t_d . Таким образом, путем разложения экспериментально полученной зависимости $A(\tau)$ на сумму экспоненциальных составляющих, мы получаем некий набор значений градиентов и их долей Φ_{N2} .

Наиболее эффективным оказалось графическое представление распределений ВГМП в виде профилей $g(p')$, для построения которых массив данных Φ_{N2} сортируется по увеличению значений амплитуд градиентов магнитного поля, а ось абсцисс формируется как накопленная доля молекул, находящихся в зонах с градиентом $g < g'$:

$$p'(g) = \int_0^g \Phi(g') dg', \quad (9)$$

при этом $p'(g_{\max}) = \int_0^{g_{\max}} \Phi(g') dg' = 1$.

На рис. 8 в качестве примера представлены профили $p'(g)$ кажущихся распределений ВГМП для системы «песчаник-тридекан» для времен диффузии в диапазоне от $t_d=5мс$ до $t_d=320мс$.

Выбранное представление данных, на наш взгляд, достаточно наглядно отражает особенности распределения ВГМП в поровом пространстве. Так, разумно предположить, что максимальный градиент внутреннего поля относится области порового пространства, непосредственно прилегающей к границе раздела пористая среда – диффузانت, т.е. к стенке поры и уменьшается по мере удаления от границы раздела к центральной части поры. Другими словами, область $p' = 1$ условно соответствует стенке поры, а начало координат ($p' = 0$) - ее центру. Таким образом, полученные профили распределения внутренних градиентов магнитного поля $g(p')$ могут трактоваться как пространственные распределения градиента в поре. В некоторых теоретических работах [8] пространственное распределение внутреннего магнитного поля предполагается параболическим, что соответствовало бы линейному (пунктирная линия на рис.8) пространственному распределению внутреннего градиента. Явно видно, что измеренный профиль распределения внутренних градиентов указанному предположению не удовлетворяет.

Методика «тау-сканнинг» дает замечательную возможность исследования процесса диффузионного усреднения внутренних градиентов простым варьированием такого параметра, как время диффузии (t_d).

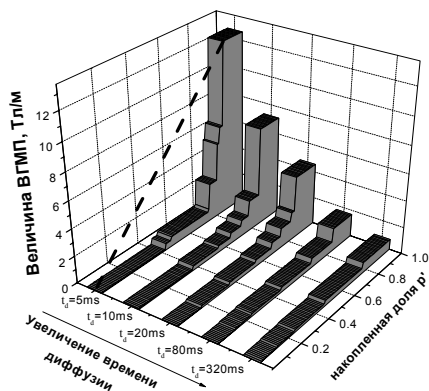


Рис. 8 Профили $p'(g)$ кажущихся распределений ВГМП для системы «песчаник – тридекан» для времен диффузии в диапазоне от $t_d=5\text{мс}$ до $t_d=320\text{мс}$, см. обозначения на графике. Пунктирная линия соответствует линейному пространственному распределению ВГМП в соответствии с гипотезой о параболическом пространственном распределении внутреннего магнитного поля [8]

Для получения более гладких профилей распределения ВГМП необходимо увеличивать число членов разложения в выражении (8). В работе показано, что использование обратного преобразования Лапласа позволяет получать квазипрерывные функции распределения внутренних градиентов $\Phi(g)$ и, соответственно, более гладкие профили распределения $p'(g)$. Проведен анализ критериев корректности результатов применения обратного преобразования Лапласа.

В пятой главе на примере данных по исследованию полностью и частично заполненных диффузантом пористых сред проанализированы возможности ЯМР методик, основанных на использовании внутренних градиентов магнитного поля. DDif эксперимент использован для получения данных о трансляционных смещениях, на которых происходит усреднение внутренних градиентов магнитного поля. Информация о распределении и механизмах усреднения ВГМП получена с использованием оригинальной «тау-сканнинг» методики. Подходы ЯМР высокого разрешения использованы для получения информации о распределении внутренних магнитных полей. Для более полной характеристики изучаемых объектов применялись классические методики ЯМР с ИГМП (13-интервальная последовательность).

Как видно из сравнения кажущихся профилей распределений ВГМП (рис.8), процесс диффузионного усреднения ВГМП усиливается с ростом t_d и приводит к уменьшению измеряемых значений внутренних градиентов. Таким образом, измеряемое кажущееся распределение ВГМП действительно соответствует диффузионному усреднению истинного распределения ВГМП по трансляционным смещениям молекул диффузанта за данное время диффузии. Трансляционные смещения молекул диффузанта выступают, в результате, в качестве характеристики пространственного разрешения метода. Очевидно, что истинное распределение градиентов может быть получено в пределе малых времен значений t_d , в то время как с их ростом диффузионно-усредненное значение ВГМП стремится не к среднему по спектру, а к нулю.

Оригинальная *методика “tau-сканнинг”* была использована для получения информации о распределении внутренних градиентов магнитного поля в пористых средах. На рис. 9 в качестве примера представлены профили распределения ВГМП в полулогарифмическом масштабе в насыпке кварцевого песка, полностью заполненного тридеканом, в диапазоне изменения времени диффузии от 5 мс до 320 мс.

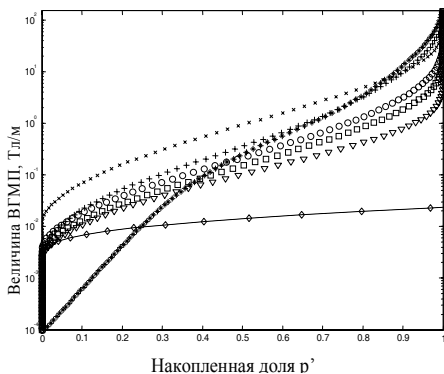


Рис.9 Профили распределения ВГМП в насыпке кварцевого песка ($d=6\text{мкм}$), полностью заполненного тридеканом, при временах диффузии: $t_d = 5$ мс (звездочки), $t_d = 10$ мс (x), $t_d = 20$ мс (плюсы), $t_d = 38$ мс (круги), $t_d = 80$ мс (квадраты), $t_d = 157$ мс (треугольники) $t_d = 320$ мс (ромбы, соединенные пунктирной линией).

значения градиентов монотонно уменьшаются. В то же время следует обратить внимание на особенность, которая проявляется в области малых значений градиента (левая часть графиков, характеризующая предположительно центральную часть поры) и малых времен t_d . Так, на начальных этапах процесса усреднения (при малых t_d) наблюдается сначала рост измеряемых значений ВГМП со временем диффузии и только затем – их уменьшение. Лишь при временах диффузии порядка 20 мс и больше зависимость профилей распределения $g(p')$ от времени диффузии становится такой, что с ростом времени уменьшаются измеряемые значения внутренних градиентов магнитного поля по всему спектру значений или по всему пространству поры. Обнаруженный эффект свидетельствует о наличии в поровом пространстве зон, характеризующихся близким к нулю значением градиента. Время $t_d=20$ мс соответствует в данном случае смещениям молекул на величину порядка 10 мкм. Мы полагаем, что это значение может быть использовано в качестве оценки линейного размера зон порового пространства, в которых значение внутреннего градиента магнитного поля близко к нулю.

Дополнительные возможности “tau-сканнинг” эксперимента открываются при исследовании пористых сред, частично заполненных флюидом. На рис.10 приведены измеренные профили распределения ВГМП в частично заполненном тридеканом

Как видно из рисунка, распределения при разных временах диффузии отличаются и наглядно демонстрируют процесс диффузионного усреднения ВГМП. Отметим, что максимальное фиксируемое при времени диффузии 5 мс (усреднение по трансляционным смещениям молекул диффузанта порядка 4.5 мкм) значение внутреннего градиента составляет величину порядка 200 Тл/м, которое на три с половиной десятичных порядка превышает таковое для $t_d=320\text{мс}$.

Анализ изменения формы профилей распределения ВГМП со временем диффузии позволяет делать выводы о процессе их диффузионного усреднения: с увеличением времени диффузии максимальные измеряемые

поровом пространстве кварцевого песка. В целом, полученные профили распределения ВГМП для полного (рис.9) и частичного (рис.10) заполнения порового пространства диффузантом (распределения ВГМП, соответствующие одинаковым временам диффузии, обозначены одинаковыми символами) показывают сходное поведение. Отметим, однако, что в частично заполненной пористой среде не наблюдается никаких особенностей для процесса диффузионного усреднения в области малых значений ВГМП и времен t_d : с ростом t_d уменьшение значений регистрируемых ВГМП происходит по всему спектру.

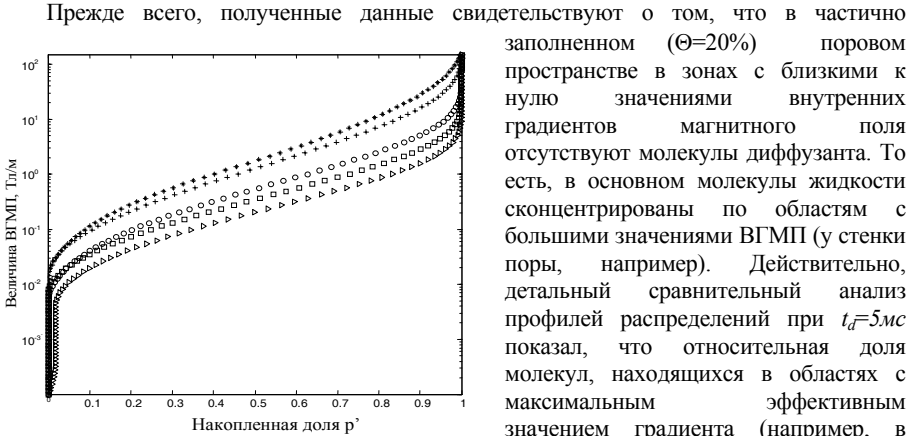


Рис.10 Распределение ВГМП в насыпке кварцевого песка, частично (20%) заполненного тридеканом, при временах диффузии: $t_d = 5$ мс (звездочки), $t_d = 10$ мс (плюсы), $t_d = 38$ мс (круги), $t_d = 80$ мс (квадраты), $t_d = 157$ мс (треугольники)

характеризации указанных систем ($\Theta=100$ и 20%) применить методику DDif. Данные DDif эксперимента для полностью заполненного тридеканом порового пространства кварцевого песка представлены на рис.11.

Прежде всего, полученные данные свидетельствуют о том, что в частично заполненном ($\Theta=20\%$) поровом пространстве в зонах с близкими к нулю значениями внутренних градиентов магнитного поля отсутствуют молекулы диффузанта. То есть, в основном молекулы жидкости сконцентрированы по областям с большими значениями ВГМП (у стенки поры, например). Действительно, детальный сравнительный анализ профилей распределений при $t_d=5$ мс показал, что относительная доля молекул, находящихся в областях с максимальным эффективным значением градиента (например, в диапазоне от $0.5g_{\max}$ до g_{\max}) в случае $\Theta=20\%$ в два раза больше таковой для полностью заполненного диффузантом образца.

Попытаемся теперь для

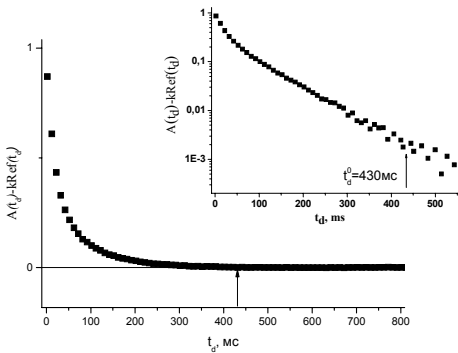


Рис. 11

Зависимость $A(t_d) - k \cdot Ref(t_d)$ для системы «кварцевый песок-тридекан» при полном заполнении порового пространства. На вставке показана зависимость $A(t_d) - k \cdot Ref(t_d)$ в полулогарифмических координатах. Стрелками указано время диффузии $t_d=430$ мс, определенное как время выхода зависимости на плато в соответствии с рекомендациями работы [3].

Анализ результатов DDif эксперимента показал, что, полученное в соответствии с рекомендациями работы [3], значение трансляционных смещений молекул ξ^* , при котором наступает режим полного усреднения ВГМП, недостаточно хорошо согласуется с оценкой размера пор ($\xi^* \approx 42 \text{ мкм}$, при $0.33d_{\text{гран}} \approx 30 \text{ мкм}$) даже для случая полного заполнения.

Причина существенной ошибки в определении размера пор методикой DDif заключается, как нам кажется, в недостаточной определенности критерия выхода функции $A(t_d) \cdot \kappa \cdot \text{Ref}(t_d)$ на нулевое платовое значение. Эта неопределенность легко демонстрируется представлением данных в полулогарифмическом масштабе (см. вставку к рис.11), из которых следует, что зависимость $A(t_d) \cdot \kappa \cdot \text{Ref}(t_d)$ если и стремится к нулю, то, по крайней мере, по закону, близкому к экспоненте. А для такого закона нет критерия выхода на нулевое значение. Таким образом, без введения в методику DDif дополнительного (более строгого) критерия выхода функции $A(t_d) \cdot \kappa \cdot \text{Ref}(t_d)$ на режим полного усреднения, применение DDif эксперимента для оценки размеров пор может оказаться проблематичным, а получаемые результаты будут сильно зависеть, например, от такой важной характеристики в ЯМР эксперименте, как отношение сигнал/шум. По мере уменьшения отношения сигнал/шум, будут соответственно уменьшаться регистрируемые значения ξ^* , и наоборот.

Результаты исследования частично ($\Theta=20\%$) заполненного тридеканом кварцевого песка с применением DDif эксперимента показали, что диффузионная расфазировка намагниченности спиновой системы во внутренних полях осуществляется при меньших ($\xi^* \approx 20 \text{ мкм}$) трансляционных смещениях по сравнению с таковыми для полностью заполненной диффузантом среды. Необходимо отметить, что, несмотря на отмеченную выше погрешность в строгом определении понятия полного диффузионного усреднения, полученная величина оказалась меньше расчетного значения размера пор ($\approx 30 \text{ мкм}$). Таким образом, можно сделать важный вывод о том, что в частично насыщенных системах, диффузионное усреднение внутренних градиентов характеризуется не размером пор, а размером зон локализации диффузанта.

Для получения более детальной информации о поровом пространстве и локализации жидкости в нем были использованы классические методики ЯМР диффузометрии. На примере исследования системы «кварцевый песок-тридекан» при полном и частичном заполнении порового пространства диффузантом показано, что получаемые в обоих случаях зависимости $D_s(t_d)$ среднего КСД от времени диффузии соответствуют таковым для полупроницаемых систем, характеристики которых могут быть найдены с использованием подхода, предложенного в [2]. Суть подхода заключается в нахождении зависимости от времени диффузии некоего эффективного КСД $D_s^*(t_d)$, для которого ожидается $D_s^*(t_d) \propto t_d^{-1}$, если $D_s^*(t_d)$ определить как:

$$D_s^*(t_d) = \frac{D_0(D_s(t_d) - D_\infty)}{(D_0 - D_s(t_d))}, \quad (8)$$

где D_0 - КСД молекул диффузанта в объеме, $D_s(t_d)$ - экспериментально полученная зависимость, D_∞ - КСД молекул диффузанта в длинновременном режиме диффузии.

На рисунке 12 приведены зависимости $D_s(t_d)$ для полностью (А, $\Theta=100\%$) и частично (Б, $\Theta=20\%$) заполненного тридеканом порового пространства кварцевого песка.

Зафиксированная для полностью заполненного тридеканом порового пространства насыпки кварцевого песка зависимость среднего КСД от времени диффузии (рис.12А) оказалась нетривиальной: она характеризуется наличием не одного, а двух, разделенных областью плато, промежутков зависимости КСД от времени диффузии: в коротковременной области времен диффузии $3ms > t_d > 40ms$ и на временах $t_d > 300ms$.

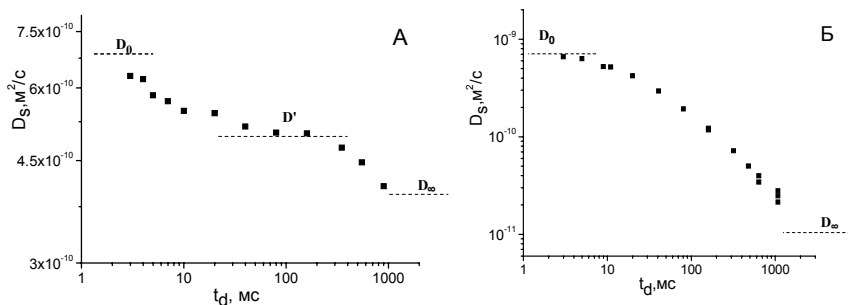


Рис.12 $D_s(t_d)$ зависимость для (А) полностью и (Б) частично (20%) заполненного тридеканом кварцевого песка. Пунктирными линиями обозначены платовые значения: D_0 – КСД тридекана в объеме, D_∞ – КСД тридекана в длинновременном режиме диффузии, D' – обнаруженное платовое значение КСД тридекана для полностью заполненного образца в диапазоне промежуточных времен диффузии.

Анализ данных в каждой из указанных областей с использованием выражения (8) показал, что поровое пространство размолотого кварцевого песка характеризуется наличием бимодального распределения пор по размерам, с характерными размерами мод $r_1=29\pm 3\text{мкм}$ и $r_2=5.6\pm 0.6\text{мкм}$. Анализ зависимости $D_s(t_d)$ для частично (20%) заполненного тридеканом кварцевого песка (рис.12Б) показал, что в этом образце молекулы тридекана сосредоточены в практически изолированных областях с характерными размерами порядка 10 мкм. Этот результат качественно согласуется с данными DDif эксперимента, показавшего, что режим усреднения ВГМП наступает на пространственных масштабах, меньших размера пор.

Таким образом, совокупность данных, полученных методиками ЯМР диффузиометрии, “Тау-сканнинг”, DDif эксперимента, позволяет заключить, что в исследованной системе «кварцевый песок-тридекан» при частичном заполнении порового пространства: 1. жидкость локализована в виде неких изолированных зон («капель»); 2. расположение «капель» в поровом пространстве – зоны с наибольшими полями и их градиентами; 3. диффузионное усреднение ВГМП в частично заполненном поровом пространстве происходит на расстояниях порядка размера зон локализации жидкости.

В заключительной части пятой главы представлены наиболее интересные результаты по исследованию молекулярной подвижности гексана в гранулированном пористом стекле «Уусог» с размером поровых каналов 160 Å при степенях Θ' заполнения порового пространства первичной пористости (поровых каналов) от $\Theta'=1\%$ до $\Theta'=43.7\%$. Обнаружено, что диффузионные затухания для этой системы имеют сложный

неэкспоненциальный вид и при малых Θ' характеризуются признаками наличия молекулярного обмена, при этом, по мере увеличения Θ' дополнительно проявляются признаки ограниченной диффузии. Главный результат состоит в том, что при малых степенях заполнения Θ' в диффузионном затухании даже при минимальном времени диффузии $t_d=5\text{ мс}$ не удалось обнаружить компонент, с близкими или меньшими значениями КСД по сравнению с таковым для объемной жидкости: все компоненты затухания характеризуются повышенными значениями КСД.

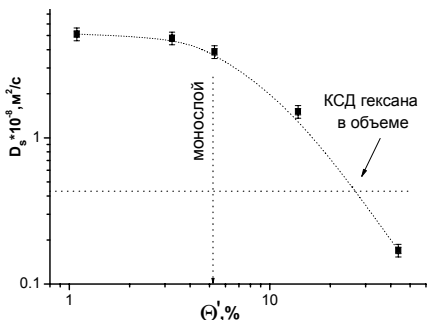


Рис.13 Зависимость $D_s(\Theta')$ среднего КСД гексана в пористом стекле «Vусог» ($d_{\text{кан}}=160 \text{ \AA}$) от степени заполнения первичной пористости. Горизонтальная линия - КСД гексана в объеме, вертикальная - расчетное значение Θ' , соответствующее мономолекулярному слою. Температура измерения: $+25^\circ\text{C}$. Время диффузии: 5 мс .

Этот факт хорошо иллюстрируется данными, приведенными на рис.13, для зависимости среднего КСД $D_s(\Theta')$. Как видно из рисунка, в области заполнения порядка монослоя и меньше, средний КСД практически не зависит от количества сорбированной жидкости и намного превышает значение КСД гексана в состоянии объемной жидкости. Это обстоятельство свидетельствует о быстром межфазном обмене «сорбированная жидкость – газ» и представляется нам не тривиальным. По нашему мнению, эти результаты не вполне согласуются с принятыми классическими представлениями о сорбции жидкости на поверхности мономолекулярной адсорбции. Тот же факт, что в области указанных заполнений сорбционные кривые действительно

характеризуются признаками мономолекулярной адсорбции, показан в работе [12].

ВЫВОДЫ:

1. На примере исследования систем «случайно упакованные стеклянные шарики - диффузант» установлено, что, в отличие от литературных данных, распределение внутренних магнитных полей в поровом пространстве не описывается Лоренцевой функцией. Показано, что экспериментально полученные спектры распределений формально могут быть описаны произведением Лоренцевой и модифицированной (аргумент функции не во второй, а в четвертой степени) Гауссовой функций.
2. Установлено, что эффективная ширина измеряемых спектров распределения внутренних магнитных полей в пористых средах существенным образом зависит от трансляционной подвижности молекул диффузанта и размера пор. Чем выше трансляционная подвижность молекул и меньше размер пор, тем в большей степени проявляется эффект диффузионного усреднения измеряемых распределений внутренних полей.

3. Установлено, что зависимость эффективной ширины спектра от степени заполнения порового пространства связана с перераспределением относительных долей молекул диффузанта, находящихся в областях со слабыми и сильными внутренними магнитными полями, так, что при уменьшении степени заполнения растет относительная доля молекул в областях с большими значениями внутренних полей.
4. Разработана оригинальная методика (“Тау-сканнинг”), позволяющая получать информацию о функции распределения $\Phi(g)$ внутренних градиентов магнитного поля в пористых средах. Показано, что наиболее информативным является представление данных в виде профиля распределения внутренних градиентов $g(p')$, где $p'(g) = \int_0^g \Phi(g') dg'$ - накопленная доля молекул, находящихся (на масштабах их пространственных смещений) в условиях действия эффективного внутреннего градиента $g' < g$.
5. Показано, что измеряемые профили распределения внутренних градиентов магнитного поля $g(p')$ в полностью заполненных пористых средах существенным образом зависят от трансляционных смещений молекул диффузанта (диффузионного усреднения): i) в пределе бесконечно малых трансляционных смещений молекул диффузанта измеряемые распределения стремятся к истинным, при этом для области центральной части поры обнаруживаются значения $g(p')$, близкие к нулю, а вблизи поверхности поры могут регистрироваться значения внутреннего градиента магнитного поля, достигающие величин в несколько десятков и сотен Тл/м; ii) с увеличением времени диффузии максимальные измеряемые значения градиентов $g(p')$ монотонно уменьшаются, тогда как в области малых значений градиентов (центральная область поры) на начальных этапах процесса усреднения наблюдается рост измеряемых значений ВГМП, и только затем - их уменьшение; iii) среднее по распределению значение эффективного внутреннего градиента уменьшается с увеличением времени диффузии и в пределе стремится к нулю (режим полного диффузионного усреднения).
6. На основе анализа эволюции профилей распределения $g(p')$ от времени диффузии на примере системы «кварцевый песок - тридекан» установлено, что при частичном (20%) заполнении порового пространства в зонах с близкими к нулю значениями ВГМП молекулы диффузанта не регистрируются, при этом относительная доля молекул в зонах с большими значениями ВГМП больше таковой по сравнению с полностью заполненным поровым пространством. Качественно согласующиеся между собой данные DDif эксперимента и классического ЯМР с ИГМП позволяют утверждать, что молекулы диффузанта расположены в виде скоплений жидкости в местах контактов гранул и в микропорах (вывод о наличии микропор сделан на основании данных классического ЯМР с ИГМП).
7. Показано, что наиболее более полная взаимодополняющая информация об особенностях характеристик пористого пространства и о локализации жидкости в нем достигается путем комплексного подхода, основанного на использовании методик классического ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, а также “Тау-сканнинг” и DDif. При этом возможность получения информации о локализации жидкости в частично заполненном пористом пространстве на основе

данных по внутренним градиентам магнитного поля продемонстрирована впервые и может представлена в качестве основы для разработки принципов локальной ЯМР томографии, отличающейся от классической тем, что пространство кодируется не внешним градиентом магнитного поля, а внутренними локальными полями.

8. На примере системы гранулированный “Vусог” – гексан показано, что процессы молекулярного обмена газ - жидкость могут быть столь эффективны, что даже при предельно малых (мономолекулярный слой) степенях заполнения, и малых временах диффузии (5 мс), не удастся зафиксировать молекулы в «чистом» адсорбированном или даже жидком состоянии, хотя сорбционные данные соответствуют при этом условиям быстрой мономолекулярной адсорбции.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

- [1] Sen, P.N. Probing the structure of porous media using NMR spin echoes / P.N. Sen, L.M. Schwartz, P.P. Mitra // *Magn. Reson. Imaging*. – 1994. – Vol.12. – No.2. – P. 227 – 230.
- [2] Valiullin, R. Time dependent self-diffusion coefficient of molecules in porous media /R. Valiullin, V. Skirda // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 114. – P. 452 – 458.
- [3] Song, Y.-Q. Determining pore sizes using an internal magnetic field / Y.-Q. Song // *J. Magn. Reson.* – 2000. – V.143. – P. 397 – 401.
- [4] Audoly, B. Correlation functions for inhomogeneous magnetic field in random media with application to a dense random pack of spheres / B. Audoly, P.N. Sen, S. Ryu, Y.-Q. Song // *J. Magn. Reson.* – 2003. – V.164. – No. 1. – P. 154 – 159.
- [5] Song, Y.-Q. Using internal magnetic fields to obtain the pore size distributions of porous media / Y.-Q. Song // *Concepts in Magnetic Resonance*. – 2003. – V.18A. – No. 2. – P. 97 – 110.
- [6] Vasenkov, S. Determination of Genuine Diffusivities in Heterogeneous Media Using Stimulated Pulsed Field Gradient NMR / S.Vasenkov, P. Galvosas, O.Geier, N. Nestle, F. Stallmach, J. Karger // *J. Magn. Reson.* – 2001.- Vol.149 – P. 228 – 233.
- [7] Chen, Q. The internal magnetic field distribution, and single exponential magnetic resonance free induction decay, in rocks / Q. Chen // *J. Magn. Reson.* – 2005. – V.175. – No.2. – P. 300 – 308.
- [8] Le Doussal P. Decay of nuclear magnetization by diffusion in a parabolic magnetic field: an exactly solvable model / P. Le Doussal, P.N. Sen // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol.46. – No.6. – P.3465 – 3485.
- [9] Galvosas, P. Background gradient suppression in stimulated echo NMR diffusion studies using magic pulsed field gradient ratios/ P. Galvosas, F. Stallmach, J.Kärger // *J. Magn. Reson.* – 2004. – Vol.166. – No.2. – P. 164–173.
- [10] Фаткуллин, Н.Ф. К теории диффузионного затухания сигнала спинового эха в средах со случайными препятствиями / Н.Ф. Фаткуллин // *ЖЭТФ*. – 1990. – Т.98. – No. 6. – С. 2030 – 2037.
- [11] Лукьянов, А. Е. Расчет неоднородного уширения линий магнитного резонанса в дисперсиях частиц сферической формы /А.Е. Лукьянов, АН, Бульгин, Б.П. Николаев, Л.Н. Петров // *Коллоидный журнал*. – 1982. – Т.44. – №. 1. – С. 35 – 40.
- [12] Пименов Г.Г.Изучение методом ЯМР кинетики адсорбции пористыми стеклами бутана и гексана из паровой фазы / Г.Г. Пименов, В.Д. Скирда // *Коллоидный журнал*. – 2005. – Т.67. – №.5. – С.1 – 5.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. Mutina, A.R., Porous media characterization by PFG and IMFG NMR / A.R Mutina, V.D. Skirda // J. Magn. Reson. – 2007. - V. 188. – No. 1. – P. 122 – 128.
2. Skirda, V.D. Pulsed field gradient NMR study of the translational mobility in porous media: Restricted Diffusion, Internal magnetic fields, flows and Molecular Exchange / V.D. Skirda, A.R. Mutina, R.V. Archipov // Ученые записки казанского госуниверситета. – 2005. – Т. 147. – кн. 2. – С. 68 – 79.
3. Skirda, V. Restricted diffusion and molecular exchange process in porous media as studied by pulsed field gradient NMR / V. Skirda, A. Filippov, A. Sagidullin, A. Mutina, R. Archipov, G. Pimenov // NATO Science series. Fluid transport in nanoporous material, Edited by W.C. Conner and J. Fraissard. – 2006. – P. 255 – 278.
4. Мутина, А.Р. Внутренние градиенты магнитного поля и самодиффузия в пористых средах / Мутина А.Р., Скирда В.Д. // Труды. Лекционные заметки VII РМНШ "Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений", Казань, 11-13 ноября 2003.– Казань: Изд-во КГУ. – 2003. – С. 125 – 126.
5. Мутина, А.Р. Исследования пористых сред градиентными методами ЯМР/ А.Р. Мутина, В.Д. Скирда // Сборник тезисов Юбилейной научной конференции физического факультета, Казань, 10 ноября 2004. – Казань: Изд-во КГУ. – 2004. – С. 79.
6. Мутина, А.Р. Внутренние градиенты магнитного поля - новый источник информации о пористом пространстве / А.Р. Мутина, В.Д. Скирда // Сборник трудов Зимней школы-конференции WSNMR-2004, С.Петербург, 13 – 17 декабря 2004. – С.Петербург: Изд-во СПбГУ. – 2004. – С.39-40
7. Мутина, А.Р. Исследования пористых сред методом ЯМР: IMFG NMR И PFG NMR/ А.Р. Мутина, В.Д. Скирда // Тезисы докладов IV Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов НОЦ КГУ, Казань 16-17 марта 2004. – Казань: Изд-во КГУ. – 2004. – С. 57.

Автор выражает благодарность:

- научному руководителю за продуктивные дискуссии и обсуждение результатов исследований, за помощь, поддержку и внимание, оказанные за время научной деятельности на кафедре молекулярной физики КГУ;
- Научно-образовательному центру КГУ (BRHE, REC-007), РФФИ (№ 07-03-01004-а), фирме “Schlumberger” (проект RPO-1331), Фонду поддержки научных ведущих школ при президенте РФ (проекты ПВНШ-108), РЦКП КГУ и др. за финансовую поддержку, оказанную на разных этапах работы.