

КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

САВИНКОВ А.В., ГИЗАТУЛЛИН Б.И.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ
РАБОТАМ ПО КУРСУ ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ
РЕЗОНАНС

Учебно-методическое пособие

Казань 2013

А.В. Савинков, Б.И. Гизатуллин

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО КУРСУ ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС. Учебно-методическое пособие для студентов специализации физика полимеров Института физики. Казань: КФУ, 2013, 60 с.

Рецензент: К.ф.-м.н., доц. **Дуглав А.В.** (Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Институт физики)

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов старших курсов, специализирующихся по физике полимеров и медицинской физике и содержит основные сведения по ядерному магнитному резонансу и методические указания для выполнения лабораторных работ по курсу «ЯМР». Оно написано, исходя из опыта проведения лабораторных работ и чтения лекций по ЯМР со студентами четвертого и пятого курса, а также с магистрами первого года по специальности «Физика конденсированного состояния». Учебно-методическое пособие будет полезно также для тех, кто применяет метод ЯМР в своих исследованиях.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

(ВВОДНАЯ)

Тема: Измерение времен ядерной магнитной релаксации ^1H в жидкостях.

Цель работы: Ознакомление с устройством ЯМР-релаксометра. Наблюдение сигнала спада свободной индукции ядер ^1H , измерение времен ядерной продольной и поперечной релаксации ^1H в дистиллированной воде и в диэтиленгликоле.

Приборы и материалы: ЯМР-релаксометр Протон-20М. Пробирки 8 мм. Весы лабораторные. Жидкости: дистиллированная вода и диэтиленгликоль.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Явление ЯМР

Ядерный магнитный резонанс может наблюдаться в тех случаях, когда в веществе содержатся ядра, обладающие магнитными моментами. Ядра атомов обладают магнитным моментом тогда, когда у них имеется ненулевой собственный механический момент количества движения, называемый спином. Спин у атомных ядер и элементарных частиц является таким же фундаментальным свойством, как и, например, масса покоя. Спин не имеет аналога в классической механике, потому модели электрона или ядра, вращающихся подобно волчку, имеют значение не более чем наглядной аналогии. Согласно законам квантовой механики максимальная величина собственного момента количества движения ядра (p) может принимать значения, кратные $\hbar/2$, т.е.:

$$p = \hbar I \tag{1.1}$$

Здесь I – спин ядра. Возможные значения: $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$

Спин ядер с четным числом протонов и нейтронов всегда равен нулю. Ядра, имеющие нечетное число нуклонов, обладают полуцелым спином, например, 1H ($I = 1/2$), ${}^{19}F$ ($I = 1/2$), 7Li ($I = 3/2$),... Целый спин наблюдается у ядер с нечетным числом протонов и нечетным числом нейтронов, например, дейтерий 2D ($I = 1$), азот ${}^{14}N$ ($I = 1$), натрий ${}^{23}Na$ ($I = 3$).

Магнитный момент ядра μ связан с моментом количества движения p соотношением:

$$\mu = \gamma p = \gamma \hbar I, \quad (1.2)$$

где γ – так называемое ядерное гиромагнитное отношение, которое может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Таким образом, магнитный момент ядра направлен либо вдоль, либо против вектора момента количества движения ядра. Значения гиромагнитных отношений и величины ядерного спина для некоторых ядер приведены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 Свойства некоторых ядер, исследуемых методом ЯМР

Ядро	Естественная распространенность, (%)	Спин I	Ядерное гиромагнитное отношение, $\gamma/2\pi$ (кГц/Э)
1H	99.985	1/2	4.256
2D	0.015	1	0.654
6Li	7.43	1	0.626
7Li	92.57	3/2	1.655
${}^{13}C$	1.11	1/2	1.070
${}^{14}N$	99.63	1	0.308
${}^{19}F$	100	1/2	4.007
${}^{31}P$	100	1/2	1.723

Рассмотрим энергетические состояния изолированного ядра, обладающего магнитным моментом μ , которое помещено в постоянное однородное магнитное поле H_0 . В этом случае энергия взаимодействия магнитного момента с полем:

$$E = -(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H}_0) = -\mu H_0 \cos \theta = -\mu_z H_0 \quad (1.3)$$

Здесь вектор \mathbf{H}_0 направлен вдоль оси z лабораторной системы координат, θ – угол между направлениями векторов \mathbf{H}_0 и $\boldsymbol{\mu}$.

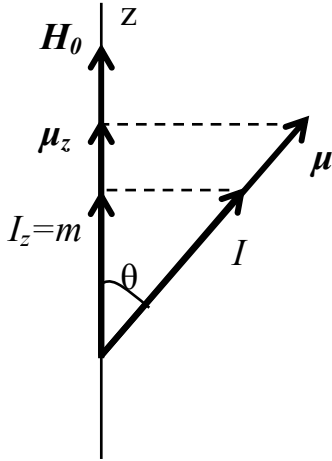


Рис.1.1 – Магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ ядра со спином I во внешнем магнитном поле H_0 .

Поскольку согласно законам квантовой механики вектор момента количества движения не может принимать произвольное положение в пространстве, то вследствие соотношения (1.2) энергия взаимодействия (1.3) имеет дискретный спектр значений. Если наибольшую проекцию магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ на направление вектора поля \mathbf{H}_0 (см. Рис.1.1) обозначить через μ_z , то возможное значение энергии (1.3) можно выразить с помощью магнитного квантового числа m , которое характеризует проекции спина на выделенное направление и принимает значения в пределах $I, I-1, \dots, -I+1, -I$, т.е. всего $2I+1$ значений:

$$E_m = -\frac{m\mu H_0}{I} \quad (1.4)$$

Теория квантовых переходов дает правило отбора для дипольного магнитного момента в магнитном поле: $\Delta m = \pm 1$, т.е. возможны переходы только между соседними энергетическими состояниями:

$$\Delta E = |E_m - E_{m+1}| = \left| -\frac{m}{I} \mu H_0 + \frac{m+1}{I} \mu H_0 \right| = \frac{\mu H_0}{I} = \gamma \hbar H_0 \quad (1.5)$$

Таким образом, во внешнем магнитном поле снимается вырождение уровней энергии момента $\boldsymbol{\mu}$. Расстояние между уровнями энергии пропорционально величине приложенного магнитного поля и определяется

выражением (1.5). Между этими уровнями возможны переходы, сопровождающиеся поглощением или излучением электромагнитной энергии на частоте:

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \text{ [Гц]} \quad (1.6)$$

В единицах круговой частоты:

$$\omega = \gamma \cdot H_0 \text{ [рад/сек]} \quad (1.7)$$

Таким образом, явление ЯМР состоит в резонансном поглощении (испускании) электромагнитной энергии системой спинов, помещенной во внешнее магнитное поле.

2. Макроскопическая ядерная намагниченность. Магнитная релаксация.

Согласно статистическим законам, при термодинамическом равновесии населенность энергетических состояний для слабо взаимодействующих частиц убывает с возрастанием присущей им энергии и описывается формулой Больцмана:

$$n_i = A \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1.8)$$

где n_i – количество частиц в состоянии с энергией E_i ; k – постоянная Больцмана, A – нормировочный коэффициент. Вследствие неравномерной населенности состояний, соответствующих различным проекциям магнитного момента μ , ядерная спиновая система оказывается намагниченной, т.к. количество ядер, ориентированных вдоль вектора магнитного поля, больше, чем против него. Следовательно, образец, помещенный в магнитное поле, можно характеризовать вектором макроскопической ядерной намагниченности M_0 , который в равновесном состоянии направлен вдоль вектора H_0 . Так как частоты ядерного магнитного резонанса разных ядер в образце, как правило, сильно различаются, то соответствующие макроскопические намагниченности можно рассматривать

независимо. Величина M_0 определяется количеством ядер N в единице объема:

$$M_0 = \sum_{i=1}^N \mu_{z,i} \quad (1.9)$$

Чтобы вычислить M_0 по формуле (1.9), необходимо произвести суммирование компонент μ_z магнитных моментов ядер, находящихся в $2I+1$ состояниях:

$$M_0 = \sum_{m=-I}^I n_m \mu_{z,m} \quad (1.10)$$

В случае ядерного магнитного резонанса с большим запасом выполняется соотношение $E_i \ll kT$. Например, для поля $H_0 = 100$ кЭ при обычной температуре $\mu H_0 \leq 10^{-4} kT$. Поэтому населенности энергетических состояний можно считать приблизительно одинаковыми. Следовательно, в формуле (1.8) $A = N/(2I+1)$, экспоненту можно разложить в ряд и ограничиться учетом линейного члена. Тогда формула (1.10) преобразуется к виду:

$$M_0 = \frac{N\mu}{I(2I+1)} \left[\sum_{m=-I}^I m + \sum_{m=-I}^I \left(\frac{\mu H_0}{I \cdot kT} \right) \cdot m^2 \right] \quad (1.11)$$

Очевидно, что первая сумма равна нулю, а вторая рассчитывается по известной формуле:

$$\sum_{m=-I}^I m^2 = \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1), \text{ тогда окончательно имеем:}$$

$$M_0 = \frac{I+1}{I} \cdot \frac{N\mu^2}{3kT} H_0 \quad (1.12)$$

Из этого выражения можно получить величину статической ядерной намагниченности:

$$\chi_0 = \frac{M_0}{H_0} = \frac{I+1}{I} \cdot \frac{N\mu^2}{3kT} \quad (1.13)$$

Из формул (1.12) и (1.13) видно, что ядерная макроскопическая намагниченность весьма мала и поэтому в статическом режиме может быть обнаружена только в уникальных опытах, поставленных при очень низких температурах.

В отсутствие внешних воздействий ядерная макроскопическая намагниченность будет стремиться ориентироваться вдоль направления вектора поля H_0 , принимая значение M_0 . Всякое изменение величины продольной относительно H_0 компоненты намагниченности образца связано с увеличением или уменьшением энергии системы магнитных моментов (системы спинов) в магнитной поле. Так как любое взаимодействие внутри замкнутой системы не может привести к изменению ее полной энергии, то очевидно, что существует обмен энергией между системой спинов и каким-то резервуаром энергии. В случае ядерного магнитного резонанса таким резервуаром служит тепловое движение атомов, ионов или молекул вещества, в которых локализованы ядерные магнитные моменты. Это вещество называют *решеткой* независимо от агрегатного состояния. Поскольку $kT \gg h\nu_0$, то вещество (решетку) можно считать термостатом. В результате обмена энергией между решеткой и системой спинов происходит установление равновесного значения продольной компоненты ядерной макроскопической намагниченности с некоторой постоянной времени, которую обычно обозначают через T_1 и называют *временем продольной* или *спин-решеточной релаксации*.

Для характеристики процесса установления равновесного значения поперечной относительно вектора поля H_0 компоненты ядерной намагниченности вводят постоянную времени T_2 . Постоянную времени T_2 называют временем поперечной или спин-спиновой релаксации. Равновесное значение поперечной компоненты равно нулю, и в общем случае $T_2 \leq T_1$.

Величины, обратные T_1 и T_2 , называются скоростями ядерной магнитной релаксации.

3. Импульсные последовательности для измерения ядерной магнитной релаксации

При классическом описании явления ЯМР система спинов, помещенная во внешнее постоянное магнитное поле $H_0 \parallel z$, описывается макроскопической намагниченностью M , равной сумме магнитных моментов ядер, ориентированных по полю и против него: $M = \sum \mu_i$.

Вектор намагниченности M прецессирует вокруг направления поля H_0 с частотой: $\omega_0 = \gamma H_0$. Удобнее рассматривать движение M во вращающейся системе координат, в которой при условии резонанса вектор намагниченности покоится. Тогда, если на систему подействовать радиочастотным магнитным полем, вектор H_1 , которого перпендикулярен H_0 , то в условиях резонанса вектор намагниченности будет прецессировать вокруг направления H_1 с частотой $\omega_1 = \gamma H_1$.

За время действия t радиочастотного (РЧ) поля вектор намагниченности повернется относительно оси z на угол (см. Рис.1.2):

$$\Theta = \gamma H_1 t \quad (1.14)$$

Так, РЧ импульс, поворачивающий вектор намагниченности на 90° , называют 90-градусным ($\pi/2$ -импульс), а на 180° – соответственно 180-градусным (π -импульс).

В приемно-передающей катушке, ось которой направлена перпендикулярно полю H_0 , после действия 90-градусного импульса наводится сигнал свободной индукции (ССИ) с амплитудой $A(t=0)$, пропорциональной проекции вектора M на плоскость xu лабораторной системы координат (обозначим проекцию вектора M на xu как M_L). После прекращения действия РЧ импульса система спинов будет возвращаться в

равновесное состояние благодаря процессам ядерной магнитной релаксации, при этом амплитуда сигнала с течением времени будет уменьшаться.

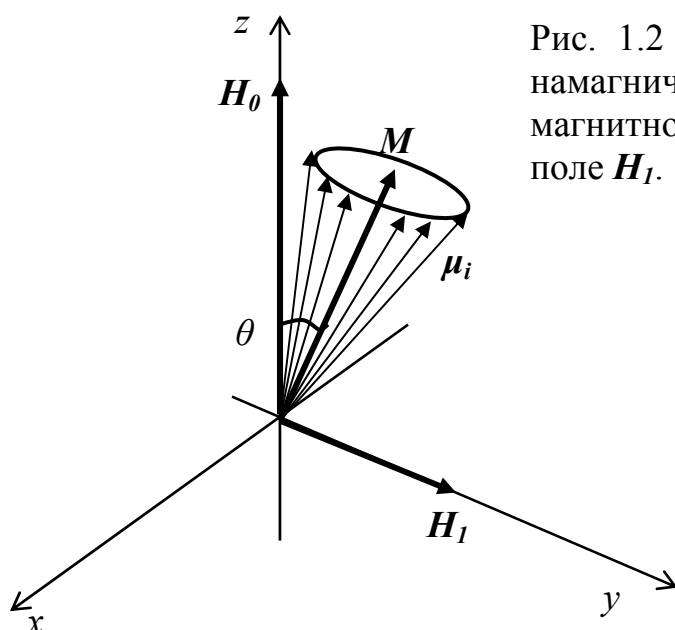


Рис. 1.2 – вектор макроскопической намагниченности M в постоянном магнитном поле H_0 и радиочастотном поле H_1 .

3.1 Сигнал свободной индукции

Это явление можно рассматривать в виде классической аналогии следующим образом. После прохождения 90-градусного импульса суммарный вектор ядерной намагниченности M “переворачивается” на 90 градусов от продольного внешнего магнитному полю направления в плоскость xu (см. Рис 1.2). В плоскости xu проекция M представляет собой сумму проекций векторов μ_i на эту же плоскость. Таким образом, после действия 90-градусного импульса в плоскости xu возникает спиновый пакет M_{\perp} прецессирующих с ларморовской частотой проекций моментов μ_i . В результате того, что прецессия моментов μ_i происходит в одной фазе, величина вектора M_{\perp} отлична от нуля. Прецессия вектора M_{\perp} в плоскости xu приводит к появлению в приемно-передающей катушке ЭДС. За счет неоднородности внешнего магнитного поля H_0 , а также за счет процессов спин-спиновой релаксации происходит расфазировка спинового пакета моментов μ_i , в результате чего величина вектора M_{\perp} уменьшается тем сильнее, чем больше прошло времени с момента окончания 90-градусного

импульса. Такое уменьшение со временем прецессирующего вектора M_{\perp} регистрируется приемной аппаратурой спектрометра ЯМР как затухание сигнала свободной индукции, обычно по форме представляющее собой затухающую синусоиду.

3.2 Метод спинового эха Хана

Оказалось, что расфазировка прецессии ядерной намагниченности в образце из-за неоднородности магнитного поля носит обратимый характер. И. Хан показал, что если на образец подействовать последовательностью импульсов вида $90^{\circ}-\tau-180^{\circ}$ на резонансной частоте с интервалом между ними, равным τ , то спустя время τ после второго импульса возникает сигнал ядерной индукции. Этот сигнал называется спиновое эхо.

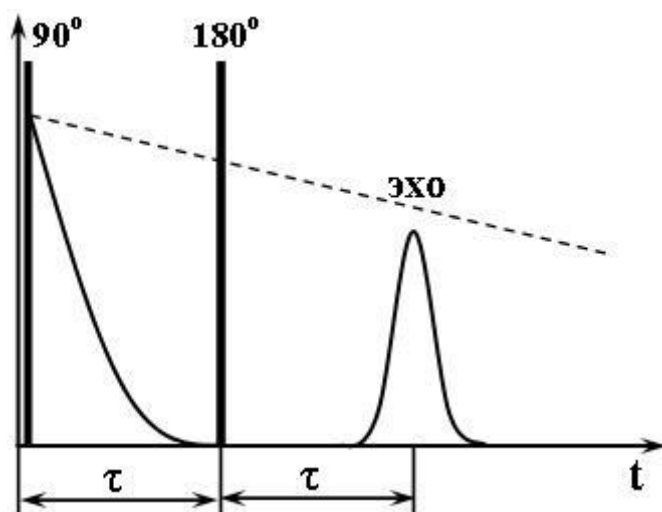


Рис. 1.3 – Сигнал ЯМР после воздействия на систему ядерных спинов в образце импульсной последовательностью $90^{\circ}-\tau-180^{\circ}$.

Механизм образования сигнала эхо можно понять с помощью Рис.1.4, на котором изображено поведение векторов намагниченности от отдельных

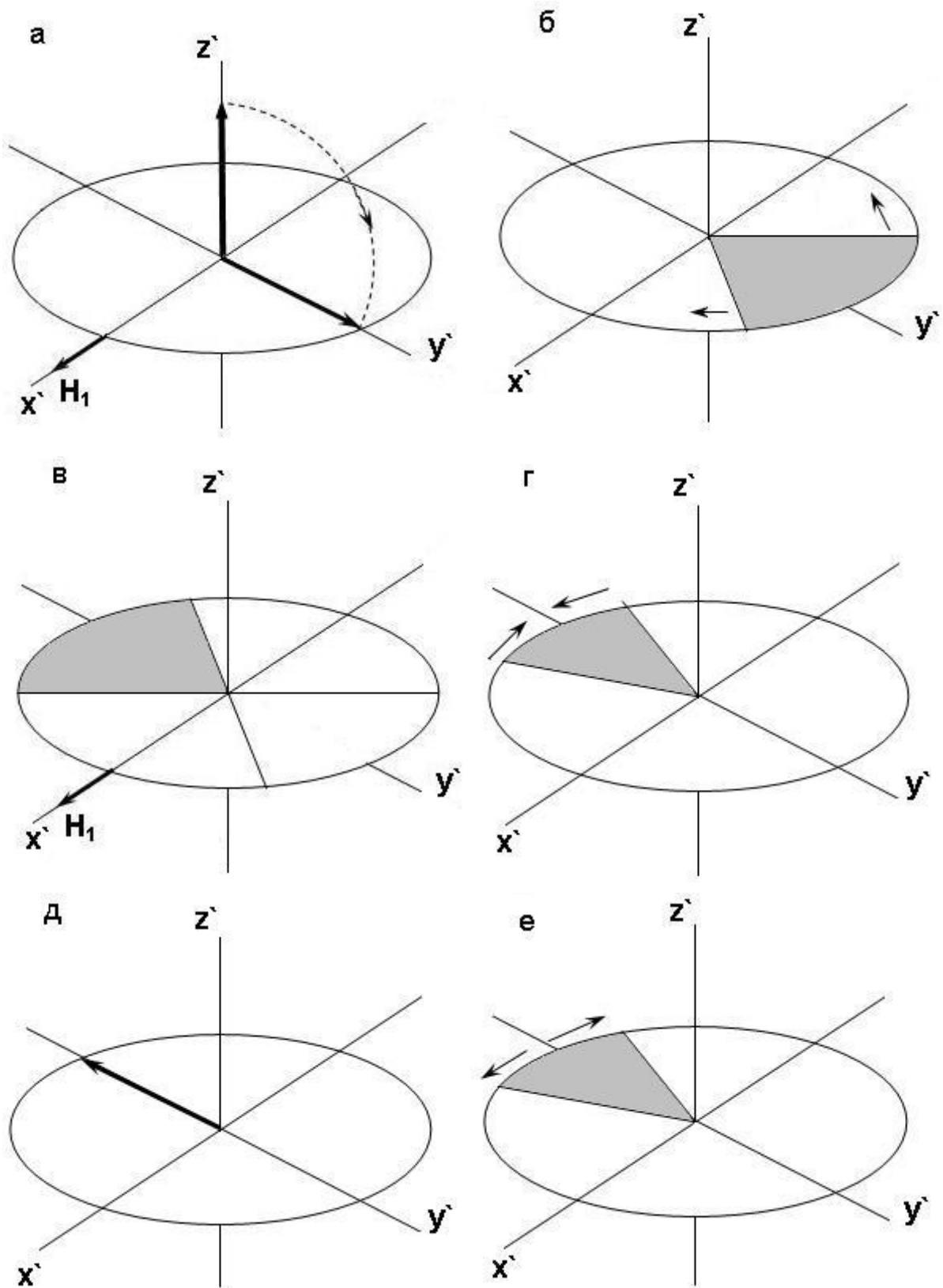


Рис. 1.4 – Поведение векторов спинового пакета, образованного отдельными магнитными моментами ядер, в результате воздействия на ядерную спиновую систему импульсной последовательностью Хана.

областей образца. Если радиочастотное магнитное поле H_1 направлено вдоль оси x' во вращающейся с ларморовской частотой ω_0 системе координат, то

после действия 90^0 -импульса макроскопическая намагниченность окажется в направлении оси y' (а). Из-за неоднородности магнитного поля частоты прецессии магнитных моментов ядер различны и за время τ поперечные составляющие намагниченности расходятся и образуют «веер» (б). Второй 180^0 -импульс поворачивает веер векторов вокруг оси x' в направлении $-y'$ (в) и намагниченность начинает собираться в поперечной плоскости (г). Через время τ после второго импульса, рефазированная намагниченность окажется в направлении оси $-y'$ (д) с максимальным значением сигнала спинового эхо. Затем снова происходит процесс расфазировки намагниченности (е).

Явление спинового эхо лежит в основе многих импульсных методик измерения сигнала ЯМР и ядерной релаксации. Однако метод Хана имеет два существенных недостатка. Во-первых, снятие кривых затухания поперечной намагниченности требует сравнительно много времени и, во-вторых, появляется дополнительное уменьшение амплитуды спиновых эхо из-за диффузии молекул в неоднородном магнитном поле.

3.3 Последовательность Карра-Парселла для измерения времени T_2

Для уменьшения диффузионного вклада в затухание поперечной намагниченности Карром и Парселлом была предложена многоимпульсная последовательность $90_x^\circ - \tau - (180_x^\circ - 2\tau -)_n$. В этой последовательности в промежутке между 180 -градусными импульсами образуются сигналы спинового эхо поочередно в направлении $\pm y'$ вращающей системы координат (см. Рис.1.5). При таком воздействии на спиновую систему через интервалы 2τ процесс необратимой расфазировки спинов «отсчитывается заново», а накопленная среднеквадратичная фаза к моменту времени $t=2m$ просто складывается и будет равна:

$$\langle \varphi^2(2m) \rangle = \langle \varphi^2(2\tau) \rangle n = \frac{2}{3} \gamma^2 g^2 D \tau^3 n = \frac{1}{3} \gamma^2 g^2 D \tau^2 (2m) \quad (1.15)$$

В результате затухание амплитуд спиновых эхо в методе Карра-Парселла будет описываться следующим выражением:

$$A(t, g) = A_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2} - \frac{1}{3} \gamma^2 g^2 D \tau^2 t\right) \quad (1.16)$$

Уменьшая интервал τ , диффузионный вклад в затухание поперечной намагниченности можно сделать сколь угодно малым. Так, типичное для жидкостей затухание сигнала, обусловленное диффузионным членом при $\tau = 100$ мкс, при коэффициенте самодиффузии $D = 2,5 \times 10^{-5}$ см²/сек, $T_2 = 1$ сек, $g = 0,5$ Гс/см к моменту времени $t = 1$ сек, будет составлять пренебрежимо малую величину 6×10^{-7} от релаксационного вклада в формуле (1.16) для сигнала от протонов.

Если радиочастотное магнитное поле H_1 направлено вдоль оси x' во вращающейся с ларморовской частотой ω_0 системе координат, то после действия 90° -импульса макроскопическая намагниченность окажется в направлении оси y' . Из-за неоднородности магнитного поля спины прецессируют на разных частотах, и за время τ поперечная намагниченность расфазирована, образуя «веер». После действия 180° -импульса все вектора повернутся, и будут направлены вдоль оси $-y'$, но продолжат движение с той же скоростью. Таким образом, через время τ после 180° -импульса веер векторов соберется, намагниченность будет иметь максимальное значение в плоскости $x'y'$ - это сигнал спинового «эхо», после чего опять начнется процесс расфазировки. Следующий 180° -импульс позволит опять «собрать» спиновый пакет, однако амплитуда спинового эхо будет меньше, т.к. за прошедшее между двумя импульсами время 2τ происходят процессы спин-спиновой релаксации (см. Рис.1.5). Пренебрегая диффузионным вкладом, затухание амплитуд спиновых эхо будет описываться выражением:

$$A(t) = A(0) \exp(-t/T_2) \quad (1.17)$$

Для системы, состоящей из ядер, характеризующихся существенно различными временами релаксации T_2 , спад поперечной намагниченности описывается уравнением:

$$A(t) = A(0) \sum_i P_i \exp(-\tau/T_{2i}) \quad (1.18)$$

где P_i – это относительная «населенность» (т.е. доля) i -ой компоненты, T_{2i} – время спин-спиновой релаксации i -ой компоненты.

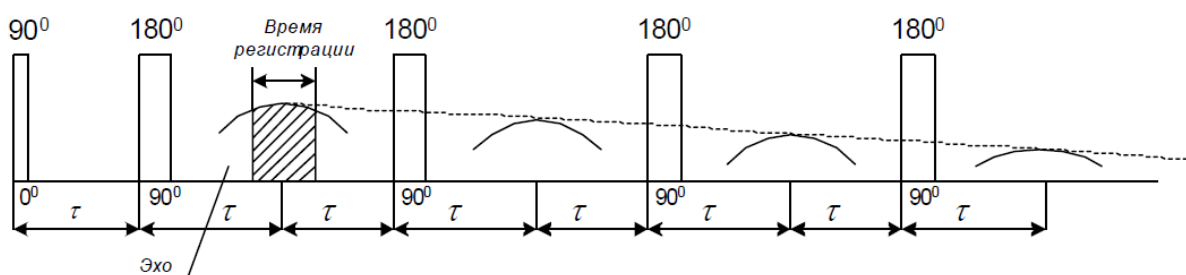


Рис.1.5 – Импульсная последовательность Карра-Перселла.

3.4 Измерение времени T_1 методом «инверсия-восстановление»

Время T_1 характеризует изменение во времени проекции намагниченности \mathbf{M} на ось z' во вращающейся системе координат.

Для измерения времени ядерной продольной релаксации используется импульсная последовательность 180° - τ - 90° . После действия первого РЧ импульса вектор намагниченности будет направлен вдоль отрицательного направления оси z и имеет отрицательную амплитуду: $M_z = -M_0$. За время τ происходит спин-решеточная релаксация, и амплитуда вектора намагниченности $M_z(t)$ измеряется по начальной амплитуде ССИ после действия 90° -градусного импульса. Для спиновой системы, состоящей из магнитно эквивалентных ядер одного сорта, эволюция вектора намагниченности со временем будет описываться выражением:

$$A(t) = A(0)[1 - 2\exp(-t/T_1)] \quad (1.19)$$

Также в случаях, когда спиновая система описывается единственным временем продольной релаксации, время T_1 может быть получено с помощью «нуль-метода», который состоит в том, что опытным путем подбирается такое значение $\tau = t_0$, при котором продольная намагниченность принимает нулевое значение. Тогда $T_1 = t_0 / \ln 2$. Данный метод применяется в случае, когда исследуемая система характеризуется одним временем T_1 .

В данной работе для измерения времен продольной ядерной релаксации применялся метод «инверсия-восстановление».

4. Блок-схема типового импульсного спектрометра ЯМР

Вывод о существовании прецессии вектора ядерной намагниченности M подсказывает схему устройства для регистрации сигнала ЯМР. Для того, чтобы создать в образце резонансные условия, необходимо поместить образец в однородное постоянное магнитное поле, напряженность которого строго соответствует радиочастоте, на которой работает спектрометр ЯМР, в соответствии с формулой $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0$, где γ – ядерное гиромагнитное отношение, которое уникально для каждого изотопа ядра. Одновременно с этим образец должен подвергаться воздействию переменного радиочастотного поля H_1 , направленного перпендикулярно к H_0 . Также необходимо обеспечить регистрацию слабого сигнала от прецессирующей макроскопической намагниченности M . Очевидно, что если образец, помещенный в постоянное внешнее магнитное поле H_0 , создаваемое магнитной системой (на основе постоянного магнита, электромагнита или сверхпроводящего магнита), охватить катушкой индуктивности, ось которой перпендикулярна вектору поля H_0 , то прецессирующая намагниченность наведет в катушке ЭДС в соответствии с формулой:

$$\text{ЭДС} = -n \frac{\partial \Phi}{\partial t},$$

где n – число витков катушки, Φ – магнитный поток через площадь витков катушки, внутри которой прецессирует макроскопический вектор намагниченности.

На Рис. 1.6 представлена блок-схема типового ЯМР-спектрометра. Формирователь радиочастотных импульсов формирует прямоугольные импульсы выбранной оператором импульсной последовательности, параметры которой задаются в управляющей программе на персональном компьютере оператора. Созданные формирователем радиочастотные импульсы заполняются радиочастотой на рабочей частоте спектрометра

ЯМР. Затем в передатчике происходит усиление радиочастотных импульсов до десятков (иногда сотен) вольт, которые подаются в датчик ЯМР, содержащий радиочастотную катушку с образцом. Слабый сигнал ЯМР (обычно единицы или десятки микровольт), возбужденный ядерной спиновой системой в радиочастотной катушке, усиливается в предварительном усилителе. Затем усиленный сигнал попадает в приемник, где он дополнительно усиливается и детектируется. В приемниках сигнала ЯМР применяют синхронное или квадратурное детектирование. После приемника детектированный сигнал ЯМР оцифруется при помощи АЦП и подается в цифровом виде управляющей программке на компьютере оператора.

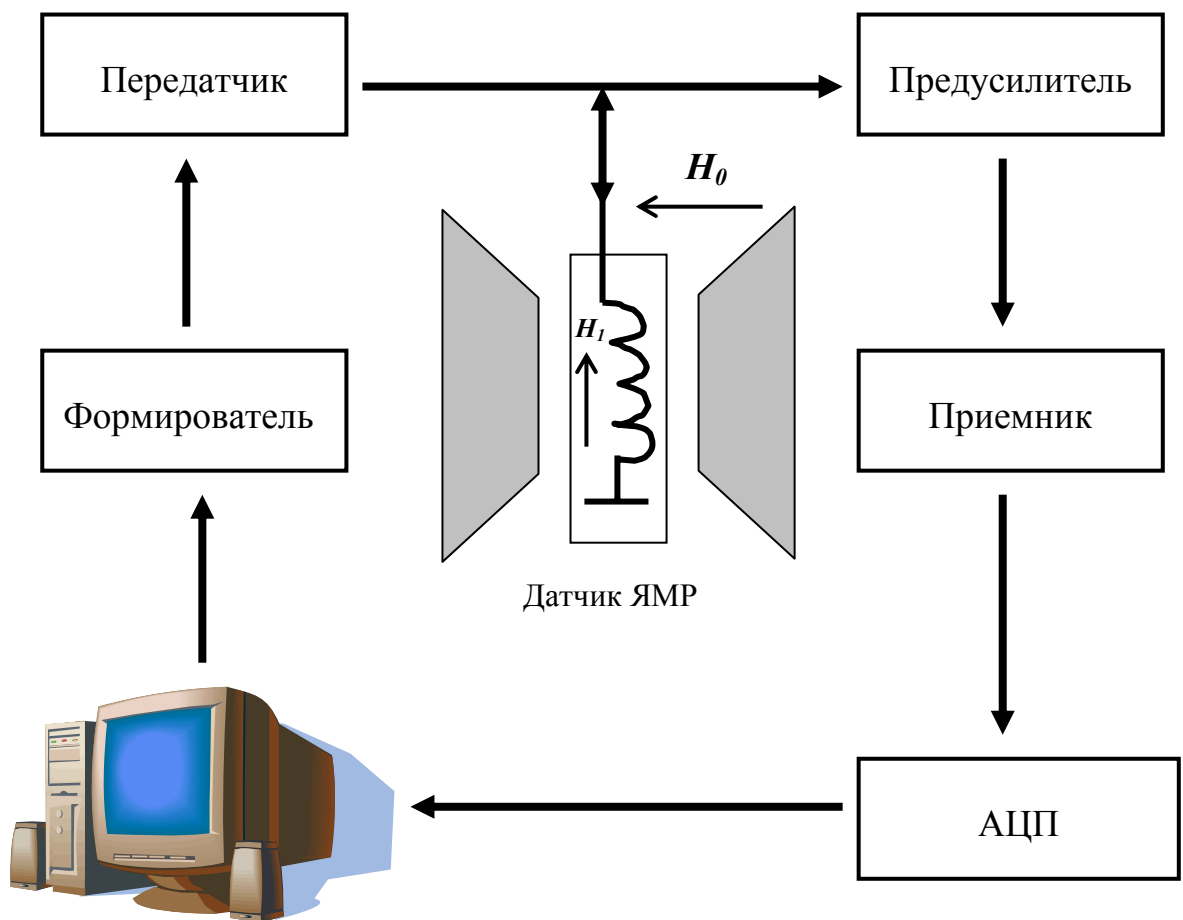


Рис. 1.6 – Блок-схема спектрометра ЯМР.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление образцов. Процедура приготовления образцов включает в себя помещение необходимого количества дистиллированной воды и диэтиленгликоля в две пробирки. Рекомендуется заполнять пробирки жидкими образцами примерно на 1 см от дна пробирки, что примерно соответствует высоте радиочастотной катушки, в которую помещается пробирка с образцом.
2. Подготовка релаксометра к работе. Подготовка релаксометра включает в себя следующие операции:
 - 1) включить магнитную систему и дождаться стабилизации температуры магнитной системы (3-4 часа). О стабилизации температуры магнитной системы свидетельствует зеленый индикатор «Готов», который должен гореть непрерывно. «Мигающее» горение индикатора свидетельствует о неготовности магнитной системы к работе.
 - 2) настроить релаксометр на резонансные условия. Для этого в управляющей программе выбирается программа измерения ССИ, выставляется необходимая величина магнитного поля H_0 (см. Руководство пользователя релаксометра «Протон-20М») и устанавливается длительность 90° -импульса 2 мкс. Затем производится измерение спада ССИ. Если магнитное поле H_0 больше или меньше резонансного значения (т.е. когда не соблюдается равенство $\omega = \gamma \cdot H_0$), то спад ССИ имеет форму, визуально похожую на затухающую синусоиду. Необходимо, изменяя H_0 , добиться такой формы спада ССИ, которая выглядит как график функции типа e^{-x} , т.е. без периодических «биений».
 - 3) подобрать оптимальную длительность 90° -импульса. Для этого выставить длительность 90° -импульса 1 мкс и затем постепенно увеличивать эту величину до тех пор, пока сигнал свободной индукции

не станет сопоставим по величине с шумом. Таким образом определяется оптимальная длительность 180^0 -импульса. Оптимальная длительность 90^0 -импульса будет в два раза меньше.

3. Измерить спады поперечной намагниченности протонов дистиллированной воды и диэтиленгликоля методом ССИ и Карра-Парселла. Для этого выбрать соответствующие этим методам программы измерений в управляющей программе релаксометра. Величина задержки τ между импульсами последовательности Кара-Парселла не должна быть меньше 100 мкс, т.к. чрезмерно малые времена задержки могут привести к выходу из строя передатчика спектрометра. Число импульсов N в последовательности Кара-Парселла задается из тех соображений, чтобы $2\tau \cdot N \sim 2.0$ сек для диэтиленгликоля и ~ 10.0 сек для дистиллированной воды.
4. При помощи программы Origin определить, используя выражение (1.17) в качестве аппроксимирующей экспериментальные данные функции, время ядерной поперечной релаксации 1H в воде и диэтиленгликоле из полученных различными методами спадов поперечной ядерной намагниченности. Сравнить полученные величины.
5. Измерить времена продольной ядерной релаксации 1H в дистиллированной воде и диэтиленгликоле методом «инверсия-восстановление». В качестве аппроксимирующей экспериментальные данные функции использовать выражение (1.19), проводя обработку экспериментальных данных в среде Origin.
6. Представить результаты в виде Таблицы 1.1 и в виде графиков кривых спадов поперечной намагниченности/восстановления продольной намагниченности.

Таблица 1.1

Вещество	T_1 , мс	T_2 , мс (ССИ)	T_2 , мс (Хан)	T_2 , мс (КП)
Дистиллированная вода				
Диэтиленгликоль				

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИИЛ, 1963.
2. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. / Чижик В. И.- СПб.: издательство С.-Петербургского университета, 2004.
3. Пименов Г.Г. Краткий курс по ядерному магнитному резонансу / Пименов Г.Г., Гизатуллин Б.И. – Казань, Казанский Государственный Университет, Учебное пособие, 2008.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Тема: Крипорометрия. Исследование кристаллизации жидкостей в пористых веществах

Цель работы: Изучение метода ЯМР-крипорометрии. Получение распределения пор по размерам пористых стекол Vycor.

Приборы и материалы: ЯМР релаксометр Протон-20М. Пробирки 8 мм. Весы лабораторные. Пористые стекла Vycor. Циклогексан марки «х.ч.».

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эффект понижения температуры фазового перехода жидкость–твердое тело в порах сродни капиллярному и отражает изменение свободной энергии из-за кривизны поверхности жидкости. Понижение температуры фазового перехода может быть описано уравнением Гиббса-Томсона:

$$\Delta T = T_0 - T(R) = \frac{4\sigma T_0}{\Delta H \rho} \frac{1}{R} = \frac{K}{R} \quad (2.1)$$

где σ – поверхностная энергия на границе жидкость–твердое тело, T_0 – нормальная температура плавления, $T(R)$ – температура плавления кристалла радиусом R , ΔH – энтальпия плавления, и ρ – плотность кристалла.

В выражении (2.1) предполагается, что величина K является характеристикой конкретной жидкости и не зависит от свойств пористого вещества. В первом приближении это действительно так, однако следует учитывать, что при малых R значения σ и ΔH могут отличаться от объемных.

С помощью импульсного ЯМР можно легко различать сигналы жидкости и твердого тела на основе значительно различающихся времен релаксации. Так, для воды замерзание приводит к существенному сокращению времени T_2 от 1.8 с до 6 мкс. Кроме того, время T_1 льда (около 900 с при 263 К в поле 7.05 Тл) многократно превышает время T_1 жидкой

воды (2.7 с). Эти обстоятельства позволяют селективно регистрировать сигнал жидкой фазы.

В экспериментах по ЯМР-крипорометрии при медленном охлаждении жидкости в порах или нагревании предварительно замороженного образца получают так называемые IT -кривые — зависимость интегральной амплитуды сигнала ЯМР жидкой фазы $I(T)$ или «населенности» жидкой фазы $P_{\text{liq}}(T)$ от температуры (см. рис. 2.1). Затем по формуле (2.1) вычисляется размер пор, в которых жидкость замерзает при температурах, при которых проводились измерения. От полученной IT -кривой берется производная по температуре и строится график вида $f(R) = \frac{dI}{dT}(R)$ (см. Рис.2.1б). Построенный график отражает дифференциальное распределение пор по размерам в пористом материале.

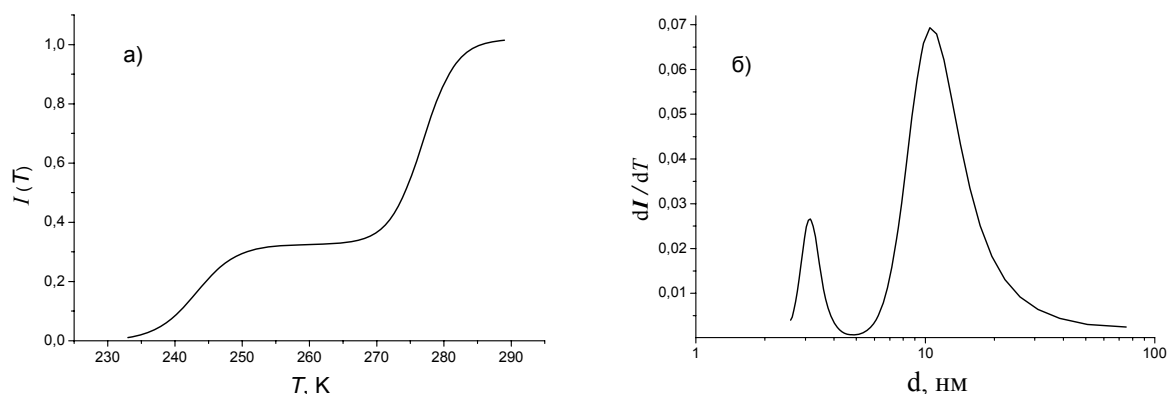


Рис. 2.1 – Температурная зависимость интегральной амплитуды сигнала расплавленного циклогексана в пористых стеклах (а) и распределение пор по размерам пористого стекла (б).

Величина K может быть определена из сопоставления ЯМР измерений с данными традиционных методов, например низкотемпературной адсорбции азота. В литературе для воды приводятся значения $K = 49-58$ нм·К. Для крупных пор вместо воды используют бензол ($T_{\text{пл}} = 278.5$ К) или циклогексан ($T_{\text{пл}} = 279.5$ К), которые более чувствительны к малым изменениям

температуры. Для циклогексана в литературе приводится значение $K = 150-180$ нм·К, для бензола $K = 110$ нм·К. Диапазон размеров пор, измеряемых методом ЯМР криопорометрии, составляет 1-200 нм.

Плавление замерзшей в порах жидкости приводит при измерении ЯМР к возникновению сигнала от двух фаз – жидкой и твердой. Как правило, поперечная релаксация ядер, принадлежащих твердой фазе, происходит значительно быстрее, чем в жидкой. Поэтому, измеряя спады поперечной намагниченности содержащегося в порах вещества, можно разделить сигнал ЯМР на принадлежащий жидкой и твердой фазам. Для этого измеренный при температурах сосуществования двух фаз спад поперечной намагниченности аппроксимируют функцией вида:

$$A(t) = A(0) \cdot \left[P \exp\left(-\frac{t}{T_{21}}\right) + (1 - P) \exp\left(-\frac{t}{T_{22}}\right) \right] \quad (2.2)$$

Данное выражение является частным случаем более общего выражения (1.18).

По мере плавления сигнал от твердой фазы постепенно исчезает.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление образцов. Процедура приготовления образцов включает в себя:
 - 1) прокалить пористое стекло, представляющее собой крупнозернистый порошок гранул, при температуре 500-600 °С для удаления влаги.
 - 2) добавить необходимое количество циклогексана в пробирку с пористым стеклом (для получения температуры T_0 желательно добавлять циклогексан с небольшим излишком, т.к. жидкость над пористым стеклом обладает свойствами объемной жидкости – в том числе имеет такую же температуру плавления).
 - 3) выдержать при комнатной температуре в течение 2 часов.
2. Подготовка релаксометра к работе. Подготовка релаксометра включает в себя следующие операции:

- 1) включить магнитную систему и дождаться стабилизации температуры магнитной системы (3-4 часа). О стабилизации температуры магнитной системы свидетельствует зеленый индикатор «Готов», который должен гореть непрерывно. «Мигающее» горение индикатора свидетельствует о неготовности магнитной системы к работе.
 - 2) включить температурный блок (терморегулятор) и выставить в окне управляющей программы $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дождаться установления заказанной температуры.
 - 3) настроить релаксометр на резонансные условия. Для этого в управляющей программе выбирается программа измерения ССИ, выставляется необходимая величина магнитного поля H_0 (см. Руководство пользователя релаксометра «Протон-20М») и устанавливается длительность 90° -импульса 2 мкс. Затем производится измерение спада ССИ. Если магнитное поле H_0 больше или меньше резонансного значения (т.е. когда не соблюдается равенство $\omega = \gamma \cdot H_0$), то спад ССИ имеет форму, визуально похожую на затухающую синусоиду. Необходимо, изменяя H_0 , добиться такой формы спада ССИ, которая выглядит как график функции типа e^{-x} , т.е. без периодических «биений».
 - 4) подобрать оптимальную длительность 90° -импульса. Для этого выставить длительность 90° -импульса 1 мкс и затем постепенно увеличивать эту величину до тех пор, пока сигнал свободной индукции не станет сопоставим по величине с шумом. Таким образом определяется оптимальная длительность 180° -импульса. Оптимальная длительность 90° -импульса будет в два раза меньше.
3. Провести измерения спадов поперечной намагниченности циклогексана методом Карра-Парселла в пористом стекле в зависимости от температуры в диапазоне от -40 до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ с шагом $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, каждый раз задавая требуемую температуру образца в управляющей программе

релаксометра. Стабилизированную температуру выдержать не менее 10 минут перед тем, как начать измерения.

4. При помощи программы Origin определить интегральную интенсивность сигнала ЯМР от протонов циклогексана, находящегося в жидкой фазе, приведенного к нулевой задержке между импульсами τ . Для этого необходимо обработать измеренные спады поперечной намагниченности, используя в качестве аппроксимирующей функции выражение (2.3). Параметр A_0 будет отражать интегральную интенсивность сигнала ЯМР от протонов всего циклогексана. Поперечная релаксация в жидкости значительно медленнее, чем в этом же веществе, но в замерзшем состоянии. Таким образом, из двух времен T_2 в формуле (2.1) к жидкости будет относиться то из них, которое по величине больше. Если $T_{21} > T_{22}$, то интегральная интенсивность сигнала ЯМР от протонов циклогексана, находящегося в жидкой фазе, определяется как $A_0 \cdot P$, если же, наоборот, $T_{21} < T_{22}$, то $A_0 \cdot (1 - P)$.
5. Построить IT -кривую зависимости интегральной амплитуды сигнала ЯМР жидкой фазы $I(T)$ от температуры. Затем по формуле (2.1) определить размер пор, в которых жидкость замерзает при всех температурах, при которых проводились измерения. Для циклогексана принять значение $K = 180 \text{ нм} \cdot \text{К}$.
6. Средствами программы Origin продифференцировать полученную IT -кривую по температуре («Analysis» → «Calculus» → «Differentiate») и построить график распределения пор по размерам (см. Рис.2.1б).
5. Представить результаты в виде таблицы (см. Таблицу 2.1) и графиков $I(T)$

и $f(R) = \frac{dI}{dT}(R)$.

Таблица 2.1.

$T, \text{ К}$	$\Delta T, \text{ К}$	$I, \text{ у.е.}$	$d, \text{ нм}$

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mitchell, J. Nuclear magnetic resonance cryoporometry/ J. Mitchell, J. Beau W. Webber, J.H. Strange//Phys. Rep.- 2008.-V.461.-P. 1-36.
2. Jackson, C.L. The melting behavior of organic materials confined in porous solids/ C.L. Jackson, G.B. McKenna// J. Chem.Phys.-1990.-V.93.-P.9002-9011.
3. Overloop, K. Freezing phenomena in adsorbed water as studied by NMR/ K. Overloop, L. Van Gerven// J.Magn.Reson.- 1993.-V.101.-P.-179-187
4. Hansen, E.W. Pore Structure Characterization of Mesoporous/ Microporous Materials by ^1H NMR Using Water as a Probe Molecule/ E.W. Hansen, E. Tangstad, E. Myrvold, T. Myrstad // J.Phys.Chem. B.-1997.-V.101.-P.10709-10714.
5. Allen, S.G. Internal surfaces of porous media studied by nuclear magnetic resonance cryoporometry/ S.G. Allen, P.C.L. Stephenson, J.H. Strange// J.Chem.Phys.- 1998.-V.108. P.8195-8198.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Тема: ЯМР релаксация в жидкостях. Диполь-дипольное взаимодействие.

Цель работы: Исследовать на примере релаксации диэтиленгликоля диполь-дипольный механизм релаксации. Определить энергию активации молекулярного движения молекул диэтиленгликоля.

Приборы и материалы: ЯМР релаксометр Протон-20М. Пробирки 8 мм. Весы лабораторные. Диэтиленгликоль.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Времена продольной T_1 и поперечной T_2 магнитной релаксации были введены Блохом формально для характеристики скорости изменения продольной M_z и поперечных $M_{x,y}$ компонент ядерной намагниченности в уравнениях:

$$\begin{aligned}\frac{dM_{x,y}}{dt} &= -\frac{M_{x,y}}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\tag{3.1}$$

Решение дифференциальных уравнений (3.1) приводит к экспоненциальной форме затухания продольной и поперечной компонент ядерной намагниченности с характерными временами T_1 и T_2 , соответственно. Природа этих затуханий и отличие времен T_1 и T_2 были рассмотрены в теории Бломбергера, Парселла и Паунда (БПП) для жидкостей.

Рассмотрим выражения для скоростей ядерной продольной и ядерной поперечной релаксации. Если молекула содержит N магнитных ядер, то диполь-дипольное взаимодействие всех спинов представляют как отдельные парные взаимодействия i и k -го ядер. Тогда для скорости продольной релаксации i -го ядра молекулы можно записать:

$$1/T_{1i} = \frac{2}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \sum_k^N r_{ik}^{-6}$$

или

$$1/T_{1i} = \frac{2}{3} M_{2i} \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right], \quad (3.2)$$

где второй момент i -го ядра равен:

$$M_{2i} = \frac{3}{5} \gamma^4 \hbar^2 I(I+1) \sum_k^{N_k} r_{ik}^{-6}.$$

Аналогично запишется скорость поперечной релаксации для i -го ядра молекулы с единственным временем корреляции τ_c молекулярного движения:

$$1/T_{2i} = \frac{1}{3} M_{2i} \left[3\tau_c + \frac{5\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \quad (3.3)$$

Из анализа температурных зависимостей времен ядерной магнитной релаксации можно получить информацию о механизме молекулярной подвижности, временах корреляции, энергии активации и др. На Рис.3.1 приведены зависимости времен T_1 и T_2 от температуры, описываемые формулами БПП (3.2) и (3.3), в которых время корреляции меняется по закону Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (3.4)$$

Из приведенных зависимостей видно, что в области высоких температур, когда $\omega_0 \tau_c \ll 1$, времена T_1 и T_2 совпадают. На температурной зависимости времени T_1 наблюдается минимум. Можно показать, анализируя выражение (3.2) на экстремум, что в точке минимального значения T_1 $\omega_0 \tau_c = 0.616$, а отношение $(T_1/T_2)_{\min} = 1.6$.

В области низких температур, когда $\omega_0 \tau_c \gg 1$, времена T_1 и T_2 имеют разную зависимость от времени корреляции, следовательно и температуры:

$$1/T_{1i} = \frac{4}{3} M_{2i} / \omega_0^2 \tau_c$$

и:

$$1/T_{2i} = M_{2i} \tau_c$$

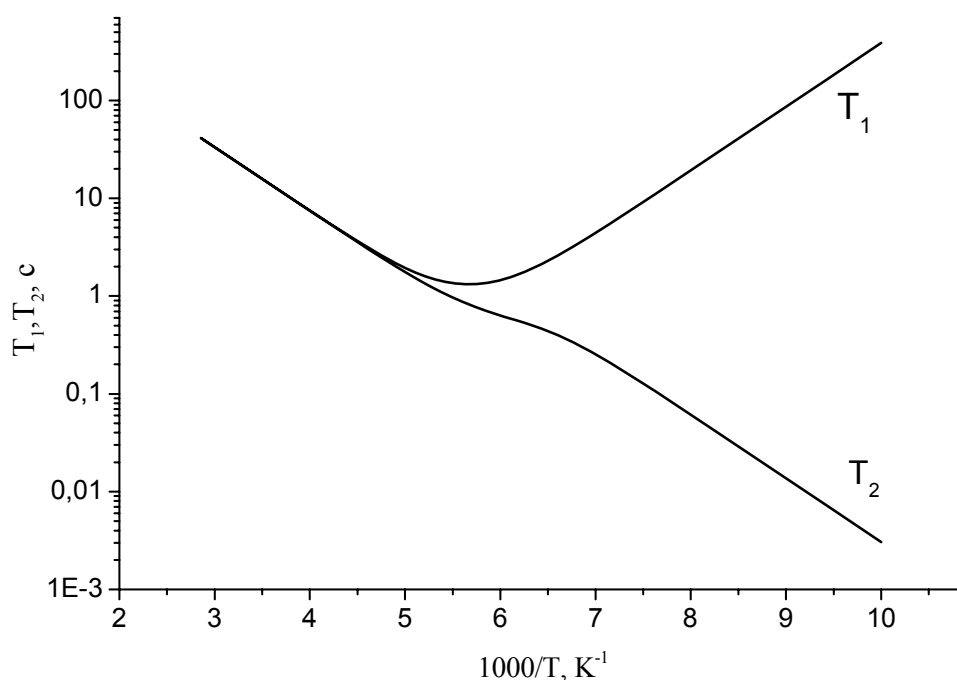


Рис.3.1 – Зависимость времен продольной T_1 и поперечной T_2 магнитной релаксации от температуры по теории БПП.

Кроме этого появляется квадратичная зависимость времени спин решеточной релаксации от резонансной частоты ω_0 . Из наклона температурных зависимостей в полулогарифмических координатах от обратной температуры можно определить значение энергии активации E .

Температурные зависимости, подобные кривым, показанным на Рис.3.1, экспериментально наблюдаются для некристаллизующихся жидкостей (глицерин, некоторые пластификаторы и др.). Отличие наблюдается в области низких температур при переходе от жидкого состояния к стеклообразному состоянию, когда время корреляции молекулярных движений становится настолько большим, что не выполняется условие $(\langle \omega^2 \rangle)^{0,5} \tau_c < 1$, при котором справедлива теория БПП. Экспериментальные зависимости времени T_2 от $1/T$ выходят на плато, а время T_2 принимает значения, характерные для твердых тел.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить образец диэтиленгликоля в 8 мм пробирке. При заполнении пробирки диэтиленгликолем уровень жидкости должен отстоять от дна пробирки около 1 см.
2. Подготовка релаксометра к работе. Подготовка релаксометра включает в себя следующие операции:
 - 1) включить магнитную систему и дождаться стабилизации температуры магнитной системы (3-4 часа). О стабилизации температуры магнитной системы свидетельствует зеленый индикатор «Готов», который должен гореть непрерывно. «Мигающее» горение индикатора свидетельствует о неготовности магнитной системы к работе.
 - 2) включить температурный блок (терморегулятор) и выставить в окне управляющей программы -40°C . Дождаться установления заказанной температуры.
 - 3) подобрать оптимальную длительность 90° -импульса. Для этого выставить длительность 90° -импульса 1 мкс и затем постепенно увеличивать эту величину до тех пор, пока сигнал свободной индукции не станет сопоставим по величине с шумом. Таким образом определяется оптимальная длительность 180° -импульса. Оптимальная длительность 90° -импульса будет в два раза меньше.
 - 4) настроить релаксометр на резонансные условия. Для этого в управляющей программе выбирается программа измерения ССИ, выставляется необходимая величина магнитного поля H_0 (см. Руководство пользователя релаксометра «Протон-20М») и устанавливается длительность 90° -импульса 2 мкс. Затем производится измерение спада ССИ. Если магнитное поле H_0 больше или меньше резонансного значения (т.е. когда не соблюдается равенство $\omega = \gamma \cdot H_0$), то спад ССИ имеет форму, визуально похожую на затухающую синусоиду. Необходимо, изменяя H_0 , добиться такой формы спада ССИ,

которая выглядит как график функции типа e^{-x} , т.е. без периодических «биений».

3. Провести измерение спадов поперечной и продольной намагниченности диэтиленгликоля в диапазоне от -40 до 20 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 5 $^{\circ}\text{C}$, каждый раз задавая требуемую температуру образца в управляющей программе релаксометра. Измерения можно проводить только по достижении стабилизации температуры образца.
4. Определить времена продольной и поперечной релаксации протонов диэтиленгликоля для всех температур, при которых проводились измерения. Для этого необходимо обработать спады поперечной намагниченности и кривые восстановления продольной намагниченности протонов диэтиленгликоля в программе Origin, используя в качестве аппроксимирующей функции выражение (1.17) для определения времен поперечной релаксации и выражение (1.19) для определения времен продольной релаксации.
5. Представить результаты в виде таблицы (см. Таблицу 3.1) и графика зависимости времен ядерной релаксации от обратной температуры. Аппроксимировать полученные кривые выражениями (3.2) и (3.3), при этом принять, что ядерная спиновая система характеризуется одинаковыми значениями времен ядерной поперечной и ядерной продольной релаксации, т.е. в выражениях (3.2) и (3.3) принять, что $1/T_1 = 1/T_{1i}$ и $1/T_2 = 1/T_{2i}$.
6. Вычислить энергию активации E молекулярного движения диэтиленгликоля.

Таблица 3.1.

T, K	T_1, c	T_2, c

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИИЛ, 1963.
2. Чижик В. И. Ядерная магнитная релаксация. / Чижик В. И.- СПб.: издательство С.-Петербургского университета, 2004.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Тема: Измерение времен поперечной и продольной ядерной релаксации в пористых средах.

Цель работы: Исследовать зависимость продольной и поперечной ядерной релаксации протонов воды от размера пор на примере дистиллированной воды, заключенной в наноразмерных порах модельных пористых стекол Vucog.

Приборы и материалы: ЯМР релаксометр Протон-20М. Пробирки 8 мм. Весы лабораторные. Дистиллированная вода, образцы пористых стекол Vucog с различным характерным размером пор.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пористым материалом называют твердое тело, содержащее в своем объеме свободное пространство в виде полостей (пустот), каналов или пор. Размеры пор, как правило, гораздо меньше геометрических размеров самого твердого тела. Поры могут содержать жидкость или пар, но могут быть пустыми. Если пора полностью заполнена жидкостью, то пористый материал называется насыщенным, если же пора частично заполнена водой, то пористый материал ненасыщенный.

Пористые тела по своей структуре делятся на **корпускулярные, губчатые, слоистые (пластинчатые), волокнистые**. *Корпускулярные* пористые тела (например, силикагели, пески, сажи, аэрогели) состоят из сросшихся частиц разной формы и размера, а порами являются промежутки между этими частицами и их ансамблями. Здесь поры образованы сплошными частичками сыпучего материала. В *губчатых* телах (например, пористые стекла, активированные угли, цеолиты) невозможно выделить отдельные первичные частицы, и поры в них представляют собой сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения. Поры пронизывают сплошной образец твердого тела. У *слоистых* пористых тел

каркас состоит из пластинок (глина, слюда). *Волокнистые* тела состоят из нитей, полых трубок и других анизотропных структур (ткани, набор капиллярных каналов).

Основными характеристиками пористых тел служат пористость, распределение пор по размеру, удельная поверхность. Различают также открытую и закрытую пористость. Система закрытых пор внутри тела, в отличие от открытых, не сообщается с внешней средой.

Намагниченность пористого материала приводит к возникновению магнитного поля внутри поры, что оказывает большое влияние на сигнал ЯМР. Магнитное поле внутри пористого образца может значительно отличаться от магнитного поля, приложенного извне. Магнитное поле в порах сильно зависит от геометрии пор, однако только эллипсоидальные поры характеризуются однородным магнитным полем. Другая геометрия приводит к неоднородностям в магнитном поле, особенно важны острые углы и клинья, которые дают большой градиент магнитного поля. Влияние геометрических факторов на релаксацию в гетерогенных системах может проявляться в виде релаксационных кривых «неэкспоненциального» характера.

Для характеристики пористых сред вводятся текстурные параметры, определение численных значений которых не требует введения каких-либо модельных представлений. К важнейшим «безмодельным» параметрам относится пористость ε и выражения, характеризующие плотность. Истинная плотность ρ (г/см³) определяется как отношение массы к объему данной фазы. Объем твердой фазы пористого вещества измеряется пикнометрически с помощью газов или жидкостей, которые заполняют все доступные для них пористое пространство и предположительно не адсорбируются на поверхности. Этот параметр является скорее структурным, чем текстурным, т.к. определяется составом и структурой твердой фазы. Кажущаяся плотность δ (г/см³) – это масса вещества пористого тела, приходящаяся на объем зерна, гранулы или изделия:

$$\delta = m/V.$$

Пористость - одна из характеристик пористого материала. Объемная пористость ε – это объем пор, отнесенный к объему пористого тела: $\varepsilon = V_{пор} / V_{тела}$. С математической точки зрения пористость – это вероятность встретить в теле пустоту. Величина ε связана с кажущейся плотностью соотношением:

$$\varepsilon = \delta = 1 - \delta/\rho.$$

Удельная поверхность – это отношение поверхности всех пор к массе всего тела.

Некоторые параметры пористой среды могут быть определены с помощью исследований релаксации ядер адсорбированного в объеме пор вещества методом ЯМР. Используя информацию о ядерной релаксации на поверхности поры, можно вычислить диаметр самой поры. Время релаксации ядер, как правило, значительно уменьшается на поверхности поры. Скорость релаксации в пористой среде связана с ее геометрическими параметрами соотношениями:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} &= \frac{\rho_1 S}{V}, \\ \frac{1}{T_2} &= \frac{\rho_2 S}{V} \end{aligned} \tag{4.1}$$

где S – поверхность поры, V – объем поры, ρ_1, ρ_2 - константа релаксации (в англоязычной литературе *relaxivity constant*).

Таким образом, как видно из выражений (4.1), скорость продольной и поперечной ядерной релаксации содержащейся в порах жидкости обратно пропорциональна параметру V/S , т.е., фактически, характерному размеру пор. Чем меньше характерный размер пор, тем больше скорость релаксации жидкости в них.

В данной лабораторной работе в качестве пористой среды используются пористые стекла $V_{усог}$, которые характеризуются бипористостью – пористость образуется внутренними порами с характерным размером от

нескольких единиц до нескольких десятков нм, находящимися внутри стеклянных гранул, и пустотами между гранулами с характерным размером в десятые доли миллиметра. На Рис.4.1 представлен образец микроструктуры пористого стекла.

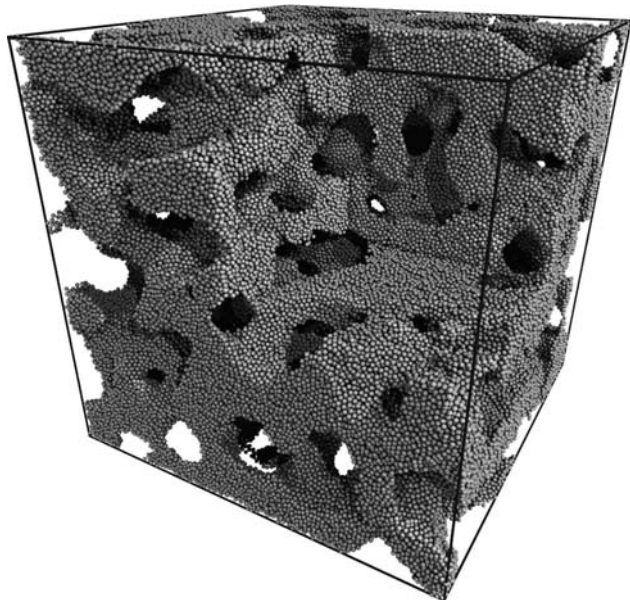


Рис. 4.1 – Микроструктура пористого стекла.

Релаксационные характеристики жидкости в порах между гранулами практически не отличаются от релаксационных характеристик объемной жидкости, т.е. жидкость, заключена в пространстве между пор, с точки зрения эксперимента ЯМР не отличима от объемной жидкости. Однако времена продольной и поперечной релаксации ядер жидкости в наноразмерных порах значительно меньше. Таким образом, измеренные спады поперечной намагниченности в образце пористых стекол Vycor, насыщенных жидкостью, будут состоять из двух вкладов, которые можно разделить, аппроксимируя спады функцией вида:

$$A(t) = A(0) \cdot \left[P \exp\left(-\frac{t}{T_{21}}\right) + (1 - P) \exp\left(-\frac{t}{T_{22}}\right) \right] \quad (4.2)$$

Здесь P – доля ядер, релаксирующих с характерным временем поперечной релаксации T_{21} .

Вклад, характеризующийся меньшим временем поперечной ядерной релаксации, будет происходить от ядер жидкости, находящихся внутри

наноразмерных пор. Однако следует иметь в виду, что в реальных системах, как правило, времена поперечной релаксации ядер вещества в объеме пор характеризуются широким распределением. Этот факт является следствием широкого распределения пор по размерам. Для пористых стекол Vucog характерно постоянство размеров наноскопических пор по образцу. В результате можно с хорошей точностью описать скорость поперечной ядерной релаксации вещества в наноскопических порах Vucog одним значением.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление образцов. Процедура приготовления образцов включает в себя:
 - 1) Поместить образцы пористых стекол Vucog с размером пор 4 нм, 11 нм и 32 нм в 8 мм пробирки. Взять пористого стекла в количестве, не превышающем в пробирке по высоте 1 см.
 - 2) Заполнить пробирки с насыпанными гранулами пористого стекла Vucog дистиллированной водой.
 - 3) Откачать пробирки с гранулами пористого стекла и водой с помощью водоструйного насоса и, тем самым, насытить наноразмерные поры водой.
 - 4) Удалить излишки жидкости с поверхности образцов, после чего образцы герметично запаять.
2. Подготовка релаксометра к работе. Подготовка релаксометра включает в себя следующие операции:
 - 1) включить магнитную систему и дождаться стабилизации температуры магнитной системы (3-4 часа). О стабилизации температуры магнитной системы свидетельствует зеленый индикатор «Готов», который должен гореть непрерывно. «Мигающее» горение индикатора свидетельствует о неготовности магнитной системы к работе.

- 2) подобрать оптимальную длительность 90^0 -импульса. Для этого выставить длительность 90^0 -импульса 1 мкс и затем постепенно увеличивать эту величину до тех пор, пока сигнал свободной индукции не станет сопоставим по величине с шумом. Таким образом определяется оптимальная длительность 180^0 -импульса. Оптимальная длительность 90^0 -импульса будет в два раза меньше.
- 3) настроить релаксометр на резонансные условия. Для этого в управляющей программе выбирается программа измерения ССИ, выставляется необходимая величина магнитного поля H_0 (см. Руководство пользователя релаксометра «Протон-20М») и устанавливается длительность 90^0 -импульса 2 мкс. Затем производится измерение спада ССИ. Если магнитное поле H_0 больше или меньше резонансного значения (т.е. когда не соблюдается равенство $\omega = \gamma \cdot H_0$), то спад ССИ имеет форму, визуально похожую на затухающую синусоиду. Необходимо, изменяя H_0 , добиться такой формы спада ССИ, которая выглядит как график функции типа e^{-x} , т.е. без периодических «биений».
3. Провести измерения спадов поперечной намагниченности циклогексана методом Карра-Парселла во всех трех образцах.
4. При помощи программы Origin определить времена поперечной релаксации ядер воды в нанопорах образцов пористого стекла Vucor, обрабатывая измеренные спады поперечной ядерной намагниченности аппроксимирующей функцией (4.2).
5. Представить результаты в виде таблицы (см. таблица 4.1) и графика $T_2(d)$.

Таблица 4.1.

$d, \text{нм}$	$T_{21}, \text{мс}$	$T_{22}, \text{мс}$

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов.
/ А.П. Карнаухов // Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. -
470с.
2. J.H. Strange, Pore surface exploration by NMR / J.H. Strange, J. Mitchell,
J.B.W. Webber // Magnetic Resonance Imaging. – V.21. – 2003. – P.221-226.
3. Пименов Г.Г. Руководство к лабораторным работам по физике полимеров:
учеб-метод. Пособие для студ. спец. «Физика полимеров» физ. фак. / Г.Г.
Пименов. – Казань: КГУ, 2007.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИИЛ, 1963.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Тема: Ядерная релаксация, обусловленная примесными парамагнитными центрами

Цель работы: Исследовать влияние парамагнитных примесных центров на скорость продольной релаксации ядер в исследуемой жидкости.

Приборы и материалы: ЯМР релаксометр Протон-20М. Электронные аналитические весы. Пробирки 8 мм. Медный купорос CuSO_4 . Дистиллированная вода.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изолированная электронно-ядерная пара.

Взаимодействие между ядерным спином I и соседним электронным спином S в самом общем виде записывается как $S \cdot a \cdot I$, где a – тензор. Если электронная волновая функция в месте расположения ядра спадает до нуля, то тензор a представляет собой обычное дипольное взаимодействие, которое в простейшем случае имеет вид (переобозначим через D):

$$D_{i,j} = \gamma_I \gamma_S \hbar \cdot (\delta_{i,j} - 3 \hat{r}_i \cdot \hat{r}_j) \cdot r^{-3}, \quad (5.1)$$

где r – расстояние между двумя спинами, а $\hat{r} = r / r$. Взаимодействие $S \cdot D \cdot I$ можно записать в виде $-\gamma_I \hbar I \cdot H_r$, где H_r можно рассматривать как создаваемое электроном флуктуирующее локальное магнитное поле, которое «ощущается» ядром. Если спектральная плотность этого поля, задаваемая тензором (5.2), отлична от нуля на ядерной ларморовской частоте ω_I , то возникают ядерные релаксационные переходы, ведущие к установлению равновесной ядерной поляризации.

Энергетический спектр флуктуирующего локального поля:

$$J_{i,j}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \langle H_r^i(t) H_r^i(t-\tau) \rangle \exp(-i\omega\tau) d\tau, \quad (5.2)$$

где символ $\langle \dots \rangle$ обозначает термодинамическое среднее.

Причиной возникновения флуктуаций локального поля $\mathbf{H}_r(t) = -\gamma_s \hbar \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ может быть зависимость от времени либо тензора \mathbf{D} , либо электронного спина \mathbf{S} . Зависимость тензора \mathbf{D} от времени означает, что имеет место относительное движение – вращательное и (или) поступательное – взаимодействующих электрона и ядра. Таков, например, механизм релаксации ядер, обусловленный парамагнитными ионами в растворах. Используя выражение для тензора \mathbf{D} (5.1), а также классическую формулу для ядерной релаксации, можно получить:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1n}}(r) &= \frac{9}{2} \gamma_s^2 \gamma_I^2 \hbar^2 \frac{1}{r^6} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \int_{-\infty}^{\infty} \langle S_z(0) \cdot S_z(t) \rangle \exp(-i\omega_I t) dt = \\ &= 3\gamma_s^2 \gamma_I^2 \hbar^2 \frac{1}{r^6} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cdot S(S+1) T_{1e} \frac{1}{1 + \omega_I^2 T_{1e}^2} \end{aligned} \quad (5.3)$$

Здесь θ – угол между внешним полем и вектором \mathbf{r} . Также было принято, что: $\langle S_z(0) \cdot S_z(t) \rangle = \frac{1}{3} S(S+1) \exp\left(-\frac{t}{T_{1e}}\right)$. (5.4)

Однако следует иметь в виду, что эта формула применима только к флуктуирующей части S_z , а именно к $S_z - S_0$, где $S_0 = \langle S_z \rangle_L$ – значение $\langle S_z \rangle$ в состоянии теплового равновесия:

$$\begin{aligned} \langle (S_z(0) - S_0)(S_z(t) - S_0) \rangle &= \langle S_z - S_0 \rangle^2 \exp\left(-\frac{t}{T_{1e}}\right) = \\ &= \left(\langle S_z^2 \rangle - S_0^2 \right) \exp\left(-\frac{t}{T_{1e}}\right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

Для случая $S = 1/2$ это ведет к замене в формуле (5.4) величины $S(S+1)/3 = 1/4$ на $(1 - P_0^2)/4$, где $P_0 = th\left(\frac{\gamma_s \hbar H}{2k_B T}\right)$ – электронная поляризация при тепловом равновесии. Тогда:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{1n}}(r) &= 3\gamma_s^2 \hbar^2 \frac{1}{r^6} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \cdot S(S+1) \frac{1}{H_0^2 T_{1e}} (1 - P_0^2) \approx \\ &\approx \left(\frac{H_e}{H_0} \right) \frac{1}{T_{1e}} (1 - P_0^2) \end{aligned} \quad (5.6)$$

Когда электронная поляризация стремится к единице, скорость ядерной релаксации обращается в нуль. Это согласуется с физической картиной: когда все электронные спины «вымораживаются» на нижнем энергетическом уровне, они уже не могут способствовать ядерной релаксации. Эта особенность ядерной релаксации с участием парамагнитной примеси находит подтверждение в эксперименте.

Выражение (5.6) было получено для одной изолированной электронно-ядерной пары. В действительности электронные спины совершают взаимные перевороты (флип-флопы) со скоростью $1/T_{2e}$. С другой стороны, каждый ядерный спин совершает взаимные перевороты со своими соседями, причем скорость этого процесса $1/T_{2n}$ больше, чем величина $1/T_{1n}$, определяемая формулой (5.6). Резонансные частоты ядер, находящихся в непосредственной близости от парамагнитного центра, сильно сдвинуты под действием статической части $\gamma_s \hbar S_z (1 - 3 \cos^2 \theta) \cdot r^{-3}$ поля H_e , создаваемого электроном. Поэтому они не «резонируют» и не совершают взаимных переворотов с «нормальными» ядрами, занимающих основной объем образца и удаленных от парамагнитных примесей настолько, что сдвиги их резонансных частот пренебрежимо малы.

С другой стороны, очевидно, что выражение (5.6) нельзя непосредственно применять к ядрам, занимающим основной объем образца. Предполагается, что ядра становятся «нормальными», начиная с некоторого расстояния b от парамагнитного центра, которое считается радиусом диффузионного барьера и соответствует сдвигу частоты, равному ширине линии ЯМР, при этом быстрые флип-флопы «нормальных» ядер все время поддерживают среди них однородную поляризацию и спиновую температуру.

Примем, что единая для всех «нормальных» ядер скорость релаксации $1/T_{1n}$ определяется усреднением скоростей $1/T_{1n}(\mathbf{r})$, задаваемых выражением (5.6), по объему, заключенному между сферой радиуса b и сферой объема V , определяемого условием $V \cdot N_S = 1$, где N_S – число парамагнитных центров в единице объема:

$$\frac{1}{T_{1n}} = \frac{1}{V} \int \frac{1}{T_{1n}}(\mathbf{r}) d^3r \approx \frac{8\pi}{5} \cdot \frac{N_S}{b^3} \cdot \frac{\gamma_S^2 \hbar^2}{H_0^2} \cdot \frac{S(S+1)}{3} \cdot \frac{1}{T_{1e}} (1 - P_0^2) \quad (5.7)$$

Ширина линии ЯМР по порядку величины связана с числом ядер в единице объема N_I соотношением $\Delta H_n \approx \gamma_I \hbar N_I$. Из определения диффузионного барьера имеем $\gamma_S \hbar / b^3 \sim \Delta H_n$. Это позволяет переписать выражение (5.8) в виде:

$$\frac{1}{T_{1n}} \approx \frac{8\pi}{5} \cdot \frac{S(S+1)}{3} \cdot C \cdot \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \cdot \left(\frac{\Delta H_n}{H_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{T_{1e}} (1 - P_0^2), \quad (5.8)$$

где $C = N_S/N_I$ – относительная концентрация парамагнитных центров. Таким образом, скорость ядерной продольной релаксации ядер в образце оказывается прямо пропорциональной концентрации парамагнитных центров.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовление образцов. Процедура приготовления образцов включает в себя:

- 1) Налить в каждую из шести пробирок дистиллированную воду до уровня около 1 см. от дна, предварительно взвесив пробирки. После наполнения водой пробирок взвесить пробирки еще раз, получив тем самым чистый вес дистиллированной воды.
- 2) Добавить в каждую пробирку, кроме одной (которая будет эталонной), медного купороса столько, чтобы массовая доля медного купороса составила 0.5%, 1.0%, 2%, 5% и 10%.

- 3) Добиться полного растворения медного купороса в дистиллированной воде.
2. Подготовка релаксометра к работе. Подготовка релаксометра включает в себя следующие операции:
 - 1) включить магнитную систему и дождаться стабилизации температуры магнитной системы (3-4 часа). О стабилизации температуры магнитной системы свидетельствует зеленый индикатор «Готов», который должен гореть непрерывно. «Мигающее» горение индикатора свидетельствует о неготовности магнитной системы к работе.
 - 2) подобрать оптимальную длительность 90^0 -импульса. Для этого выставить длительность 90^0 -импульса 1 мкс и затем постепенно увеличивать эту величину до тех пор, пока сигнал свободной индукции не станет сопоставим по величине с шумом. Таким образом определяется оптимальная длительность 180^0 -импульса. Оптимальная длительность 90^0 -импульса будет в два раза меньше.
 - 3) настроить релаксометр на резонансные условия. Для этого в управляющей программе выбирается программа измерения ССИ, выставляется необходимая величина магнитного поля H_0 (см. Руководство пользователя релаксометра «Протон-20М») и устанавливается длительность 90^0 -импульса 2 мкс. Затем производится измерение спада ССИ. Если магнитное поле H_0 больше или меньше резонансного значения (т.е. когда не соблюдается равенство $\omega = \gamma \cdot H_0$), то спад ССИ имеет форму, визуально похожую на затухающую синусоиду. Необходимо, изменяя H_0 , добиться такой формы спада ССИ, которая выглядит как график функции типа e^{-x} , т.е. без периодических «биений».
 3. Провести измерения кривых восстановления продольной намагниченности протонов воды во всех шести образцах, используя импульсную последовательность « 180^0 - τ - 90^0 ».

4. При помощи программы Origin определить времена продольной релаксации протонов воды во всех шести образцах, обрабатывая измеренные кривые восстановления продольной намагниченности аппроксимирующей функцией (1.19).
5. Представить результаты в виде таблицы (см. таблица 5.1) и графика $T_1(c)$, где c – массовая доля медного купороса в воде.

Таблица 5.1.

c	$T_1, \text{мс}$

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм, М.: ИИЛ, 1963.
2. Абрагам А., Голдман М. Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок, М., Мир, 1984 г. 300 + 364 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Тема: ЯМР релаксация адсорбированных жидкостей

Цель работы: Определение времен ядерной магнитной релаксации протонов молекул воды, адсорбированных на поверхности пор в бентонитовых глинах.

Приборы и материалы: ЯМР релаксометр Протон-20М. Пробирки 8 мм. Весы лабораторные. Бентонит. Вода.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пористые среды подразделяются на два типа. В первом случае поры образованы сплошными частичками сыпучего материала (песок, сажа аэрогели и другие). Для второго типа поры пронизывают сплошной образец твердого тела. Таким образом, в первом случае твердое вещество является дисперсной фазой, а для второго типа – дисперсионной средой.

Анализ ЯМР релаксации молекул низкомолекулярных жидкостей в таких системах зависит от состава. Рассмотрим сначала с помощью двухфазной модели наиболее простой вариант, когда количество жидкости намного превышает величину, необходимую для образования одного монослоя на поверхности пористого материала. В этом случае все молекулы жидкости можно разделить на две фазы: молекулы на твердой поверхности (фаза “s”) и вдали от нее (фаза “a”) с временами ЯМР релаксации T_{is} и T_{ia} соответственно (индекс i означает «1» или «2»). При наличии быстрого обмена между этими молекулами измеряемое время релаксации будет равно:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_{ia}} + aS_0\rho_1 \left(\frac{1}{T_{is}} - \frac{1}{T_{ia}} \right) \frac{w_2}{w_1} \quad (6.1)$$

где a - толщина монослоя, S_0 - удельная поверхность пористого материала, ρ_1 – плотность жидкости, w_1 и w_2 - содержание жидкости и пористой среды в весовых долях (или процентах).

Ценность уравнения (1) заключается в том, что из экспериментальных зависимостей скоростей ЯМР релаксации от w_2/w_1 могут быть найдены времена T_{1S} поверхностных молекул и высказаны какие-то соображения относительно механизмов релаксации и подвижности этих молекул.

Бентониты.

Бентониты – тонкопористые, коллоидные глины, состоящие в основном (60-70%) из минералов группы монтмориллонита.

Монтмориллонит - это высокодисперсный слоистый алюмосиликат $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, минерал класса слоистых силикатов (глинистых минералов), группы смектитов. В основе кристаллической структуры лежит контакт тетраэдрических и октаэдрических элементов. Кремнекислородные тетраэдры SiO_4 , соединяясь друг с другом за счет общих анионов, создают непрерывную двухмерную тетраэдрическую сетку, образуют бесконечные слои, обозначаемые как $Si_4O_{10}^{4-}$. Это определяет макроскопический облик слоистых силикатов: они обычно имеют пластинчатое или чешуйчатое строение. В центре октаэдра располагается атом алюминия, а в вершинах - гидроксильные группы. Отдельные октаэдры, соединяясь, образуют двухмерную октаэдрическую сетку. Благодаря близости размеров тетраэдрические и октаэдрические сетки легко совмещаются друг с другом с образованием единого гетерогенного слоя: два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращённые вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров, образуя трёхслойный пакет (структура 2:1) с размером в поперечнике 0,2-1,0 мкм (Рис. 6.1).

Отдельные пакеты этой глины соприкасаются плоскостями с одинаковыми атомами, между ними возникает непрочная валентная связь, межпакетное расстояние велико и в него могут попадать молекулы воды и обменные катионы Ca , Na , K , Mg и Fe , которые компенсируют избыточный отрицательный заряд, появляющийся за счет нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки.

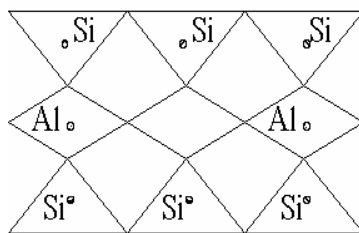


Рис. 6.1 – Схематическое строение кристаллической решётки слоистых силикатов структуры 2:1 (проекция перпендикулярна бесконечному слою)

При затворении бентонита водой она проникает в межслоевое пространство монтмориллонита, гидратирует его поверхность и обменные катионы, что вызывает набухание минерала: 1 г бентонита поглощает около 10 г воды. Межпакетный зазор увеличивается до $20 \cdot 10^{-7}$ мм и более. Характерно, что объем гидратной оболочки для разных катионов различен. Наибольшей гидратирующей способностью обладают ионы щелочных металлов и в первую очередь натрия. Удельная поверхность бентонита составляет 600—800 м²/г.

При дальнейшем разбавлении водой бентонит образует устойчивую вязкую суспензию с выраженными тиксотропными свойствами. Тиксотропия - способность некоторых структурированных дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить пять образцов бентонита с различной концентрацией воды в диапазоне 50-100 % вес.: 50%, 60%, 70%, 80%, 90% а также приготовить «эталонный» образец чистой дистиллированной воды для определения $1/T_{ia}$.
2. Подготовить ЯМР релаксометр к работе.

- 1) включить магнитную систему и дождаться стабилизации температуры магнитной системы (3-4 часа). О стабилизации температуры магнитной системы свидетельствует зеленый индикатор «Готов», который должен

гореть непрерывно. «Мигающее» горение индикатора свидетельствует о неготовности магнитной системы к работе.

- 2) подобрать оптимальную длительность 90° -импульса. Для этого выставить длительность 90° -импульса 1 мкс и затем постепенно увеличивать эту величину до тех пор, пока сигнал свободной индукции не станет сопоставим по величине с шумом. Таким образом определяется оптимальная длительность 180° -импульса. Оптимальная длительность 90° -импульса будет в два раза меньше.
- 3) настроить релаксометр на резонансные условия. Для этого в управляющей программе выбирается программа измерения ССИ, выставляется необходимая величина магнитного поля H_0 (см. Руководство пользователя релаксометра «Протон-20М») и устанавливается длительность 90° -импульса 2 мкс. Затем производится измерение спада ССИ. Если магнитное поле H_0 больше или меньше резонансного значения (т.е. когда не соблюдается равенство $\omega = \gamma \cdot H_0$), то спад ССИ имеет форму, визуально похожую на затухающую синусоиду. Необходимо, изменяя H_0 , добиться такой формы спада ССИ, которая выглядит как график функции типа e^{-x} , т.е. без периодических «биений».
3. Провести измерение спадов поперечной и продольной намагниченности протонов воды в бентоните при различной концентрации воды в бентонитах (см. ряд приготовленных образцов).
4. Обработку спадов поперечной и продольной намагниченности провести в программе Origin, используя в качестве аппроксимирующих функций выражения (1.17) для определения скоростей поперечной ядерной релаксации и (1.19) для определения скоростей продольной ядерной релаксации.
5. Представить результаты в виде таблицы (см. Таблицу 6.1) и графика зависимости скоростей релаксации $1/T_1$ и $1/T_2$ от концентрации w_2/w_1 . Аппроксимировать полученные кривые, используя выражение (6.1) в

качестве аппроксимирующей функции, при этом взять толщину монослоя молекул воды $a = 0.35$ нм, а удельную поверхность бентонита считать равной $700 \text{ м}^2/\text{г}$. Получить в результате аппроксимации времена продольной и поперечной релаксации T_{1S} протонов воды в монослое на поверхности бентонита.

Таблица 6.1.

$w_1, \%$ вес.	w_2/w_1	$T_2, \text{с}$	$T_1, \text{с}$

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаузов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999.
2. Пименов Г.Г., Опанасюк О.А., Хозина Е.В. ЯМ-релаксация и трансляционная подвижность ДМСО в смесях с аэросилом. Колл. журнал, 1998, т.60, №2, с.291-295.
3. Красильников П.В. Практикум по геологии / П. В. Красильников - Петрозаводск: ПетрГУ. – 2000. – С. 24-29.
4. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства / В. Н. Соколов - Соросовский образовательный журнал. - 2000. - №9. - С. 59-65.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

Тема: Диффузометрия жидкостей. ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Цель работы: Исследование трансляционной подвижности молекул воды и бензола методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

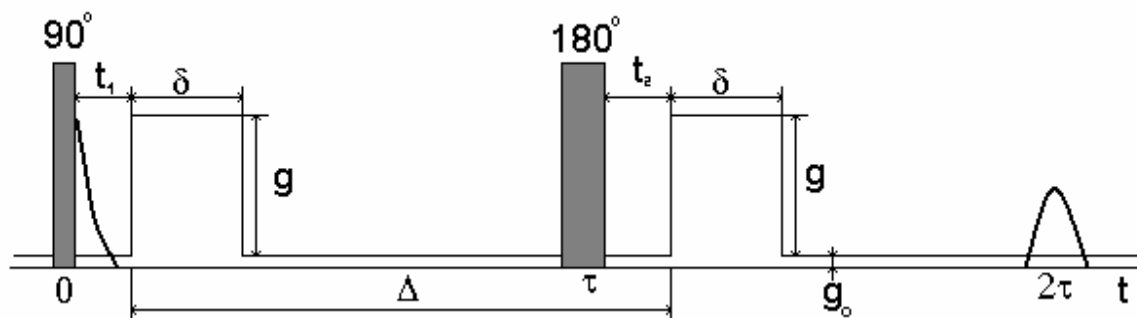
Приборы и материалы: Диффузомер Testmag300. Пробирки 7 мм. Весы лабораторные. Вода, бензол.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

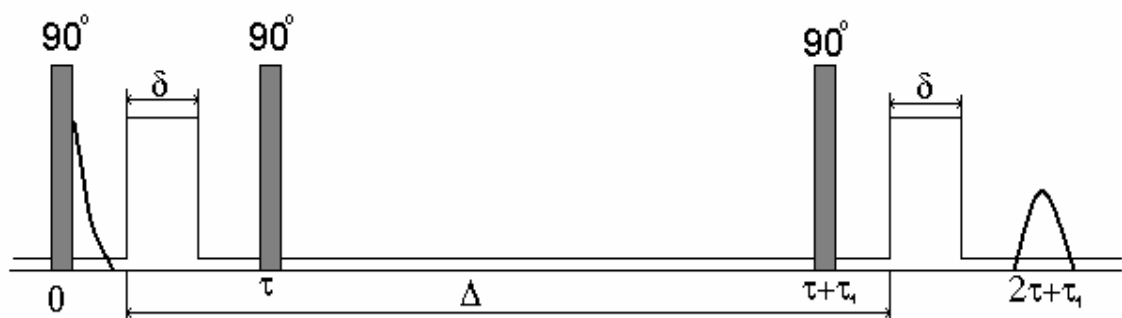
Диффузометрия

Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП, диффузометрия) позволяет получать информацию о трансляционных смещениях молекул в исследуемых системах путем регистрации сигнала спинового эхо с помощью радиочастотных последовательностей, в которых, кроме радиочастотных импульсов, используются внешние градиенты магнитного поля. Применение внешних градиентов возможно как в импульсном, так и в постоянном режиме.

Вариант метода ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР с ИГМП) был предложен Стейскалом и Таннером в 1965 году. В этом методе в последовательности 90° - τ - 180° - τ -эхо градиент магнитного поля включается в виде прямоугольного импульса только в промежутках времени между 90° и 180° -ми импульсами и между 180° -м импульсом и сигналом эхо. Это так называемая двухимпульсная последовательность Хана (рис.7.1а), существует также трехимпульсная последовательность стимулированного эхо (рис.7.1б).



a)



б)

Рис.7.1 Двухимпульсная последовательность Хана (а) и трехимпульсная последовательность стимулированного эхо (б) с импульсным градиентом магнитного поля.

Выражение для амплитуды эхо в методике стимулированного эхо имеет вид:

$$A(2\tau, \tau_1, g) = \frac{A(0)}{2} \exp\left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{\tau_1}{T_1}\right] \exp[\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D_s] \quad (7.1)$$

где T_1 – время спин-решеточной релаксации; T_2 – время спин-спиновой релаксации; γ – гиромагнитное отношение; g – амплитуда градиента; δ – длительность градиента; t_d – время диффузии; D_s – коэффициент самодиффузии, τ_1 – расстояние между вторым и третьим импульсами.

Существенное преимущество методики стимулированного эхо заключается в возможности значительного увеличения времени диффузии t_d по сравнению с двухимпульсной методикой Хана, где не только δ , но и t_d

ограничены значением T_2 . Тем самым расширяются пределы измеряемых методом ЯМР коэффициентов самодиффузии.

Непосредственное определение коэффициентов самодиффузии в эксперименте производится из вычисления тангенса угла наклона огибающей отношения амплитуд эхо при включенном и выключенном градиенте $A(2\tau, \tau_1, g) / A(2\tau, \tau_1, 0)$. Наиболее удобным для регистрации является вариант сканирования по g , при фиксированных δ и t_d . В этом случае остаются также фиксированными временные интервалы между радиочастотными импульсами. Тогда на протяжении всего эксперимента вклад релаксационного затухания остается постоянным.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить образцы воды и бензола в 7 мм пробирках. Уровень жидкости в пробирках должен быть не более 3 см от дна пробирок.
2. Включить диффузомер, придерживаясь следующего порядка включения (см. руководство к диффузомеру Testmag 300):
 - 1) система охлаждения катушек градиента (чиллер, компрессор Bronigen).
 - 2) управляющий компьютер.
 - 3) консоль диффузомера Testmag 300.
 - 4) передатчик диффузомера Testmag 300.
 - 5) блок градиента.
3. Поместить образец в датчик диффузомера.
4. Открыть в управляющей программе (File -> Open) папку Sequences и выбрать последовательность стимулированного эха (SSE). В окне "Dashboard" выставить параметры трехимпульсной последовательности для измерения КСД жидкостей (см. руководство к диффузомеру Testmag 300).
5. Провести измерения диффузионных затуханий в образце воды, затем повторить пункты 3 – 5 для проведения измерений диффузионных затуханий в образце бензола.

6. Обработать кривые диффузионных затуханий в программе Origin, используя в качестве аппроксимирующей функции формулу (7.1). Ввиду того, что на протяжении всего эксперимента вклад релаксационного затухания, обусловленного временами ядерной продольной и ядерной поперечной релаксации, остается постоянным, при аппроксимации в выражении (7.1) множитель $\exp\left[-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{\tau_1}{T1}\right]$ можно принять за константу («подгоночный» параметр). Получить КСД воды и бензола.

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маклаков, А. И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Н. Ф. Фаткуллин // Казань: КазГУ, - 1987.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

Тема: Влияние пористой среды на диффузию жидкостей

Цель работы: Исследование трансляционной подвижности молекул в пористой среде

Приборы и материалы: Диффузометр Testag300. Пробирки 7 мм. Весы лабораторные. Вода, стеклянные шарики.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изучение пористых сред методом ЯМР диффузометрии имеет ряд специфических особенностей. Общий подход заключается в том, что по особенностям молекулярной подвижности жидкости, введенной в пористое пространство, можно делать выводы о характеристиках самого пористого пространства. Следует отметить, что форма диффузионного затухания молекул жидкости в пористых средах носит, как правило, сложный неэкспоненциальный характер.

В зависимости от отношения величины трансляционных смещений молекул в поровом пространстве к размеру поры ($(\bar{r}^2)^{0.5} / \xi$, где ξ - характерный размер пор), принято выделять три временных режима ЯМР эксперимента: коротковременной, длинновременной и режим промежуточных времен диффузии. Поведение среднего коэффициента самодиффузии – КСД (его зависимость от времени диффузии) в этих режимах несколько отличается для сред с замкнутыми и сообщающимися порами.

Рассмотрим простейший случай системы идентичных замкнутых пор с характерным размером ξ :

- 1) Коротковременной режим диффузии ($t_d \ll \xi^2 / D_0$, где D_0 - КСД молекул диффузанта в свободном объеме) соответствует малым трансляционным смещениям молекул, таким, что большая часть молекул за время

диффузии не чувствует ограничений со стороны стенок поры, и значение измеряемого КСД соответствует КСД свободной жидкости.

2) В режиме промежуточных времен диффузии ($t_d \sim \xi^2 / D_0$) значительная часть диффундирующих молекул жидкости начинает чувствовать ограничения со стороны пористой среды и средний измеряемый коэффициент самодиффузии (\bar{D}_s) становится величиной, зависящей от времени диффузии ($\bar{D}_s = \bar{D}_s(t_d)$), уменьшаясь при увеличении времени диффузии. Такое поведение объясняется наличием ограничений для хаотичного теплового движения молекул жидкости в поровом пространстве

3) Длинновременной режим диффузии ($t_d \gg \xi^2 / D_0$) для замкнутых пор наступает тогда, когда все молекулы диффузанта испытали ограничения со стороны стенок поры и их среднеквадратичные смещения стали константой, определяемой размером пор: $(\bar{r}^2)^{0.5} = \xi$. При этом КСД молекул жидкости, в соответствии с соотношением Эйнштейна, зависит от времени диффузии как:

$$\bar{D}_s = D_\infty = \frac{\xi^2}{2t_d} \quad (8.1)$$

Такой режим называют также режимом полностью ограниченной диффузии. Как видно из выражения (8.1), измерив КСД молекул флюида в поровом пространстве в длинновременном режиме (D_∞), можно определить характерный размер пор ξ .

Таким образом, один из классических ЯМР с ИГМП экспериментов по определению размера пор представляет собой регистрацию семейства диффузионных затуханий $A(G)$ для разных времен диффузии в широком диапазоне времен диффузии, построение зависимости $\bar{D}_s(t_d)$, нахождение участка $\bar{D}_s \propto t_d^{-1}$ и определение, в соответствии с выражением (8.1), значения характерного размера пор. На Рис. 8.1 представлена типичная

зависимость $\bar{D}_s(t_d)$ для некой системы непроницаемых пор, характеризующихся одним размером.

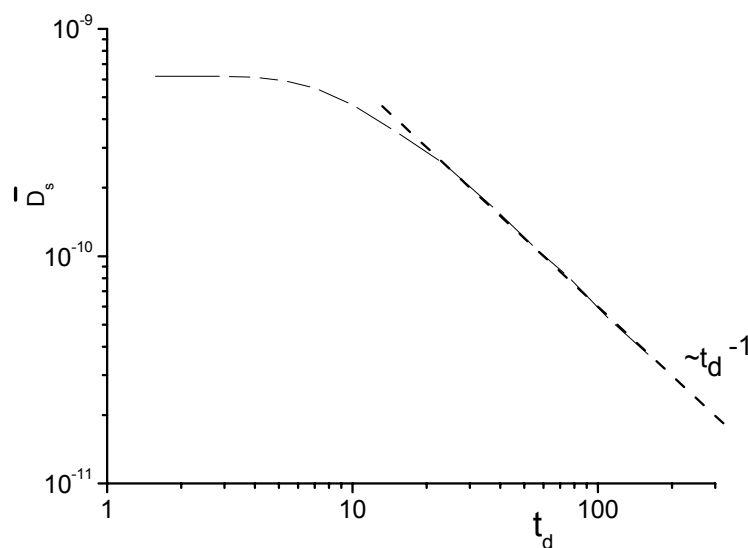


Рис. 8.1 – Типичный вид зависимости $\bar{D}_s(t_d)$ для системы непроницаемых пор («несообщающиеся поры»), характеризующихся одним размером

Зависимость, подобная представленной на Рис. 8.1, может быть получена, например, для таких систем, как эмульсии, однако редко встречается для реальных пористых материалов, поскольку в большинстве своем они состоят из системы сообщающихся, т.е. проницаемых, пор. Сложностью в исследовании проницаемых систем является отсутствие режима полностью ограниченной диффузии. Среднеквадратичные смещения молекул диффузанта \bar{r}^2 в таких системах не являются константой даже в длинновременном режиме времен диффузии, поскольку молекулы диффузанта испытывают лишь частичные ограничения и могут перемещаться из поры в пору. Таким образом, длинновременной режим диффузии в проницаемых системах соответствует не полностью ограниченной диффузии, а так называемому режиму диффузионного усреднения по всему пористому пространству. На Рис. 8.2 в условных единицах представлена зависимость $\bar{D}_s(t_d)$ для системы, состоящей из проницаемых пор одного размера. Как видно из Рис. 8.2, для проницаемых

сред также можно выделить три диффузионных режима: режим свободной диффузии $D_s = D_0 = const$ в области малых времен диффузии, режим зависимости $D_s(t_d)$ среднего КСД от времени диффузии в области средних времен диффузии и режим усредненной по пористому пространству диффузии $D_s = D_\infty = const$ в длинновременном режиме диффузии.

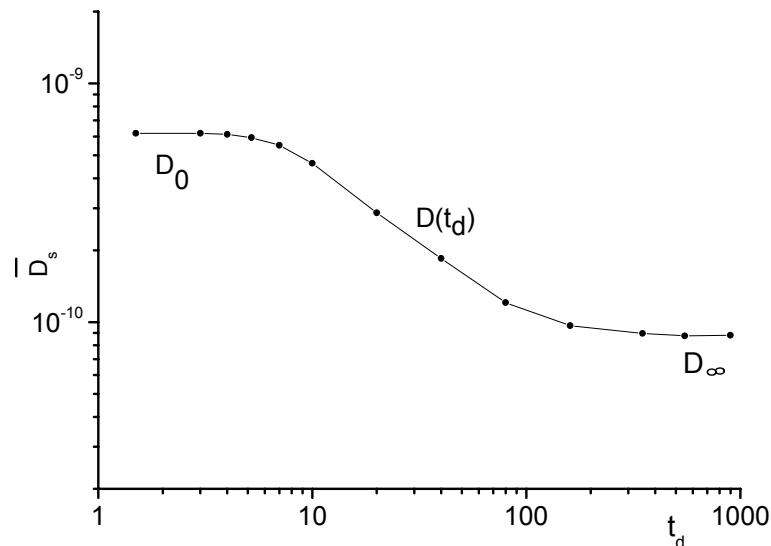


Рис. 8.2 – Типичный вид зависимости $\bar{D}_s(t_d)$ для проницаемой системы («сообщающиеся поры»), характеризующейся одним размером ограничений.

Отсутствие режима полностью ограниченной диффузии не позволяет в данном случае напрямую воспользоваться формулой для определения размера пор. Был предложен подход, позволяющий получать информацию о размерах пор и в случае проницаемых систем. Суть подхода заключается в нахождении зависимости от времени диффузии некоего эффективного КСД в соответствии с выражением:

$$D_s^*(t_d) = \frac{D_0(\bar{D}_s(t_d) - D_\infty)}{(D_0 - \bar{D}_s(t_d))}, \quad (8.2)$$

где D_0 - КСД молекул диффузанта в свободном состоянии, $\bar{D}_s(t_d)$ - экспериментально полученная зависимость, D_∞ - КСД молекул диффузанта

в длинновременном режиме диффузии, т.е. в режиме усреднения по всему пористому пространству. Особенность зависимости $D_s^*(t_d)$ заключается в том, что получаемый D_s^* является обратно пропорциональным времени диффузии ($D_s^*(t_d) \propto t_d^{-1}$), что позволяет легко определить средний размер ограничений (пор).

Дополнительным параметром, извлекаемым из зависимости $\bar{D}_s(t_d)$, является отношение D_∞ / D_0 , которое, в общем смысле, характеризует степень сообщаемости пор между собой в случае полностью заполненного диффузантом пористого пространства, и степень сообщаемости зон локализации флюида в случае частично насыщенных пористых сред.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Приготовить в 7 мм пробирке образец стеклянных шариков и заполнить пробирку дистиллированной водой по высоте до уровня границы стеклянных шариков.
2. Включить диффузомер, придерживаясь следующего порядка включения (см. руководство к диффузомеру Testag 300):
 - 1) система охлаждения катушек градиента (чиллер, компрессор Bronigen).
 - 2) управляющий компьютер.
 - 3) консоль диффузомера Testag 300.
 - 4) передатчик диффузомера Testag 300.
 - 5) блок градиента.
3. Поместить образец в датчик диффузомера.
4. Открыть в управляющей программе (File -> Open) папку Sequences и выбрать последовательность стимулированного эха (SSE). В окне “Dashboard” выставить параметры импульсной последовательности для измерения КСД жидкостей (см. руководство к диффузомеру Testag 300).

5. Провести измерения диффузионных затуханий в образце при временах диффузии от 10 до 1000 мс: 10 мс, 20 мс, 40 мс, 80 мс, 160 мс, 320 мс, 640 мс и 1000 мс.
6. Обработать кривые диффузионного затухания в программе Origin, используя в качестве аппроксимирующих функций выражение (7.1). Получить КСД воды в стеклянных шариках. Представить результаты в виде таблицы (см. Таблицу 8.1) и графика $D_s(t_d)$. Вычислить размер ограничений, используя формулы (8.1) и (8.2) и алгоритм, описанный в теоретической части лабораторной работы.

Таблица 8.1

t_d , мс	D_s , м ² /с

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Маклаков, А. И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А. И. Маклаков, В. Д. Скирда, Н. Ф. Фаткуллин // Казань: КазГУ,- 1987.
2. Skirda, V.D. The features of PFG NMR technique and some methodical aspects of its application / V.D. Skirda // NATO science series II. Mathematics, Physics and Chemistry. – Netherlands: Springer. – 2002. – V.76. – P. 245 – 254.