

УДК 539.143.43+544.723.213

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ПАРАМАГНИТНЫЕ ПРИМЕСИ

Г.Г. Пименов, Б.И. Гизатуллин

Аннотация

Импульсным методом ядерного магнитного резонанса измерены времена ядерной магнитной релаксации молекул диэтиленгликоля в пористых стеклах Vucog с диаметром пор 11 нм в интервале температур 99–342 К и молекул воды в межслоевом пространстве бентонита Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) в диапазоне температур 178–293 К. Концентрация диэтиленгликоля в пористых стеклах была близка к монослойному содержанию и составляла 11.1 мас. %, а содержание воды в бентоните равнялось 22 мас. %. В области низких температур время спин-решеточной релаксации T_1 диэтиленгликоля определяется временами релаксации электронного спина примесных ионов и механизмом спиновой диффузии как в исходных, так и промытых в соляной кислоте образцах пористого стекла. В работе обсуждается природа сильного отличия температурных зависимостей времен релаксации T_1 молекул диэтиленгликоля в исходном и промытом в соляной кислоте образцах пористого стекла. Спин-решеточная релаксация молекул воды определяется концентрацией парамагнитных ионов и временем корреляции молекулярных движений воды.

Ключевые слова: ЯМР, время релаксации, пористые стекла, бентониты, монослой, время корреляции.

Введение

К настоящему времени опубликовано большое количество статей, посвященных исследованию влияния поверхности твердого тела на подвижность адсорбированных молекул методом ЯМР. Обзор ранних публикаций по данной тематике сделан Резингом [1] и Пфайфером [2]. В некоторых работах [3–6] для объяснения полученных экспериментальных результатов вводится механизм двумерной трансляционной диффузии, в других [7, 8] особенности ядерной магнитной релаксации адсорбированных молекул объясняются их анизотропным движением. Детальный анализ скоростей релаксации продольной и поперечной намагниченности усложняется не только отсутствием исчерпывающих сведений о структуре поверхностей адсорбции, но и наличием парамагнитных центров (ПМЦ), распределение которых внутри и на поверхности твердых тел чаще всего также является неопределенным. Дополнительные трудности возникают с определением времени корреляции магнитных взаимодействий. Эти времена корреляции в общем случае зависят как от молекулярной подвижности, так и от времен магнитной электронной релаксации парамагнитных ионов, которые заранее не известны. Поэтому проведение экспериментальных исследований ядерной магнитной релаксации жидкостей в таких сложных системах остается актуальным. В настоящей работе приводятся и обсуждаются результаты изучения спин-решеточной релаксации молекул диэтиленгликоля (ДЭГ) в пористых стеклах и молекул воды в межслоевом пространстве бентонита. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что в них наблюдаются

принципиально разные температурные зависимости времен ядерной продольной релаксации. Выяснению природы этих различий и посвящена настоящая работа.

1. Объекты и методы исследования

Гранулированное пористое стекло (ПС) марки Vucog имело следующие параметры: диаметр каналов $d = 11$ нм, средний размер гранул $D = 50$ мкм, удельная поверхность пор $S_p = 254$ м²/г, удельный объем пор внутри гранул $V_p = 0.7 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, удельная магнитная восприимчивость $\chi_{уд}$ до $(1.37 \cdot 10^{-9}$ м³/кг) и после $(-0.39 \cdot 10^{-9}$ м³/кг) обработки соляной кислотой, пористость $\Phi = 34\%$. Порошок бентонита Даш-Салахлинского месторождения с удельной поверхностью 108.2 м²/г (БЭТ) и влажностью 6 мас. % содержал 85 мас. % монтмориллонита. С целью удаления ферро- и парамагнитных примесей с поверхности пористые стекла выдерживались в концентрированной соляной кислоте в течение 1 сут с последующей промывкой дистиллированной водой. В результате такой обработки удельная магнитная восприимчивость пористого стекла стала отрицательной, а содержание ПМЦ, судя по интенсивности спектров ЭПР, уменьшилось в 13 раз. Удельная магнитная восприимчивость сухих пористых объектов измерялась весовым методом Гуи [9].

Для проведения измерений методом ЯМР ПС насыпались в пробирки с внутренним диаметром 8 мм на высоту 12 мм и перед добавлением ДЭГ прокаливались при 520 К в течение 3 ч для удаления адсорбированной влаги. Перед приготовлением образцов ДЭГ марки «х. ч.» дополнительно подвергался очистке от растворенного кислорода методом кристаллизация-оттаивание в вакууме при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Концентрация ДЭГ в полученных образцах определялась взвешиванием. При расчете концентрации монослойного содержания ($w_m = 9.3$ мас. %) поверхность, занимаемая одной молекулой ДЭГ, принималась равной 0.42 нм². Концентрация полного заполнения пор почти в 5 раз больше и равна 43.8 мас. %. После добавления ДЭГ пробирка запаивалась, и образцы выдерживались при комнатной температуре в течение 10 сут для достижения равновесного распределения жидкости. Пробирка с порошком бентонита выдерживалась в насыщенных парах воды при комнатной температуре до равновесного содержания 22 мас. % воды, а затем запаивалась.

Измерения времен ядерной магнитной релаксации проводились на когерентном релаксметре ЯМР, сконструированном на кафедре молекулярной физики Казанского (Приволжского) федерального университета. Основные характеристики релаксметра: резонансная частота протонов $\nu = 19.08$ МГц, длительность 90°-импульса $t_{\pi/2} = 2.5$ мкс, время парализации приемника – 10 мкс. Времена продольной релаксации T_1 измерялись нуль-методом с помощью импульсной последовательности 180° – τ – 90°. Погрешность определения времени T_1 этим методом не превышает 10% и зависит от интенсивности сигнала и числа накоплений. Времена поперечной релаксации T_2 были измерены методом Карра–Парселла–Мейбума–Гилла (КПМГ), а в области низких температур найдены из анализа спадов свободной индукции (ССИ). Охлаждение и нагрев образцов осуществлялись со скоростью 15 К/ч. Точность измерения температуры составляла 0.1 К. Спектры ЭПР пористых стекол записаны на стационарном спектрометре ESP-300 фирмы Брукер на частоте 9.97 ГГц.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Продольная магнитная релаксация молекул ДЭГ, адсорбированных на поверхности пористых стекол. На рис. 1 представлены температурные зависимости времен продольной релаксации молекул чистого ДЭГ и ДЭГ,

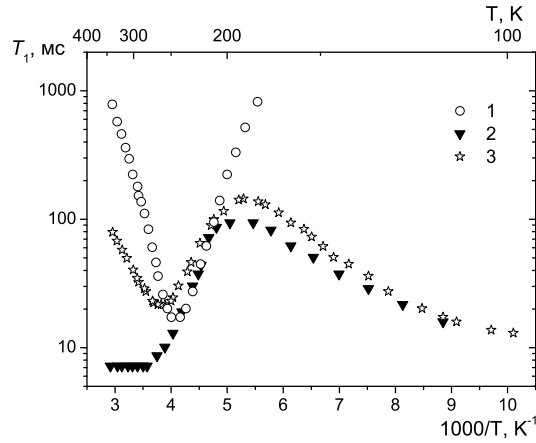


Рис. 1. Температурные зависимости времени T_1 молекул чистого ДЭГ (1), в неочищенном (2) и очищенном (3) пористых стеклах Vycor с диаметром пор 11 нм при концентрации 120% от монослойного содержания

введенного в пористые стекла в количестве 120% от монослойного содержания. Приведенные зависимости времени T_1 для чистого ДЭГ имеют вид, характерный для аморфного состояния стеклующихся веществ [10, 11], а наблюдаемый минимум связан с вращательной и поступательной подвижностью молекул ДЭГ. Аналогичный минимум наблюдается и для молекул ДЭГ, адсорбированных в порах очищенного ПС. Отличительной особенностью температурных зависимостей времен T_1 молекул ДЭГ, введенных в пористые стекла, является наличие ускорения спин-решеточной релаксации в области низких температур.

Для объяснения природы низкотемпературного уменьшения времени T_1 рассмотрим теоретические соотношения для составляющих скорости продольной релаксации магнитных ядер. Вклад от внутримолекулярного диполь-дипольного взаимодействия магнитных ядер можно записать в виде [12]:

$$\frac{1}{T_1^I} = \frac{2}{3} M_2 \left(\frac{\tau_c}{1 + (\omega_I \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_I \tau_c)^2} \right), \quad (1)$$

где M_2 – внутримолекулярный вклад во второй момент молекулы ДЭГ, τ_c – время корреляции изотропного вращательного движения молекулы, ω_I – резонансная частота протона. При понижении температуры происходит увеличение времени корреляции τ_c и уменьшение этого вклада в скорость продольной релаксации магнитных ядер. Поэтому для объяснения природы низкотемпературного уменьшения времени T_1 необходимо рассмотреть механизмы релаксации, связанные с наличием ПМЦ в пористых стеклах.

При наличии ПМЦ обычно рассматривают диполь-дипольное и изотропное контактное сверхтонкое взаимодействие ядерного (I) и электронного спинов (S). В нашем случае мы не будем принимать во внимание вклад от скалярного сверхтонкого взаимодействия, поскольку вряд ли молекулы ДЭГ образуют комплекс с парамагнитными ионами, находящимися в кремнеземе. Поэтому рассмотрим только вклад от диполь-дипольного взаимодействия в спин-решеточную релаксацию протона в виде [12, 13]:

$$\frac{1}{T_1^S} = \frac{2}{15} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left(\frac{3\tau_{c1}}{1 + (\omega_I \tau_{c1})^2} + \frac{7\tau_{c2}}{1 + (\omega_S \tau_{c2})^2} \right), \quad (2)$$

где γ и γ_S – гиромагнитные отношения протона и парамагнитного иона, \hbar – постоянная Планка, ω_S – резонансная частота электронного спина, S – спиновое число парамагнитного иона, r – расстояние между протоном и ионом.

Следует отметить, что формула(2) справедлива, когда молекула, содержащая протон или другое магнитное ядро, образует комплекс с парамагнитным ионом. В этом случае расстояние между протоном и ионом будет оставаться постоянным, а диполь-дипольное взаимодействие ядерного (I) и электронного (S) спинов модулируется двумя независимыми процессами: молекулярным движением комплекса и релаксацией продольных и поперечных компонент электронного спина. В этом случае для времен корреляции τ_{c1} и τ_{c2} справедливы следующие соотношения:

$$\frac{1}{\tau_{c1}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{1S}}; \quad \frac{1}{\tau_{c2}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{2S}}, \quad (3)$$

где τ_{1S} и τ_{2S} – времена релаксации продольных и поперечных компонент электронного спина, а τ_R – время корреляции вращательного движения комплекса. В области быстрого молекулярного движения времена корреляции τ_{c1} и τ_{c2} будут определяться временем τ_R , а в области низких температур, когда $\tau_R \gg \tau_{1S}$, – временами релаксации электронного спина.

Далее, поскольку $\omega_S \gg \omega_I$ и $\omega_S \tau_{c2} \gg 1$, то вторым слагаемым в выражении (2) можно пренебречь и записать упрощенное выражение для вклада в спин-решеточную релаксацию для i -го протона, находящегося на расстоянии r_{is} от парамагнитного центра:

$$\frac{1}{T_1^S} = \frac{2}{15} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) r^{-6} \left(\frac{3\tau_{c1}}{1 + (\omega_I \tau_{c1})^2} \right). \quad (4)$$

Изменение этого вклада от температуры будет определяться температурной зависимостью времени τ_{1S} . Время продольной релаксации τ_{1S} примесных ионов в кристаллах и стеклообразных матрицах определяется спин-фононным взаимодействием и определяется как сумма:

$$\frac{1}{\tau_{1S}} = AT + Be^{-\Delta/RT} + CT^\alpha. \quad (5)$$

Слагаемые в выражении (5) соответствуют прямым, орбаховским и рамановским процессам [14, 15], а числовые значения констант A , B , C , Δ и α зависят от природы иона и кристалла. Таким образом, время τ_{1S} сильно уменьшается с ростом температуры, и уже при температурах 30–40 К может принимать значения порядка 10^{-9} с и менее [15, 16]. В настоящей работе температура была выше 100 К, поэтому можно ожидать, что времена τ_{1S} парамагнитных ионов в пористых стеклах будут еще короче, чем измеренные в работе А.А. Антипина и др. [15] при более низких температурах. К сожалению, для исследуемых нами систем числовые значения времен τ_{1S} и их зависимость от температуры неизвестны, поэтому мы проведем только качественное обсуждение механизмов релаксации продольной ядерной намагниченности.

Для молекул ДЭГ, находящихся в порах очищенного ПС, скорость спин-решеточной релаксации состоит из двух слагаемых, описываемых соотношениями (1) и (4). В области высокотемпературного минимума T_1 скорость продольной релаксации магнитных ядер определяется диполь-дипольным взаимодействием (1) с соседними ядрами.

При низких температурах, когда $\omega_I \tau_c \gg 1$, а $\tau_{c1} \approx \tau_{1S}$, становится преобладающим вклад (4) от взаимодействия с парамагнитными ионами стекла по сравнению

с вкладом от протон-протонного взаимодействия. Кроме того, при указанных температурах необходимо учитывать механизм спиновой диффузии [12, 17], который приводит к тому, что скорость продольной ядерной релаксации адсорбированных молекул ДЭГ характеризуется одним временем T_1 , и для сравнительно высоких температур получена формула [12]:

$$\frac{1}{T_1^S} = 4\pi NDb, \quad (6)$$

где

$$b = 0.7 \left(\frac{C}{D} \right)^{1/4}, \quad D = \frac{a^2}{12T_2}, \quad C = \frac{2}{5} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \left(\frac{\tau_{1S}}{1 + (\omega_I \tau_{1S})^2} \right),$$

N – концентрация ПМЦ в единице объема, a – расстояние между соседними протонами, T_2 – время поперечной релаксации протонов, D – коэффициент спиновой диффузии.

Таким образом, следует ожидать зависимость времени T_1 от τ_{1S} в виде:

$$\frac{1}{T_1^S} \sim N \left(\frac{\tau_{1S}}{1 + (\omega_I \tau_{1S})^2} \right)^{1/4}.$$

Исходя из этого соотношения и температурной зависимости τ_{1S} (5) можно предположить, что при высоких температурах, когда $\omega_I \tau_{1S} < 1$, измеряемое время T_1 будет уменьшаться с охлаждением, а затем возрастет при реализации неравенства $\omega_I \tau_{1S} > 1$ после прохождения минимального значения. Поскольку в настоящей работе температура не опускалась ниже 99 К, поэтому на рис. 1 наблюдается только высокотемпературная ветвь ожидаемой температурной зависимости времени T_1 адсорбированных молекул ДЭГ ниже $T = 190$ К ($1000/T = 5.29$). Если допустить, что при температуре $T = 99$ К (см. рис. 1) выполняется условие минимума $\omega_I \tau_{1S} = 1$, то из него можно оценить время $\tau_{1S} = 0.83 \cdot 10^{-8}$ с, это значение не противоречит имеющимся литературным данным по временам электронной продольной релаксации [15, 16].

Для теоретической оценки времени T_1 из уравнения (6) возьмем $a = 2.5 \text{ \AA}$, $T_2 = 10^{-5}$ с, $N = 1.29 \cdot 10^{18}$ ион/см³ и при условии $\omega_I \tau_{1S} = 1$ получим значение $T_1 = 8.1$ мс, которое удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $T_1 = 12.3$ мс при $T = 99$ К.

Перейдем теперь к сравнительному обсуждению температурных зависимостей времени T_1 адсорбированных молекул ДЭГ в исходном (неочищенном) и очищенном пористых стеклах. Эти зависимости сильно различаются в области высоких температур (см. рис. 1), а в области низких температур практически совпадают. Содержание ПМЦ, судя по интенсивности спектров ЭПР (см. рис. 2), в исходном и очищенном пористых стеклах различаются приблизительно в 13 раз. Это должно было бы привести к значительному различию температурных зависимостей времени T_1 не только в области высоких температур, но и к сильному уменьшению измеряемых времен T_1 при низких температурах. Попытаемся дать разумное объяснение этому факту. Логично допустить наличие в исходных пористых стеклах двух типов парамагнитных центров, удаляемых и неудаляемых соляной кислотой. Эти ПМЦ имеют различную природу и температурную зависимость времени электронной спин-решеточной релаксации.

Можно предполагать, что удаляемые кислотой парамагнитные центры не были химически связаны с твердой матрицей пористых стекол и находились в виде дисперсных частиц окислов железа и других металлов. Времена электронной

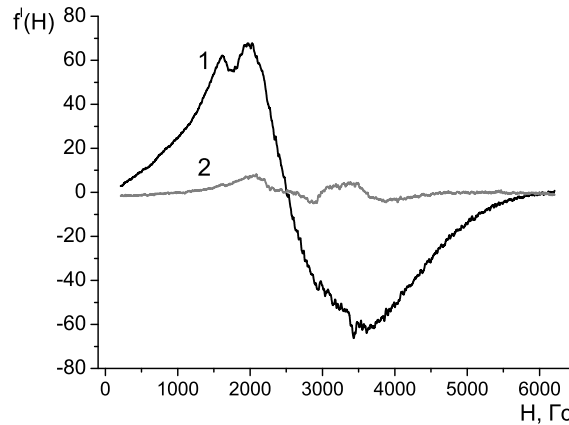


Рис. 2. Спектры ЭПР исходного (1) и очищенного соляной кислотой (2) образцов пористого стекла при комнатной температуре. Напряженность поля $H = 3495$ Гс соответствует $g = 2$

релаксации τ_{1S} этих ПМЦ, по-видимому, не зависят от температуры и намного меньше времени корреляции τ_c молекул ДЭГ, что характерно для обменного механизма парамагнитной релаксации [14] в системах с большой концентрацией ПМЦ. При высоких температурах молекулы ДЭГ диффундируют по всей поверхности поры, и в области независимости T_1 от температуры для ДЭГ в исходном ПС наступает быстрый молекулярный обмен намагниченностью между протонами, находящимися на различных расстояниях от ПМЦ. Скорость релаксации ядерной продольной намагниченности при большом содержании ПМЦ будет определяться диполь-дипольным взаимодействием ядерного (I) и электронного спинов (S). Если допустить, что при содержании ДЭГ 120% от монослойной молекулы при высоких температурах располагаются в виде одного монослоя, то для изотропного распределения парамагнитных центров этот вклад можно оценить по формуле, полученной аналогично приведенной в работе [18]:

$$\frac{1}{T_1^S} = \frac{8}{15} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{1}{\omega_I R^2} \left(\frac{1}{r^{*4}} - \frac{1}{R^4} \right) \left(\frac{\omega_I \tau_{c1}}{1 + (\omega_I \tau_{c1})^2} \right), \quad (7)$$

где r^* – минимальное, а R – максимальное расстояние между протоном и парамагнитным ионом на поверхности стекла. Максимальное расстояние R будет определяться концентрацией ПМЦ N в единице объема. Число N в исходном ПС оценим, используя измеренное методом Гюи значение объемной магнитной восприимчивости $\chi_V = 3.19 \cdot 10^{-6}$ и формулу Кюри:

$$\chi = \frac{N \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1)}{3kT} = C_k N.$$

Подставляя следующие числовые значения: $\gamma_S = 1.78 \cdot 10^7$ рад/с·Гс, $\hbar = 1.054 \cdot 10^{-27}$ эрг·с/рад, $S = 5/2$ (Fe^{+3}), $T = 300$ К, получим, что $C_k = 2.48 \cdot 10^{-26}$ и $N = 1.29 \cdot 10^{20}$ ион/см³. Объем, приходящийся на один ПМЦ, будет равен $1/N \approx 7750 \text{ \AA}^3$, что соответствует среднему расстоянию между ПМЦ $d \approx 20 \text{ \AA}$ и среднему максимальному расстоянию между протонами ДЭГ и ПМЦ $R \approx 10 \text{ \AA}$.

В области высоких температур значение времени T_1 молекул ДЭГ в исходном ПС выходит на плато и принимает значение, равное 7.2 мс. Используя это значение, можно оценить время τ_{c1} по формуле (7). Взяв $r^* = 3 \text{ \AA}$ [18] и $R = 10 \text{ \AA}$,

получим $\tau_{c1} = 0.96 \cdot 10^{-12}$ с/рад, что на три порядка меньше времени корреляции молекулярного движения молекул чистого ДЭГ $\tau_c = 0.77 \cdot 10^{-19}$ при температуре 338 К. Таким образом, в неочищенном стекле время корреляции $\tau_{c1} \approx \tau_{1S}$, а независимость τ_{1S} от температуры приводит к появлению плато на температурной зависимости времени T_1 (см. рис. 1, кривая 3).

При понижении температуры молекулы ДЭГ собираются в кластеры [19] на центрах адсорбции, каковыми являются парамагнитные ионы, ковалентно связанные с решеткой из SiO_2 . Такая кластеризация происходит на поверхности как исходного, так и очищенного ПС, поэтому наблюдаемые температурные зависимости времени T_1 при низких температурах практически совпадают (см. кривые 2 и 3 на рис. 1).

2.2. Ядерная магнитная релаксация воды в бентоните. Примером, когда время корреляции τ_{c1} обусловлено молекулярной подвижностью, является система бентонит–вода. На рис. 3 показаны температурные зависимости времени T_1 и времен поперечной релаксации, полученных методом КПМГ T_2 и из ССИ T_2^* молекул воды в бентоните с влажностью 22 мас. %.

Скорость затухания сигнала свободной индукции воды в бентоните состоит из двух вкладов: необратимого $1/T_2$ и обратимого $1/T_2^*$. Обратимый вклад обусловлен распределением неусредненных локальных магнитных полей от парамагнитных центров. ССИ молекул воды в бентоните в первом приближении описывались суммой гауссовых экспонент. Поэтому на рис. 3 приведены времена поперечной релаксации T_2^* , которые определялись из начального наклона ССИ. Затухание поперечной намагниченности, получаемое методом КПМГ, имеет экспоненциальный характер.

Весьма малые значения измеряемых времен поперечной и продольной релаксаций связаны с взаимодействием протонов с парамагнитными центрами бентонита. При понижении температуры происходит непрерывное уменьшение времен T_1 и T_2 , а при температуре 210 К наблюдается минимальное значение времени T_1 . Такое поведение связано с постепенным уменьшением молекулярной подвижности воды в межслоевом пространстве бентонита. Аналогичные минимумы наблюдались в работах [18, 20] на температурных зависимостях времени спин-решеточной релаксации воды в слоистых минералах.

Из условия минимума $\omega_I \tau_{c1} = 1$ находим время $\tau_{c1} = 0.83 \cdot 10^{-8}$ с, которое в данном случае определяется временем корреляции τ_c молекулярного движения молекул воды в межслоевом пространстве бентонита при условии $\tau_{1S} \gg \tau_c$. Этот вывод согласуется с данными работы [21], в которой приводятся оценочные значения времени продольной электронной релаксации τ_{1S} ионов Fe^{+3} в интервале от 10^{-7} до 10^{-5} с, полученные из экспериментов по насыщению линии ЭПР в образцах вермикулита, содержание воды в которых менялось от одного до двух монослоев. В этой же работе делается вывод о том, что с ростом содержания воды времена τ_{1S} становятся длиннее. Оценим количество молекул воды, необходимое для покрытия одним монослоем. Если взять диаметр молекулы равным 2.76 \AA ($S_m = 6 \text{ \AA}^2$), а удельную поверхность бентонита равной $108.2 \text{ м}^2/\text{г}$, то для заполнения одного монослоя необходимо 54 мг воды на 1 г бентонита, то есть 5.1 мас. %. Таким образом, в образце при влажности 22 мас. % получается приблизительно 4 монослоя.

По минимальному значению $T_1 = 80$ мкс из соотношения, полученного в работе [18] для случая изотропного распределения ПМЦ в интервале r от r^* до ∞ :

$$\frac{1}{T_1^S} = \frac{8\pi}{15} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{N}{\omega_I r^{*3}} \left(\frac{\omega_I \tau_{c1}}{1 + (\omega_I \tau_{c1})^2} \right)$$

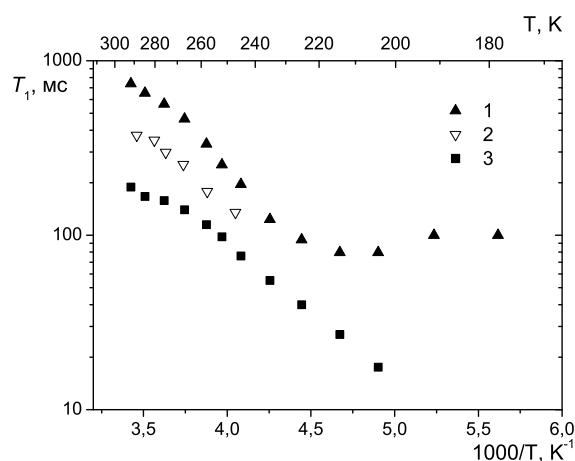


Рис. 3. Температурные зависимости времени T_1 (1) и времен T_2 , полученных методом КПМГ (2) и из ССИ (3) молекул воды в бентоните с влажностью 22 мас. %

можно вычислить концентрацию ПМЦ $N = 2.2 \cdot 10^{19}$ ион/см³. При расчете минимальное расстояние r^* между протоном и парамагнитным ионом взято равным 3 Å. Внутримолекулярным вкладом в спин-решеточную релаксацию от диполь-дипольного взаимодействия протонов воды при этом можно пренебречь. Найденная концентрация близка к значению 10^{19} ион/см³, приведенному в работе [18] для вермикулита.

3. Выводы

В исходных пористых стеклах типа Vycor существует два типа парамагнитных примесей с различающимися механизмами электронной релаксации. В результате выдержки пористого стекла в соляной кислоте остаются ПМЦ только одного типа – парамагнитные ионы, ковалентно связанные со стеклом.

В области низких температур время спин-решеточной релаксации ДЭГ определяется временем корреляции электронного спина как для исходных, так и для очищенных образцов пористого стекла.

Ядерная магнитная релаксация воды в бентоните определяется парамагнитными примесями и временем корреляции молекулярных движений воды.

Оценены времена электронной релаксации двух типов парамагнитных примесей в пористых стеклах и концентрация ПМЦ в бентоните по измеренным временам протонной спин-решеточной релаксации в минимуме температурной зависимости T_1 .

Авторы выражают благодарность А.А. Родионову за помощь в проведении экспериментов по снятию спектров ЭПР пористых стекол.

Работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Summary

G. G. Pimenov, B. I. Gizatullin. Nuclear Magnetic Relaxation of Adsorbed Liquids in Porous Media Containing Paramagnetic Impurity.

Pulse NMR was used to measure nuclear magnetic relaxation times of diethylene glycol molecules in porous Vycor glasses with a diameter of pores of 11 nm in the temperature

interval of 99–342 K and of water molecules in bentonite (Dash-Salakhly deposits, Azerbaijan) at temperatures of 178–293 K. The concentration of diethylene glycol in porous glasses was close to the monolayer content of 11.1 wt %, and the water content in bentonite was kept at 22 wt %. In the range of low temperatures, spin-lattice relaxation time T_1 of diethylene glycol is determined by the relaxation times of an electron spin of impurity ions and the spin diffusion mechanism both in original and HCl-washed porous glasses. This work discusses nature of the strong difference in temperature dependences of relaxation times T_1 of diethylene glycol molecules in original and HCl-washed porous glasses. Spin-lattice relaxation of the water molecules depends on the paramagnetic ions concentration and the correlation time of the water molecular motions.

Key words: NMR, relaxation time, porous glasses, bentonites, monolayer, correlation time.

Литература

1. *Resing H.A.* Nuclear Magnetic Resonance Relaxation of Molecules Adsorbed on Surfaces // *Adv. Mol. Relax. Process.* – 1967–1968. – V. 1. – P. 109–154.
2. *Pfeifer H.* Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation of Molecules Adsorbed on Solids // *NMR: Basic Principles and Progress.* – 1972. – V. 7. – P. 53–153.
3. *Кожин А.А., Изместьев А.А.* О влиянии адсорбированного вещества на форму линии магнитного резонанса // *Журн. физ. химии.* – 1965. – Т. 39, № 3. – С. 577.
4. *Beckert D.* Theorie der intermolekularen kernmagnetischen Relaxation adsorbierter Molekule // *Ann. der Physik.* – 1967. – V. 475, No 5–6. – P. 220–229.
5. *Korb J.-P., Jonas J.* Confinement effects on dipolar relaxation by translational dynamics of liquids in porous silica glasses // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98, No 3. – P. 2411–2422.
6. *Sitnitsky A.E., Pimenov G.G., Anisimov A.V.* Spin-lattice NMR Relaxation by Anomalous Translational Diffusion // *J. Magn. Reson.* – 2005 – V. 172. – P. 48–55.
7. *Woessner D.E.* Spin Relaxation Processes in a Two-Proton System Undergoing Anisotropic Reorientation // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 36, No 1. – P. 1–4.
8. *Boddenberg B.* NMR-Relaxationsverhalten von adsorbiertem Benzol an einer methylierten Silika-Oberfläche. I. Transversale Relaxationszeiten und Signalintensitäten. Gefriererscheinungen in Kapillarflussigkeiten // *Ber. Bunsen. Gesel. Chem.* – 1974. – V. 78, No 4. – P. 354–361.
9. *Селвуд П.* Магнетохимия. – М.: Изд-во иностр. лит., 1949. – 285 с.
10. *Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Стеклование полимеров. – Л.: Химия, 1987. – 190 с.
11. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. – Новосибирск: Наука, 1982. – 259 с.
12. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 551 с.
13. *Bloembergen N., Morgan L.O.* Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solution // *J. Chem. Phys.* – 1961. – V. 34, No 3. – P. 842–850.
14. *Альтшуллер С.А., Козырев Б.И.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
15. *Антипин А.А., Катмышев А.Н., Куржин И.Н.* Спин-решеточная релаксация ионов группы редких земель в монокристаллах структуры шеелита и флюорита // *Парамагнитный резонанс: Сб. ст.* – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1971. – Вып. 7. – С. 3–97.
16. *Fielding A.J., Fox S., Millhauser G.L., Chattopadhyay M., Kroneck P.M.H., Fritz G., Eaton G.R., Eaton S.S.* Electron spin relaxation of copper(II) complexes in glassy solution between 10 and 120 K // *J. Magn. Reson.* – 2006. – V. 179, No 1. – P. 92–104.

17. *Хуцшвили Г.Р.* Спиновая диффузия // Усп. физ. наук. – 1965. – Т. 87, № 2. – С. 211–254.
18. *Hougardy J., Stone W.E.E., Fripiat J.J.* NMR study of adsorbed water. I. Molecular orientation and protonic motions in the two-layer hydrate of a Na vermiculite // J. Chem. Phys. – 1976. – V. 64, No 9. – P. 3840–3851.
19. *Гизатуллин Б.И., Пименов Г.Г.* Ядерная магнитная релаксация и фазовые переходы диэтиленгликоля в пористых стеклах типа Vycor // Коллоид. журн. – 2010. – Т. 72, № 5. – С. 613–619.
20. *Delville A., Letellier M.* Structure and Dynamics of Simple Liquids in Heterogeneous Condition: An NMR Study of the Clay-Water Interface // Langmuir. – 1995. – V. 11, No 4. – P. 1361–1367.
21. *Olivier D., Lauginie P., Fripiat J.J.* Relationship between the longitudinal relaxation rates of water protons and of well defined paramagnetic centers at low temperature in hydrated vermiculite // Chern. Phys. Lett. – 1976. – V. 40, No 1. – P. 131–133.

Поступила в редакцию
19.01.11

Пименов Геннадий Георгиевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики молекулярных систем Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *gpimenov200@mail.ru*

Гизатуллин Булат Ильдарович – инженер кафедры физики молекулярных систем Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *bulat_giz@mail.ru*