

ОСОБЕННОСТИ ЯМР В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

*Д. А. Александров^а, А. А. Воронов^а, А. В. Максимычев^а,
Л. И. Меньшиков^{а, б, 1}, П. Л. Меньшиков^{а, б}, А. М. Перепухов^а*

^а Московский физико-технический институт

(Национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

^б Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва

Поставлены простые опыты по ЯМР в модельных водонаполненных пористых средах, и теоретически объяснены их результаты. Выяснен точный физический смысл приповерхностного слоя, понятие о котором из качественных соображений вводится при обработке данных ЯМР для пористых материалов. Показано, что его толщина на несколько порядков превышает предполагаемую в литературе. Этот результат позволяет получать информацию о процессах на поверхности раздела жидкость – твердое тело.

The simple NMR experiments are carried out in the model water-filled porous media and their results are theoretically explained. The exact physical meaning of the near-surface layer is clarified, the concept of which is introduced for qualitative approval when processing NMR data for porous materials. It is shown that its thickness is several orders of magnitude higher than expected in the literature. This result allows one to obtain information about the processes at the liquid–solid interface.

PACS: 76.60.-k; 61.43.Gt

ВВЕДЕНИЕ

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) активно применяются для изучения геометрии пористых сред с диаметрами пор 0,01–100 мкм, а также характера движения молекул поровой жидкости [1–13]. Неоднородности магнитного поля в порах, а также ограничение стенками пор движения молекул жидкости значительно влияют на продольные (T_1) и поперечные (T_2) времена релаксации намагниченности ядер жидкости. Это обстоятельство делает измерения T_1 и T_2 удобным методом для изучения структуры порового пространства, что имеет важное значение в практических приложениях, например, в нефтедобыче.

Для конкретности далее будем говорить о поперечной релаксации, а вместо T_2 иногда будем использовать обозначение $\Lambda_2 = 1/T_2$. (Для удобства чтения статьи в прил. А приведен список основных обозначений.)

¹E-mail: mleonid1954@mail.ru

Одна из основных формул, по которой производят обработку данных ЯМР-измерений для скорости поперечной релаксации в поровых жидкостях, имеет вид

$$\Lambda_2 = \Lambda_B + \Lambda_S. \quad (1)$$

Здесь Λ_B — скорость релаксации в объемной фазе; $\Lambda_S = \rho/H$, ρ — коэффициент релаксации; H — характерный размер пор, под которым принято понимать величину

$$H = V/S,$$

где S — площадь поверхности пор, V — их объем.

Зависимость (1) от H хорошо согласуется с наблюдениями. При ее обосновании считается, что у поверхности пор имеется слой толщиной λ , далее называемый λ -слоем, в котором скорость релаксации Λ_S^0 отличается от Λ_B . Этот слой занимает долю объема пор, равную $S\lambda/V = \lambda/H$, поэтому в так называемом режиме быстрой диффузии, когда в течение времени релаксации спинов молекулы много раз успевают преодолеть расстояние порядка размера пор H , наблюдаемая скорость релаксации составляет

$$\Lambda_2 = \Lambda_B + \Lambda_S^0 \frac{\lambda}{H}. \quad (2)$$

Таким образом,

$$\rho = \Lambda_S^0 \lambda. \quad (3)$$

Принято считать, что толщина λ -слоя составляет несколько молекулярных размеров (см., например, [3]):

$$\lambda \sim 1 \text{ нм}. \quad (4)$$

Отметим, однако, что из опытов находится коэффициент релаксации (3), т. е. произведение величин Λ_S^0 и λ . По отдельности же, измеряя ρ , их найти невозможно. Поэтому величину (4) следует считать недоказанным предположением. В данной работе формула (1) будет строго выведена из микроскопических соображений. Будет показано, что в действительности эффективная величина λ , которую далее будем обозначать как h , больше оценки (4) на несколько порядков. Установление физического смысла h и ее величины может позволить из измерений ρ находить важные микроскопические характеристики взаимодействия молекул жидкости с поверхностью пор.

Ввиду методической важности формулы (1) для исследования пористых сред методами ЯМР нами были проведены описанные в следующем разделе простые опыты по исследованию природы последнего слагаемого в (1). Из них следует, что в основе зависимости (1) лежит предложенный в [14] механизм поверхностной диффузии, опосредствованной объемом («the bulk mediated surface diffusion mechanism — BMSD»). Полученные результаты являются первым прямым доказательством предсказанного в [14] эффекта супердиффузии, нефиковской диффузии молекул вблизи поверхностей, на которые они адсорбируются. Теоретический анализ этих результатов дан в разд. 2 и прил. Б и В. Вследствие сложной геометрии пористой среды и многочисленности эффектов, которые определяют процесс поперечной релаксации намагниченности протонов поровой воды, для расчета скорости релаксации спинов протонов невозможно применить строгие подходы, например, метод Редфильда [15, 16].

Вместо этого рассмотрен ряд упрощенных, допускающих аналитическое решение моделей, что позволило установить природу формулы (1), которая оказалась довольно неожиданной.

1. ПОСТАНОВКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Указания на нефиковскую диффузию были получены нами в опытах [17] по исследованию процессов поперечной релаксации протонной намагниченности в модельной пористой среде, состоящей из залитых водой стеклянных шариков диаметром $d = (57 \pm 18)$ мкм (рис. 1). В такой среде согласно [18]

$$H = \frac{\sqrt{2} - \pi/3}{\pi} d \sim 6 \text{ мкм.} \quad (5)$$

В данной работе результаты этих опытов были переосмыслены, что привело к неожиданным выводам.

Исследования проводились на ЯМР-релаксометре Bruker Minispec при комнатной температуре. Напряженность постоянного магнитного поля составляла $B_0 = 0,47$ Тл, что соответствует резонансной частоте для ядер водорода $\omega_0 = \gamma_P B_0 \approx 20$ МГц, где $\gamma_P \approx 2,68 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ — гиромагнитное отношение для протона. Измерения проводились с использованием последовательности импульсов КПМГ [19–21] с периодом 2τ между π -импульсами как с использованием дополнительного постоянного градиента магнитного поля $G_{\text{ext}} = 2$ Гс/см, так и без него (значения большого постоянного магнитного поля B_0 удобно обозначать в единицах Тл, а малые значения градиентов магнитного поля в Гс/см).

Известно [16,22], что амплитуда эхосигналов, измеряемая методом КПМГ, спадает во времени по закону

$$U_n = U_0 \exp[-\Lambda_2(\tau) t_n], \quad (6)$$

где $n = 1, 2, \dots$ — номер эха; $t_n = 2\tau n$, $\Lambda_2(\tau) \equiv 1/T_2(\tau)$ — скорость поперечной релаксации. По этой причине данные опытов аппроксимировались одноэкспоненциальным спадом $M(t) = M_0 \exp(-t/T_2)$ с использованием программного обеспечения релаксометра. Относительная погрешность аппроксимации для времени поперечной релаксации не превышала 3%. Каждое значение T_2 было получено с использованием одиночных КПМГ — последовательностей импульсов. Время между соседними последовательностями составляло несколько минут и намного превышало время релаксации сигналов спинового эха. По этой причине отдельные КПМГ-последовательности можно считать независимыми. Значение времени T_1 для свободной воды составило около 3 с, а для воды в стеклянных шариках — около 0,2 с.

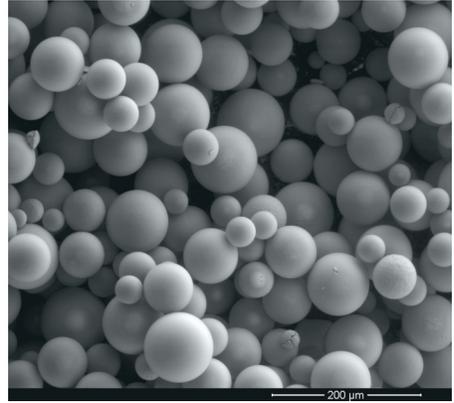


Рис. 1. Микрофотография стеклянных шариков

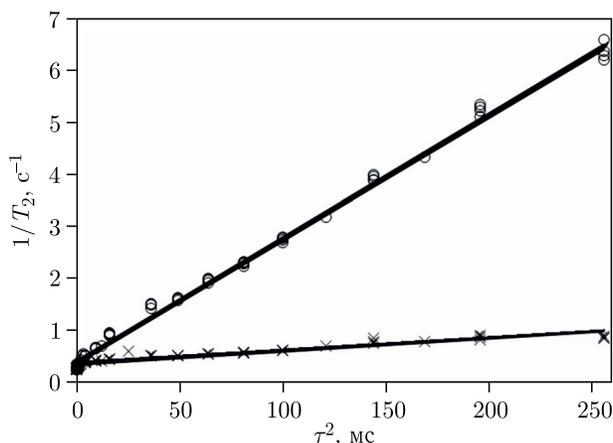


Рис. 2. Измеренная скорость поперечной релаксации для спинов протонов в свободной (объемной) воде в зависимости от величины τ^2 для последовательности импульсов КПМГ при наложенном на образец постоянном градиенте магнитного поля $G_{ext} = 2$ Гс/см (кружки) и без него (крестики). Отклонение зависимости скорости поперечной релаксации от горизонтальной прямой при $G_{ext} = 0$ связано с наличием неоднородности постоянного магнитного поля B_0 релаксометра. Величина градиента B_0 составляла порядка 0,5 Гс/см

Наблюдавшуюся нами зависимость скорости Λ_2 от τ можно записать в виде

$$\Lambda_2 = \Lambda_{20} + \Lambda_{2D}(\tau).$$

Здесь Λ_{20} — скорость релаксации спинов в однородном магнитном поле, т. е. при $G = 0$, $\Lambda_{2D}(\tau)$ — дополнительное слагаемое, которое появляется при наличии диффузии и градиента модуля магнитного поля. В отсутствие диффузии $\Lambda_{2D}(\tau) = 0$, как это имеет место в твердотельных образцах. В образце объемной воды [19, 21]

$$\Lambda_{2D} = \frac{1}{3}D(\gamma_P G \tau)^2, \quad (7)$$

где D — коэффициент самодиффузии молекул. Этот результат подтверждается нашими контрольными измерениями для образца с водой без стеклянных шариков (рис. 2). При заполнении его водой и стеклянными шариками вместо квадратичной была обнаружена линейная зависимость от τ (рис. 3).

Неоднородность поля в образце создавалась как искусственным образом ($G_{ext} = 2$ Гс/см), так и самими стеклянными шариками (G_{int}). Здесь

$$G_{int} \sim 2\pi B_0 |\Delta\chi|/d \sim 2 \text{ Гс/см}$$

— модуль характерного градиента случайного внутреннего магнитного поля, возникающего в порах вследствие различия между магнитными восприимчивостями стекла и воды $\Delta\chi = 4 \cdot 10^{-7}$ [23, 24]. Таким образом, в нашем случае выполнялось соотношение

$$G_{int} \sim G_{ext}. \quad (8)$$

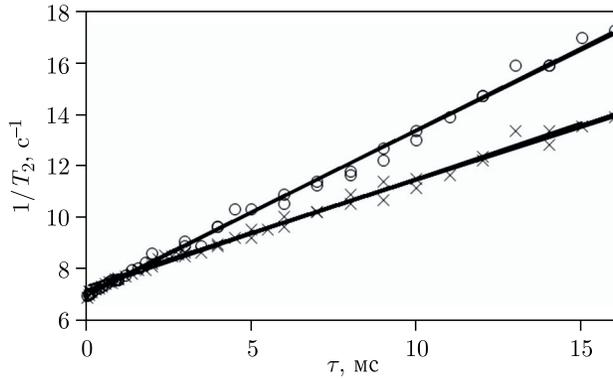


Рис. 3. Измеренная скорость поперечной релаксации для спинов протонов в воде, заполняющей пространство между стеклянными шариками диаметром $d = 57$ мкм, в зависимости от величины τ для последовательности импульсов КПИМГ при наложенном на образец постоянном градиенте магнитного поля $G_{ext} = 2$ Гс/см (кружки) и без него (крестики)

Вследствие случайности вектора G_{int} суммарный градиент модуля магнитного поля в среднем равен

$$G \approx \sqrt{G_{ext}^2 + G_{int}^2} \sim 3 \text{ Гс/см}, \quad (9)$$

поэтому

$$\frac{G}{G_{int}} \sim 1,4. \quad (10)$$

Диаметр шариков $d = (57 \pm 18)$ мкм был подобран нами эмпирически из тех соображений, чтобы можно было пренебречь первым членом в (1), т. е. релаксацией в объеме пор, что существенно облегчает анализ измерений. Из сравнения рис.2 и 3 видно, что при таком диаметре шариков величина Λ_{20} в пористой среде почти на два порядка превышает таковую в свободной воде. В последнем случае поперечная релаксация обусловлена взаимодействием магнитных моментов μ_p протонов друг с другом. При наличии шариков протоны деполяризуются при взаимодействии с магнитными моментами поверхностных парамагнитных центров (ППЦ) [3,25–27], величины которых превышают μ_p на три порядка.

При типичных для наших опытов значениях $\tau \sim 5$ мс величина Λ_{2D} также превышает таковую в свободной воде примерно в 5 раз. Физическая причина этого состоит в том, что скорость (7) пропорциональна квадрату градиента магнитного поля, в то время, как будет показано ниже, скорость Λ_{2D}^0 на поверхности пропорциональна градиенту в первой степени. Кроме того, из-за извилистости пор эффективный коэффициент самодиффузии молекул в объеме пор в нашем случае примерно в два раза ниже (см. работы [28–30]), чем в свободной воде, которой соответствует рис.2. По этой причине скорость релаксации в объеме пор в нашем случае в два раза ниже рассчитанной по формуле (7). Следовательно, при наличии шариков результирующий вклад объема в наблюдаемую скорость поперечной релаксации Λ_{2D} на порядок ниже, чем поверхностный. Удачное сочетание малости градиента и подходящего выбора диаметра шариков, а также параметра τ приводит в нашем случае к указанному соотношению вкладов объема и поверхности.

Учитывая сказанное, будем далее полностью пренебрегать релаксацией спинов в объеме пор и полагать, что $\Lambda_2 \approx \Lambda_S$. Количественное условие такой возможности установлено в п. 2.5.

В базовой формуле (2) поверхностный слой вводится из качественных соображений: нам не известны работы, в которых выяснен его строгий физический смысл и вычислена его толщина λ . В нашем случае именно этот поверхностный слой, который далее будем называть h -слоем, является главным «поставщиком» в объем пор деполаризованных протонов. В следующем разделе показано, что, в согласии с (1) и (2), выражение для скорости релаксации спинов на поверхности пор принимает вид

$$\Lambda_S = \frac{h}{H} \Lambda_S^0 = \Lambda_{20} + \Lambda_{2D}. \quad (11)$$

Здесь

$$\Lambda_{20} = \frac{\Lambda_{20}^0}{\mu} \approx \frac{h}{H} \Lambda_{20}^0, \quad (12)$$

$$\Lambda_{2D} = \frac{\Lambda_D^0}{\mu} \approx \frac{h}{H} \Lambda_{2D}^0, \quad (13)$$

$$\mu = 1 + \frac{H}{h} \approx \frac{H}{h} \gg 1. \quad (14)$$

Анализ двух вкладов Λ_{20} и Λ_{2D} в Λ_S позволяет установить два неизвестных параметра Λ_S^0 и h , входящих в эти формулы (см. разд. 3).

Смысл формулы (2) состоит в том, что молекулы жидкости, заполняющей поры, подразделяются на два класса: объемные и приповерхностные. При этом молекулы, относящиеся к определенному классу, например, к λ -слою, равноправны между собой в том смысле, что их протоны релаксируют с одинаковой скоростью. В разд. 2 показано, что в действительности равноправными между собой являются молекулы из h -слоя, толщина которого на несколько порядков величины превосходит таковую для λ -слоя.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Способ описания поведения спинов протонов, принятый в данной статье. Строго говоря, при расчете поведения спинов требуется рассматривать смешанные состояния и решать уравнение Лиувилля для спиновой матрицы плотности. Применительно к ЯМР принято говорить о поведении вектора ядерной намагниченности, который выражается через эту матрицу. При таком общем подходе, да еще и при учете сложной геометрии пор и адсорбции молекул на их стенки, решить поставленную задачу нам не удалось. Не поможет в данном случае и метод Редфилда [15, 16]. Перейти на феноменологический уровень и решать уравнение Блоха для вектора макроскопической намагниченности также нельзя, поскольку в это уравнение входят времена релаксации, рассчитать одно из которых, а именно T_2 , как раз и является нашей целью. Чтобы не отвлекаться на не относящиеся к делу детали, будем считать, что температура спиновой подсистемы равна абсолютному нулю, поэтому спиновые состояния являются чистыми, а спины всех протонов при $t < 0$ направлены вдоль магнитного поля. Говоря о направленности квантовомеханического спина,

напомним, что для частицы со спином $1/2$, каковой и является протон, в чистом состоянии всегда существует единичный вектор в пространстве, проекция спина на направление которого с достоверностью равна $1/2$ (см., например, [31] или задачу 5.3 в [32]). При включении магнитного поля этот вектор прецессирует как классический магнитный момент. По этой причине далее будем считать, что у каждого протона в чистом состоянии имеется определенное направление спина. Под деполяризацией спина протона будем понимать его переход из чистого состояния в неполяризованное смешанное с матрицей плотности $\rho_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}/2$.

2.2. Наводящее соображение. Как выражения (1), (2), так и рассуждения, на основе которых оно было получено во введении, выглядят очевидными только на первый взгляд. Чтобы это увидеть, рассмотрим слой жидкости толщиной L , заключенный между двумя параллельными поверхностями 1 и 2 (для такой поры $H = L/2$). Проследим за движением пробной молекулы, которая при $t = 0$ адсорбирована на поверхности 1. На первый взгляд кажется очевидным, что после десорбции молекулы в результате диффузии по объему жидкости через характерное время

$$t_D \sim H^2/D \tag{15}$$

окажутся на поверхности 2, где D — коэффициент самодиффузии молекул воды. На основании этого «очевидного» предположения оценим вклад Λ_S в скорость поперечной релаксации спинов, обусловленный наличием поверхностей. Вероятность деполяризации (переворота) спина протона за время t составляет $W_d \sim p_d t/t_D$, где p_d — вероятность переворота спина при отдельном акте адсорбции. Из условия $W_d \sim 1$ получаем оценку $\Lambda_S \sim p_d/t_D = p_d D/H^2$. Отметим, однако, что полученный результат противоречит проверенному многочисленными опытами соотношению (1), в котором скорость Λ_S обратно пропорциональна H , но не квадрату этой величины (впрочем, и такие случаи встречаются на практике, когда диффузия в объеме происходит медленно по сравнению с релаксацией спинов на поверхности [3]).

Теперь приведем рассуждение, наводящее на правильную мысль о природе формулы (1). Для этого напомним основное положение о характере диффузии молекул в жидкости [33] (см. также гл. 2 в [34]). В течение времени $t_V = t_0 \exp(U/k_B T)$ они колеблются с периодом $t_0 \sim 10^{-12}$ с вблизи кратковременных положений равновесия, после чего, преодолевая потенциальный барьер U , переходят в другое ближайшее положение. Это позволяет записать коэффициент самодиффузии в виде

$$D = \frac{b^2}{6t_V}, \tag{16}$$

где

$$b \sim 10^{-8} \text{ см} \tag{17}$$

— характерный размер скачкообразного изменения пространственного положения молекулы в жидкости.

В соответствии с этой картиной сразу после акта десорбции молекула оказывается в приповерхностном слое жидкости толщиной $\sim b$ (далее будем его называть b -слоем). Дальнейшее поведение этих молекул несложно установить, решая уравнение диффузии с условиями их полного поглощения ($n|_{1,2} = 0$) при достижении ими поверхностей: двигаясь, как броуновские частицы, молекулы достигают поверхностей

1 и 2 с вероятностями $W_1 = (L - b)/L \approx 1$ и $W_2 = b/L \ll 1$ соответственно. Отсюда заключаем, что каждая молекула совершает $N_j \sim 1/W_2 \sim H/b \gg 1$ последовательных актов «адсорбция/десорбция» на поверхности 1 и только после этого достигает поверхности 2. Далее она снова совершает эти многократные переходы у поверхности 2, после чего возвращается к поверхности 1 и так далее. Этот нетривиальный эффект приводит к правильной зависимости Λ_S от H : $\Lambda_S \sim N_j (p_d D/H^2) = p_d D/(bH)$. Именно эти многократные прыжки «адсорбция/десорбция» приводят к эффекту аномальной диффузии молекул в пористых материалах, о котором речь пойдет ниже.

Выше предполагалось, что по достижении поверхности молекула адсорбируется на ней с вероятностью $p_A = 1$. В случае $p_A < 1$ получаем

$$W_2 = \frac{b}{Hp_A}, \quad N_j \sim \frac{Hp_A}{b}, \quad \Lambda_S = \frac{p_d p_A D}{bH}.$$

В действительности приведенное здесь качественное рассуждение также оказывается неполным. Правильная точка зрения поясняется далее.

2.3. Качественный анализ механизма поверхностной диффузии, перемежаемой переходами в объем, на примере молекулы, стартующей с поверхности поры. В [35–41] изучалось влияние ограниченности пространства пор на релаксацию спинов в присутствии градиента магнитного поля. Было показано, что эта ограниченность уменьшает скорость Λ_{2D} , наблюдаемую методом КПМГ. Как следует из сравнения рис. 2 и 3, мы наблюдали противоположный эффект. Причина ясна: в [35–41] не учитывалась адсорбция молекул поверхностями пор, которая играет главную роль в нашем случае.

Детальное описание процесса диффузии в пористых средах при наличии адсорбции молекул на поверхностях пор может быть получено в рамках предложенного механизма BMMSD [14]. Для более ясного понимания, прежде чем приступить к количественному рассмотрению, обсудим этот механизм сначала на качественном уровне. (Читателю, не интересующемуся деталями такого обсуждения, предлагается перейти сразу к следующему п. 2.4.)

Пусть при $t = 0$ в определенную точку на поверхности 1 помещены N_0 пробных молекул воды (в этом мысленном опыте пренебрегаем взаимодействием пробных молекул друг с другом). В момент t эти молекулы образуют приблизительно полусферическое облако радиусом $\sim l(t)$ с центром, расположенным в указанной точке (ясно, что $l(t)$ является также характерной величиной смещения молекул вдоль поверхности). При этом N_B молекул находятся в объеме, а оставшиеся пробные молекулы в количестве $N_S = N_0 - N_B$ адсорбированы на поверхности с характерной поверхностной плотностью n_S . Для большинства как природных, так и применяемых на практике пористых материалов выполняется соотношение $\tau_d \ll t_D$, где τ_d — характерное время десорбции, т. е. длительность пребывания молекул в адсорбированном состоянии на поверхности, а t_D определено в (15). Это соотношение означает, что в b -слое за время $\sim \tau_d$ устанавливается квазистационарное равновесие облака рассматриваемых пробных молекул, которое поддерживается потоком покидающих поверхность молекул с характерной плотностью

$$j_- = \frac{n_S}{\tau_d}. \quad (18)$$

Как указывалось в п. 2.2, молекулы, оказавшиеся в b -слое, с вероятностью, близкой к единице, возвращаются к поверхности и вновь адсорбируются на ней. Малая их часть, $\sim W_2 \sim b/(lp_A)$, необратимо уходит в объем, поэтому растущее полусферическое облако подпитывается результирующим потоком пробных молекул с поверхности с плотностью

$$j_B \sim j_{-W_2} \sim \frac{n_S}{\tau_d} \frac{b}{lp_A}. \quad (19)$$

При

$$t \gg \tau_d \quad (20)$$

это приводит к постепенному уменьшению плотности частиц на поверхности приблизительно по закону

$$\frac{dn_S}{dt} \sim -j_B \sim -n_S \frac{b}{l(t)p_A\tau_d}. \quad (21)$$

С другой стороны, поток (19) есть не что иное, как диффузионный поток в объеме, по порядку величины равный Dn_B/l . Здесь n_B — объемная плотность пробных молекул в приповерхностном слое, по порядку величины равная их плотности в облаке. Отсюда и из (19) получаем оценку для объемной плотности:

$$\frac{n_B}{n_S} \sim \frac{b}{Dp_A\tau_d} = \frac{1}{h}, \quad (22)$$

где

$$h = \frac{p_AD\tau_d}{b} \quad (23)$$

— характерный размер, который, как будет показано ниже, играет ключевую роль в описании диффузии в порах. Из (22) следует оценка для отношения чисел молекул, находящихся в момент времени t в объеме и на поверхности:

$$\frac{N_B}{N_S} \sim \frac{n_B l^3}{n_S l^2} \sim \frac{l(t)}{h}. \quad (24)$$

Отсюда заключаем, что по истечении времени t_h , определяемого условием $l(t_h) = h$, примерно половина молекул оказывается в объеме: $N_B \sim N_S$. Параметр t_h , следуя [14], будем называть временем удержания молекул поверхностью (the “retention time”).

При условии (20) очень быстрый микроскопический процесс десорбции, характеризующийся временем τ_d , не должен влиять на общий характер роста облака во времени. Другими словами, при условии (20) отсутствуют характерные масштабы времени и длины, поэтому осуществляется автомодельный режим, при котором n_S может убывать только по степенному закону:

$$n_S \propto \frac{1}{t^\beta}.$$

Подставив это соотношение в (21), заключаем, что при условии

$$\tau_d \ll t \ll t_h \quad (25)$$

справедлив линейный по времени режим распространения пробных молекул вдоль поверхности, называемый баллистической диффузией:

$$l(t) \sim ct. \quad (26)$$

Здесь $c \sim b/(p_A \tau_d)$.

В случае (25) $l(t) \ll h$, $N_B \ll N_S$, поэтому $N_S(t) \sim \pi l^2 n_S \approx \text{const} \approx N_0$, откуда следует, что $\beta = 2$.

Собирая полученные соотношения, находим

$$t_h \sim \frac{h}{c} \sim \frac{D}{c^2}.$$

Из приведенных рассуждений, справедливых при выполнении условия (20), следует вывод, что супердиффузионный режим (26) осуществляется только в интервале времени (25), который существует в так называемом случае «предельно сильной адсорбции» (the “strong-adsorption limit”), а именно в пористых материалах, для которых выполняется условие

$$\tau_d \ll t_h. \quad (27)$$

При выполнении условия (27) характерное число актов адсорбции, совершаемое каждой пробной молекулой за период $0 < t \lesssim t_h$, велико, $\sim t_h/\tau_d \gg 1$, поэтому их движение может быть описано статистическими методами, в частности, с использованием уравнения диффузии, что и было сделано в пионерской работе [14]. В ней предполагалось, что при $t = 0$ молекула адсорбирована на поверхности. Сразу после десорбции молекула может быть в дальнейшем обнаружена как в объеме, так и на поверхности. Постепенно она в среднем удаляется от поверхности, т. е. со все большей вероятностью обнаруживается в объеме. Причина состоит в том, что поверхность занимает в трехмерном пространстве нулевой объем, или, как изъяснили бы математики, представляет собой множество меры ноль. Вследствие этого молекуле требуется все большее время, чтобы вернуться на поверхность. Это позволяет на качественном уровне понять основной вывод [14]: при $t \ll t_h$ среднее значение квадрата очередного двумерного вектора смещения $\delta \rho$ молекулы вдоль поверхности, соединяющего место старта с поверхности и последующей посадки, равно бесконечности:

$$\langle (\delta \rho)^2 \rangle = \infty. \quad (28)$$

Таким образом, движение вдоль поверхности представляет собой характерное для аномальной диффузии блуждание Леви (Levy walks) [42].

Приведем еще одно полезное соображение. Из (24) следует, что в пределе «сильной адсорбции» (27) при $t \ll t_h$ основную часть времени молекула находится в адсорбированном состоянии и поэтому неподвижна. Она перемещается только в течение малой доли времени, $\sim t/t_h$, когда находится в объеме. В свободном пространстве за время t квадрат смещения составляет $\rho^2(t) \sim Dt$. При наличии поверхности $\rho^2(t) \sim Dt(t/t_h) = c^2 t^2$, чем еще раз и с другой точки зрения подтверждается вывод (26) о баллистическом режиме диффузии молекул в приповерхностном слое.

Предыдущие рассуждения относятся к периоду времени $t \lesssim t_h$ от первоначально-го старта молекулы с поверхности. При $t \gg t_h$ практически все молекулы находятся

в объеме, и, следовательно, осуществляется обычный закон Фика, $L(t) \sim \sqrt{Dt}$. Таким образом, в случае, когда молекула стартует с поверхности, супердиффузия осуществляется только в начальный период $t \lesssim t_h$ слежения за молекулой. Во избежание недоразумений отметим, что термин «супердиффузия» не означает, что молекулы движутся быстрее, чем при обычной диффузии, которой соответствует кривая 1 на рис. 4. Реальное смещение молекулы, при $t = 0$ находящейся на поверхности, изображено на рисунке жирной кривой. При $t \lesssim t_h$, как видно из рисунка, $L_2(t) < L_1(t)$, поэтому поры замедляют диффузию. Это и понятно, поскольку часть времени молекулы покоятся на поверхности.

Приведенное выше обсуждение относится к материалам с большими порами, $H \gg h$. В случае малых пор, $H \ll h$, облако пробных молекул достигает противоположной стенки за время $t \sim t_H = H/c = H\tau_d/b = t_h H/h \ll t_h$. Супердиффузия осуществляется в течение значительно более короткого интервала времени $0 < t \lesssim t_H$ после начала слежения за молекулами, чем в материалах с большими порами. При $t \gtrsim t_H$ справедлив закон Фика, которому соответствуют величины элементарного пространственного перемещения и его длительности $\sim H$ и $\sim t_H$ соответственно. По этой причине эффективный коэффициент диффузии существенно меньше, чем в объемной воде:

$$D_{\text{eff}} \sim \frac{H^2}{t_H} \sim D \frac{H}{h} \ll D.$$

В заключение данного рассмотрения поясним более четко природу результирующего потока молекул в объем (19). Он возникает из-за того, что поток j_- молекул с поверхности в приповерхностный b -слой немного, на долю $\sim b/h \sim 10^{-3}$, превышает пропорциональный n_B обратный поток молекул

$$j_+ = \varphi_0 n_B, \tag{29}$$

поставляемых b -слоем на поверхность: $j_B = j_- - j_+$. В этой связи напомним, что речь идет о нестационарном процессе, в котором при $t = 0$ в точку на поверхности были помещены N_0 молекул. Далее они постепенно уходят с поверхности в объем, поэтому поток молекул от поверхности в объем немного превышает таковой в обратном направлении.

Для оценки параметра φ_0 получим соотношение (22) другим способом. Как говорилось ранее, в b -слое имеется квазистационарное равновесие облака пробных мо-

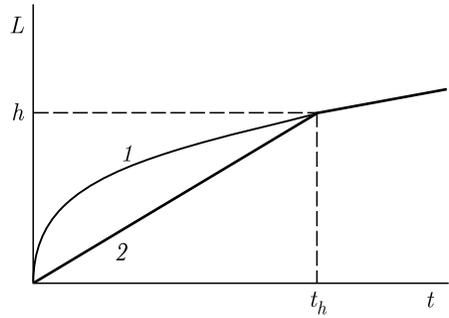


Рис. 4. Качественная зависимость от времени пространственного смещения молекулы в объемной жидкости (кривая 1) и в заполненном жидкостью пористом материале (кривая 2). В момент $t = 0$ молекула находится на поверхности и начинается наблюдение за ней. В наших опытах $t = 0$ соответствует моменту возникновения $\pi/2$ -импульса, который поворачивает спины протонов перпендикулярно магнитному полю. На прямолинейном участке осуществляется супердиффузионный, баллистический режим смещения

лекул, которое поддерживается десорбируемыми с поверхности молекулами с характерной плотностью потока (18). Этот поток почти уравнивается обратным поступлением молекул на поверхность из b -слоя, преодолевающих его за один прыжок. Плотность этого потока равна

$$j_+ = N_L \frac{1}{6} \frac{1}{t_V} p_A. \quad (30)$$

Поясним это выражение. Количество молекул в b -слое в расчете на единицу площади поверхности составляет $N_L = n_B b$. В формуле (30) $1/t_V$ — частота прыжков, введенная в п. 2.2. Далее, с равной вероятностью молекула из кратковременного положения равновесия может по каждому из трех направлений x , y , z выскочить как вправо, так и влево, что дает множитель $1/6$. С вероятностью p_A при ударе о поверхность она прилипает к ней.

Из $j_+ \approx j_-$ вновь получаем соотношение (22), а из (30), (29) и (16) находим

$$\varphi_0 = p_A \frac{D}{b}.$$

Отсюда и из (23) замечаем, что

$$\varphi_0 \tau_d = p_A \frac{D \tau_d}{b} = h. \quad (31)$$

Две микроскопические величины τ_d и b , входящие в выражение (31), как бы компенсируют друг друга и в результате дают макроскопическое значение размера h , которое будет оценено далее. Как видим, оно на много порядков превосходит микроскопический размер b .

Основным предположением, лежащим в основе дальнейших расчетов, является

$$h \ll H. \quad (32)$$

В разд. 3 показано, что в наших опытах оно выполнялось.

2.4. Физический смысл h -слоя. Простейшая модель поверхностной диффузии, перемежаемой переходами адсорбированных молекул в объем. Проделаем теперь количественный анализ механизма BMSD. В [14] рассмотрена диффузия молекул в неограниченном пространстве при наличии бесконечно тонкой плоскости, на которую они могут адсорбироваться и равновероятно десорбироваться в обе стороны. В практическом отношении этот случай малоинтересен. Кроме того, если исходить из требования математической строгости, то следует заметить, что основные уравнения (3) работы [14], строго говоря, некорректны, поскольку не сохраняют число частиц.

Рассмотрим более правдоподобный случай, когда пробные молекулы диффундируют в полубесконечном пространстве $z > 0$ с коэффициентом диффузии D . Граница полупространства представляет собой бесконечную плоскую поверхность, на которую молекулы адсорбируются с вероятностью p_A при каждом соударении с ней (механизм BMSD для более сложных геометрий изучался в [43,44]). Положение молекулы в пространстве и на плоскости будем описывать, соответственно, трехмерным и двумерным

радиусами-векторами $\mathbf{r} = (x, y, z)$ и $\boldsymbol{\rho} = (x, y)$. Будем считать, что на плоскости молекула находится в течение времени τ_d и при этом не перемещается по ней. Таким образом, молекула может передвигаться только тогда, когда она находится в объеме.

Пусть $F(\mathbf{r}, t)$ и $F_S(\boldsymbol{\rho}, t)$ — плотности вероятности нахождения частицы в пространстве и на плоскости, так что вероятности найти ее в элементе объема dV и на элементе площади df равны, соответственно, $F(\mathbf{r}, t)dV$ и $F_S(\boldsymbol{\rho}, t)df$. Движение молекул описывается уравнениями

$$\frac{\partial F(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\Delta F(\mathbf{r}, t), \quad \frac{\partial F_S(\boldsymbol{\rho}, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{z=0}, \quad (33)$$

$$j_+ = \varphi_0 F(z=0, \boldsymbol{\rho}, t), \quad j_- = \frac{1}{\tau_d} F_S(\boldsymbol{\rho}, t).$$

Граничное условие на поверхности имеет вид

$$D \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{z=0} = j_+ - j_- \equiv -j_B. \quad (34)$$

За малое время $\sim \tau_d H/h \sim Hb/D \sim 0,5$ мкс, когда в (34) можно пренебречь левой частью по сравнению с каждым из слагаемых в правой части, устанавливается квазистационарное равновесие, при котором $j_+ = j_- [1 + O(b/h)]$. По этой причине практически всегда можно положить $j_+ = j_-$, что соответствует замене граничного условия (34) на использованное в [43] более простое:

$$F(z=0, \boldsymbol{\rho}, t) = \frac{1}{h} F_S(\boldsymbol{\rho}, t). \quad (35)$$

Вместе с (33) оно, так же как и (34), образует замкнутую систему уравнений, позволяющую для произвольного начального условия полностью решить задачу. Вместе с тем применение более детального условия (34) раскрывает конкретный микроскопический смысл размера h , определенный формулой (23).

2.4.1. Молекула стартует с поверхности. Пусть при $t = 0$ частица находится в начале координат $(0, 0, 0)$ и адсорбирована на поверхности в точке $\boldsymbol{\rho} = 0$. Этому соответствуют начальные условия

$$F(\mathbf{r}, 0) = 0, \quad F_S(\boldsymbol{\rho}, 0) = \delta^{(2)}(\boldsymbol{\rho}). \quad (36)$$

Уравнения (33)–(36) решаются путем применения преобразования Фурье по координате $\boldsymbol{\rho}$ и преобразования Лапласа по времени, что дает

$$F(\mathbf{r}, t) = \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}} \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} dp e^{pt} \Phi, \quad (37)$$

$$F_S(\boldsymbol{\rho}, t) = \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho}} \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} dp e^{pt} \Phi_S. \quad (38)$$

Здесь

$$\begin{aligned}\Phi &= \frac{\exp(-qz)}{d(p, k)}, & \Phi_S &= \frac{\tau_d(Dq + \varphi_0)}{d(p, k)}, \\ d(p, k) &= (1 + \tau_d p)(Dq + \varphi_0) - \varphi_0, \\ q &= \sqrt{k^2 + \frac{p}{D}}.\end{aligned}$$

Основной вклад в интегралы (37) и (38) дают области переменных интегрирования

$$k \sim \frac{1}{\rho}, \quad |p| \sim \frac{1}{t}. \quad (39)$$

Рассмотрим представляющий наибольший интерес для последующих выводов случай супердиффузионного режима

$$\frac{D}{\varphi_0} \ll \rho \ll \sqrt{Dt}, \quad t \gg \tau_d. \quad (40)$$

Из (39) и (40) заключаем, что при условии (40) справедливы соотношения

$$\begin{aligned}\frac{\varphi_0}{D} \gg k \gg \sqrt{\frac{|p|}{D}}, \quad q \approx k, \quad d(p, k) \approx \varphi_0 \tau_d \left(p + \frac{Dk}{\varphi_0 \tau_d} \right), \\ F_S(\rho, t) \approx \frac{ct}{2\pi [\rho^2 + (ct)^2]^{3/2}},\end{aligned} \quad (41)$$

где

$$c = \frac{D}{\varphi_0 \tau_d} = \frac{D}{h} = \frac{b}{\tau_d p_A}. \quad (42)$$

Добавим, что закон передвижения по поверхности (41) при произвольном начальном условии соответствует кинетическому уравнению [45]

$$\frac{\partial F_S(\rho, t)}{\partial t} = -c\sqrt{-\Delta_\rho} F_S(\rho, t), \quad (43)$$

в чем легко убедиться, применив к (43) преобразование Фурье по координате ρ .

Из (41) видно, что при условии (40) молекула распространяется по поверхности по закону (26), отличному от фиковского: $\rho \sim ct$. Отсюда, а также из и (40) снова заключаем, что такой характер движения молекулы осуществляется в интервале времени

$$t \lesssim t_h = \frac{h^2}{D} = \frac{D}{c^2} \quad (44)$$

после первого акта десорбции с поверхности. В этом режиме молекула передвигается по поверхности на расстояние

$$h \sim ct_h,$$

где в качестве h взят радиус круга, на котором к моменту времени t_h находится порядка половины молекул.

Приведем также формулу для доли молекул на поверхности:

$$N_S(t) = \exp\left(\frac{t}{t_h}\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{t_h}}\right). \quad (45)$$

При $t \gg t_h$

$$N_S(t) \approx \sqrt{\frac{t_h}{\pi t}} = \frac{h}{\sqrt{\pi D t}} \ll 1, \quad (46)$$

т. е. при таких временах молекула отрывается от поверхности и находится в основном в объеме, где осуществляется обычная фиковская диффузия.

2.4.2. Молекула стартует из объема. Два режима диффузии. Поры в нашем опыте достаточно большие, поэтому следует считать, что основная часть молекул при $t = 0$ находится в объеме. Далее станет ясно, что количественное выражение этого утверждения имеет вид (32). Имея это в виду, рассмотрим теперь начальное условие, соответствующее старту молекулы из точки, находящейся на расстоянии z_0 от поверхности:

$$F(\mathbf{r}, 0) = \delta(z - z_0) \delta^{(2)}(\boldsymbol{\rho}), \quad F_S(\boldsymbol{\rho}, 0) = 0.$$

Соответствующее этому начальному условию решение уравнений (33), (35) имеет вид

$$N_S(t) = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \int_0^\infty dx \exp\left[-x - \frac{(z_0 + h \cdot x)^2}{4Dt}\right].$$

Отметим, что при произвольных значениях всех входящих сюда параметров основной вклад в интеграл дает область $x \lesssim 1$. Учитывая это обстоятельство, при $z_0 \gg h$ получаем

$$N_S(t) \approx \frac{1}{c} \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp\left(-\frac{z_0^2}{4Dt}\right).$$

В этом случае доля молекул, находящихся на поверхности, сначала возрастает от нуля до малой величины $(h/z_0) \sqrt{2/(\pi e)} \ll 1$ при $t = z_0^2/(2D)$ и затем убывает до нуля. При $z_0 \ll h$ приходим к выражению (45). *Эти важные выводы означают, что молекулы, находящиеся в h -слое, в том числе и адсорбированные на поверхности, являются в некотором смысле равноправными.* Так, $N_S \approx 1$ при $t \lesssim t_h$, т. е. каждая из этих молекул основную часть времени находится в адсорбированном состоянии, перемежаемом кратковременными выходами в объем. Это и есть BMSD. При $t \gtrsim t_h$ они уходят в объем, что описывается формулой (46). Вместо них в h -слой приходят молекулы из основного объема пор.

Таким образом, если молекула находится вне h -слоя, то она совершает диффузию в объеме по закону Фика. Если же молекула попадает в этот слой, то в течение времени $\sim t_h$ она остается в нем, передвигаясь вдоль поверхности на расстояние $\sim h$ по механизму BMSD в режиме аномальной диффузии. В этих двух случаях зависимости диффузионного вклада Λ_{2D} в скорость поперечной релаксации спинов от градиента магнитного поля оказываются различными. Вследствие этого, как показано далее, при малой величине градиента релаксация в h -слое преобладает.

2.5. Условие преобладания деполяризации на поверхности над объемной.

В режиме быстрой диффузии $\Lambda_{2D}t \ll 1$ практически сразу же после $\pi/2$ -импульса устанавливается квазистационарное равновесие (см. пп. 2.3 и 2.4). Числа частиц в основном объеме пор ($N_1 \propto FV$) и в h -слое ($N_2 \propto F_S S$) в любой момент времени соотносятся как

$$N_1(t) \approx \mu N_2(t), \quad (47)$$

где параметр μ определен в (14). Поскольку молекулы уходят из h -слоя за время $\sim t_h$, то в отсутствие деполяризации, с учетом (47), имеем уравнение баланса этих молекул:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{t_h}N_2 + \frac{1}{t_h\mu}N_1.$$

Соответственно,

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{t_h}N_2 - \frac{1}{t_h\mu}N_1.$$

Теперь учтем деполяризацию, возникающую из-за диффузии молекул при наличии градиента поля. Скорость Λ_{2D}^0 , рассчитанная в п. 2.6, составляет

$$\Lambda_{2D}^0 \approx \frac{\pi}{4} \frac{\tau}{\tau_0^2}, \quad (48)$$

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{2}{c\gamma_P G}}. \quad (49)$$

Выражения (48), (13) объясняют наблюдавшуюся нами линейную зависимость скорости релаксации от параметра τ .

Изменение числа поляризованных частиц в слое за время $\Delta t = 2\tau$ одного периода КПМГ равно $\Delta N_2 = -\Lambda_S 2\tau N_2$, где $\Lambda_S = \Lambda_{2D}^0$ (для простоты пока не будем учитывать деполяризацию на ППЦ), т. е. $\Delta N_2/\Delta t = -\Lambda_{2D}^0 N_2$. Следовательно, с учетом деполяризации, уравнения баланса поляризованных частиц принимают вид (ср. с (6))

$$\begin{cases} \frac{dN_2}{dt} = -\left(\frac{1}{t_h} + \Lambda_S\right)N_2 + \frac{1}{t_h\mu}N_1, \\ \frac{dN_1}{dt} = \frac{1}{t_h}N_2 - \left(\frac{1}{t_h\mu} + \Lambda_B\right)N_1. \end{cases}$$

Добавим сюда уравнение баланса числа деполяризованных частиц:

$$\frac{dN_d}{dt} = \Lambda_S N_2 + \Lambda_B N_1.$$

Вначале поляризованные частицы равномерно распределены по объему, поэтому $N_2(t=0) = 1/(1+\mu)$, $N_1(t=0) = \mu/(1+\mu)$, $N_d(t=0) = 0$.

Из приведенных здесь уравнений и начального условия следует, что при $\mu \gg 1$ отношение X числа частиц, деполяризованных на поверхности, к таковому для объема в наших условиях составляет (здесь и далее количественные оценки приводятся для условий описанных выше наших опытов)

$$X = \int_0^\infty dt \Lambda_S N_2(t) / \int_0^\infty dt \Lambda_B N_1(t) = \frac{1}{\mu} \frac{1 + 1/(\Lambda_B t_h)}{1 + 1/(\Lambda_S t_h)} \approx \frac{\Lambda_S}{\mu \Lambda_B} = \frac{3\pi}{8\gamma_P G H \tau} \sim 10.$$

Здесь учтено упомянутое в разд. 1 уменьшение эффективного коэффициента самодиффузии при движении молекул в объеме пор вследствие их извилистости. Из сравнения с разд. 1 видно, что полученная оценка для X согласуется с результатами наших измерений. (Отметим, что данная количественная оценка, как и все последующие, проведены в соответствии с условиями наших опытов.)

В приведенном здесь расчете была опущена деполяризация на ППЦ. Легко убедиться, что с учетом этой скорости в интересующем нас случае $\mu \gg 1$ получается прежнее выражение для X .

Итак, при условии

$$X = \frac{3\pi}{8\gamma_P G H \tau} \gg 1, \quad (50)$$

которое выполняется в нашем случае, можно пренебречь деполяризацией ядер в объеме пор.

Может возникнуть следующий вопрос. В свободной воде спустя время t после $\pi/2$ -импульса средняя поляризация протонов составляет долю $\xi_{\text{bulk}} = \exp(-D\alpha^2 t^3/3)$ от первоначальной. Если пренебречь деполяризацией в объеме пор, то аналогичная величина для пористого материала составит $\xi_{\text{surf}} = \exp[-\pi t^2/(4\tau_0^2)]$, где τ_0 определено формулой (77). Ясно, что при достаточно большом времени t выполняется соотношение $\xi_{\text{bulk}} \ll \xi_{\text{surf}}$, т. е., казалось бы, основную роль при таких временах будет играть деполяризация в объеме. Кажущееся противоречие разрешается замечанием, что в КПМГ-последовательности выполняется закон (6). Причина состоит в том, что π -импульсы ключевым образом меняют характер спада сигналов во времени, в чем и заключается одно из достоинств применения этой импульсной последовательности. Более подробное обсуждение преимуществ метода в приложении к пористым средам можно найти в [37].

В работе [46] благодаря удачной комбинации разных методов удалось измерить зависимость наблюдаемого коэффициента диффузии в пористом материале с $H \sim 1$ мкм от времени наблюдения t в очень широком интервале $0,1 \text{ мс} < t < 1 \text{ с}$. Проявлений эффектов супердиффузии не было обнаружено. Это неудивительно по нескольким причинам. Во-первых, метод КПМГ в [46] не применялся. Как было показано выше, он легко позволяет обнаружить супердиффузию на поверхности пор. Во-вторых, даже если бы он и был применен, то супердиффузию все равно не удалось бы обнаружить, поскольку в указанном опыте $X \ll 1$, т. е. деполяризацию протонов на поверхностях пор за счет градиента поля не различить на фоне деполяризации в объеме. Так, градиент G_{ext} магнитного поля в [46] на три порядка превышал наш. Базовое поле B_0 составляло 9,4 Тл, т. е. в двадцать раз превышало наше. При меньшем диаметре пор величина G_{int} была на два порядка больше нашей. Эти же замечания относятся и к работе [47], в которой в пористом материале с $H \sim 100$ мкм при том же поле B_0 и $G_{\text{ext}} = 100$ Гс/см измерялась зависимость квадрата смещения протонов от времени наблюдения в отсутствие движения жидкости и при его наличии. В [47] КПМГ также не применялся. В отсутствие потока жидкости наблюдалась фиковская зависимость. В присутствии потока было обнаружено что-то напоминающее супердиффузию в системе отсчета, движущейся вместе с потоком. Авторы справедливо относят этот эффект к объемным явлениям, а именно к особенностям течения жидкости в объеме пор.

2.6. Расчет скорости поперечной релаксации Λ_{2D}^0 протонов в слабонеоднородном магнитном поле для молекул из H -слоя. Здесь рассчитан обусловленный градиентом поля вклад Λ_{2D}^0 в скорость поперечной релаксации для молекул, движущихся по поверхности в режиме BMSD. Отметим, что в этом случае, вследствие расходимости второго момента элементарного смещения молекулы (28), метод [63], используемый для расчетов при фиксовской диффузии (см., например, [36–40]), неприемлем.

Напомним суть метода КПМГ [19–21] в применении его к изучению диффузии молекул (см. рис. 5).

Образец с магнитополяризованными ядрами (протонами) помещается в неоднородное магнитное поле с модулем, равным $B \approx B_0 + Gz_1$, $G = |\nabla B| = \text{const}(\mathbf{r})$. Здесь и далее ось z_1 направлена вдоль вектора ∇B градиента модуля магнитного поля $B = |\mathbf{B}|$, т. е. вдоль единичного вектора $\hat{\mathbf{z}}_1 = \nabla B / |\nabla B|$. При $t = 0$ кратковременный радиочастотный резонансный $\pi/2$ -импульс с базовой частотой ω_0 , с длительностью $\tau_{\pi/2} \ll T_{1,2}$ и линейно поляризованным магнитным полем $\mathbf{B}_{\pi/2}(t) \perp \mathbf{B}_0$ поворачивает спины, устанавливая их в плоскости, перпендикулярной вектору основного магнитного поля \mathbf{B}_0 (малой разницей между полным, включающим градиентный вклад, полем \mathbf{B} и базовым полем \mathbf{B}_0 далее пренебрегаем). После этого спины протонов начинают вращаться в перпендикулярной этому вектору плоскости с угловой частотой прецессии $\omega(z_1) = \omega_0 + \Delta\omega(z_1)$, зависящей от их координаты z_1 . Здесь

$$\Delta\omega(z) = \alpha z_1, \quad \alpha = \gamma_P G. \quad (51)$$

Для наглядности, как часто делается в теории ЯМР, введем систему координат K' , вращающуюся вокруг вектора \mathbf{B}_0 с угловой скоростью ω_0 . Ее ось z' неподвижна в лабораторной системе отсчета и направлена вдоль \mathbf{B}_0 . Линейно поляризованное магнитное поле $\pi/2$ -импульса разложим на сумму двух векторов: в неподвижной системе отсчета один вращается с угловой частотой ω_0 вместе со спинами, а другой — в противоположном направлении, т. е. с угловой частотой $-\omega_0$: $\mathbf{B}_{\pi/2}(t) = \mathbf{B}^+(t) + \mathbf{B}^-(t)$. Ось y' системы K' направим вдоль компоненты поля \mathbf{B}^+ , направление которого в этой системе отсчета постоянно. Поле \mathbf{B}^- вращается в K' с большой угловой частотой $2\omega_0$, так что $2\omega_0\tau_{\pi/2} \gg 1$. Это поле вызывает малые колебания спинов ($1/\omega_0\tau_{\pi/2} \ll 1$) на фоне основного их движения, вызывае-

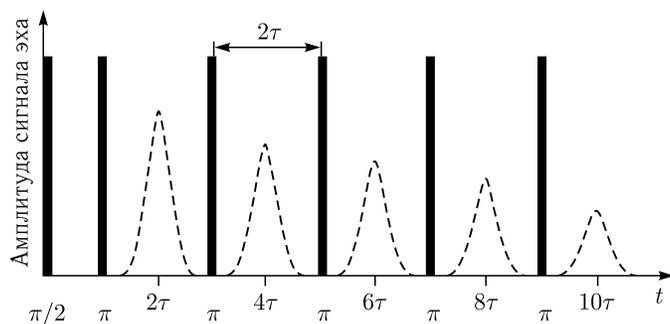


Рис. 5. Последовательность импульсов радиочастотного поля КПМГ (черные вертикальные линии). Штриховыми линиями показаны затухающие во времени сигналы спинового эха

мого полем \mathbf{B}^+ . По этой причине полем \mathbf{B}^- можно пренебречь (это так называемое приближение вращающейся волны), и далее под полем подаваемых на образец радиочастотных импульсов будем понимать компоненту \mathbf{B}^+ , вращающуюся вместе со спинами. При указанном выборе осей системы K' сразу по окончании кратковременного $\pi/2$ -импульса, т. е. при $t = +0$, спины всех протонов в образце будут направлены вдоль оси x' .

Проследим за пробным протоном, находящимся в молекуле, которая при $t = 0$ адсорбируется в начале координат. Это начало расположим на поверхности поры. В случае (32) эту поверхность с достаточной точностью можно рассматривать как однородную плоскость, пространственная ориентация которой характеризуется единичной нормалью \mathbf{n} к ней (см. рис. 6). После каждого акта десорбции молекула на некоторое время переходит в объем. Это приводит к ее перемещению вдоль стенки поры. Результирующее смещение молекулы вдоль этой стенки будем характеризовать двумерным вектором $\boldsymbol{\rho}$.

Пользуясь рис. 6, заключаем, что входящее в формулу (51) смещение пробного протона вдоль градиента магнитного поля равно

$$z_1(t) = (\hat{\mathbf{z}}_1 \boldsymbol{\rho}(t)) = -y \sin \theta,$$

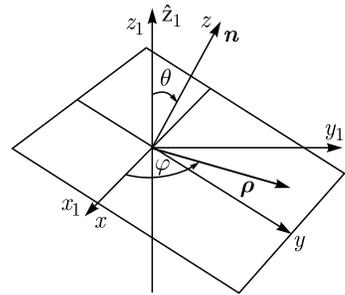
где $y = \rho \sin \varphi$ — смещение вдоль оси y , лежащей на поверхности поры. Таким образом, $\Delta\omega = \beta y \equiv \Delta\omega(y)$, где $\beta = -\alpha \sin \theta$. Вследствие диффузионных смещений пробного протона в интервале времени $0 < t < \tau$ между $\pi/2$ -импульсом и первым π -импульсом из последовательности КПМГ спин протона совершает поворот в плоскости (x', y') на угол

$$\Delta\varphi_1 = \int_0^\tau dt \Delta\omega[y(t)] = \beta \int_0^\tau dt y(t). \tag{52}$$

Закрепим в начале координат еще один «опорный протон» « O ». Он находится в поле \mathbf{B}_0 , поэтому при $0 < t < \tau$ его спин все время направлен вдоль оси x' . Таким образом, угол (52) — это угол между направлениями спинов какого-то пробного и опорного протонов. Если же говорить о всех протонах в образце, то к моменту $\tau - 0$, т. е. сразу перед π -импульсом, их направления образуют веер $1-O-2$, расположенный в плоскости (x', y') .

При $t = \tau$ кратковременный радиочастотный π -импульс с постоянно направленным в системе K' вектором магнитного поля $\mathbf{B}_\pi(t)$, расположенным где-то в плоскости

Рис. 6. Координаты, углы и векторы, используемые в расчетах. Единичный вектор $\hat{\mathbf{z}}_1$ параллелен градиенту ∇B модуля магнитного поля. Оси x , y и двумерный вектор $\boldsymbol{\rho}$, описывающий текущее положение молекулы, лежат на поверхности стенки поры, которую считаем плоской. Ось z направлена вдоль единичной нормали \mathbf{n} к поверхности поры. Оси x_1 и x совпадают и направлены перпендикулярно векторам ∇B и \mathbf{n} . Жидкость находится в полубесконечном пространстве $z > 0$. Двумерный вектор $\boldsymbol{\rho}$ лежит в плоскости (x, y)



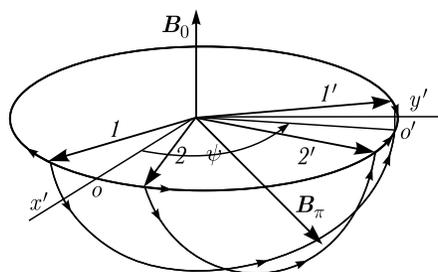


Рис. 7. Действие π -импульса на спины протонов во вращающейся системе координат. \mathbf{B}_0 — основное поле, вокруг которого вращаются спины. \mathbf{B}_π — поле π -импульса. Стрелками показаны начальные (1 и 2) и конечные (1' и 2') положения спинов двух протонов 1 и 2, а также направления вращения спинов. Направления спина опорного протона до и после π -импульса обозначены как O и O' соответственно. В момент соединения спинов 1' и 2' возникает сигнал спинового эха

(x', y') , поворачивает на угол π спины всех протонов вокруг оси, параллельной этому вектору (рис. 7). При этом «веер» $1'-O-2'$ спинов снова оказывается лежащим в плоскости (x', y') , но угол между направлениями пробного и опорного протонов меняет знак на противоположный.

По этой причине к моменту времени t , находящемуся в интервале $\tau < t < 2\tau$, этот угол станет равным

$$\Delta\varphi(t) = -\Delta\varphi_1 + \int_{\tau}^t dt' \Delta\omega[y(t')] = -\Delta\varphi_1 + \beta \int_{\tau}^t dt'(t').$$

К моменту $t = 2\tau$ он составит

$$\Delta\varphi = -\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 \equiv \Delta\varphi_D, \quad (53)$$

где

$$\Delta\varphi_2 = \beta \int_{\tau}^{2\tau} dt y(t). \quad (54)$$

ЭДС, возникающая в приемном устройстве, пропорциональна производной по времени от магнитного потока через приемную катушку:

$$E(t) = Q e^{-\Lambda_{20}^0 t} \sum_{a=1}^{N_P} \cos(\omega_0 t + \Delta\varphi_a) = Q N_P e^{-\Lambda_{20}^0 t} \langle \cos(\omega_0 t + \Delta\varphi) \rangle. \quad (55)$$

Здесь $a = 1, 2, \dots, N_P$ — номера протонов в образце, Q — несущественный для дальнейших выводов множитель. Введен также множитель $\exp(-\Lambda_{20}^0 t)$ для учета всех других механизмов поперечной релаксации, помимо рассматриваемой здесь релаксации из-за диффузии в неоднородном магнитном поле. Угловые скобки означают усреднение по ансамблю N_P пробных протонов, которые при $t = 0$ стартуют из начала координат с поляризацией вдоль оси x' , т. е. имея $\Delta\varphi(0) = 0$: $\langle f \rangle \equiv \sum_a f_a / N_P$.

Заметим, что если диффузия отсутствует ($D = 0$), как это имеет место в твердом теле, то $y(t) = \text{const}$ и $\Delta\varphi = 0$. Другими словами, в отсутствие других механизмов поперечной релаксации ($\Lambda_{20}^0 = 0$) при $t = 2\tau$ спины соберутся вместе и снова

будут направлены вдоль оси x' . При этом образец создает в приемной катушке кратковременный сигнал, амплитуда которого не зависит от пространственного распределения магнитного поля в образце. При наличии диффузии $\Delta\varphi \neq 0$, поэтому сигнал спинового эха будет последовательно уменьшаться после приложения каждого следующего π -импульса, что позволяет выявить характер происходящего диффузионного процесса.

В формуле (53) не учтены два обстоятельства. Во-первых, предполагалось, что все протоны стартуют из начала координат. Для протона «а», находящегося при $t = 0$ не в начале координат, а в точке с координатой z_1^a , в (53) появляется дополнительное слагаемое $\alpha(t - 2\tau)z_1^a$. Во-вторых, поскольку после действия π -импульса углы φ_a по-прежнему должны отсчитываться от оси x' , в (53) следует добавить постоянное слагаемое ψ (см. рис. 7). Оно представляет собой угол, на который поворачивается спин опорного протона под действием π -импульса. Вместо (55) тогда получаем

$$E(t) = QN_P e^{-\Lambda_{20}^0 t} \operatorname{Re} [e^{i\omega_0 t + i\psi} S(t)], \quad (56)$$

$$S(t) = \left\langle e^{i\Delta\varphi_D(t) + i\alpha(t-2\tau)z_1^a} \right\rangle = \left\langle e^{i\Delta\varphi_D(t)} \right\rangle A(t),$$

$$A(t) = \left\langle e^{i\alpha(t-2\tau)z_1^a} \right\rangle. \quad (57)$$

В (57) учтено, что диффузионный вклад $\Delta\varphi_D$ в $\Delta\varphi$ в случае однородного градиента магнитного поля не зависит от начального положения спина, поэтому множители $F(t)$ и $A(t)$ статистически независимы. Для шарообразного образца радиуса R получаем

$$A(t) = \frac{3(\sin g - g \cos g)}{g^3}, \quad g = \alpha R(t - 2\tau).$$

Таким образом, кратковременный сигнал спинового эха представляет собой колебания с частотой ω_0 , промодулированные огибающей $A(t)$ длительностью $\delta t \sim 3/\alpha R$. Так, при значениях параметров $R \sim 0,5$ см, $B_0 = 0,5$ Гс и $G = 3$ Гс/см, соответствующих нашим опытам, длительность сигнала эха составляет $\delta t \sim 10^{-4}$ с и он содержит $N_{\text{osc}} \sim 10^3$ колебаний. Поскольку $N_{\text{osc}} \gg 1$, незнание угла ψ , который по сути является случайной переменной, не влияет на измеряемые величины. По этой причине в дальнейших формулах будем его опускать.

При кинетическом описании вероятность обнаружить протон на элементе площади поверхности $d^2\rho$ с направлением спина, лежащего в интервале $(\varphi, \varphi + d\varphi)$, определяется функцией распределения $F_S(\varphi, \rho, t)$ и равна $dW = F_S(\varphi, \rho, t) d\varphi d^2\rho$. Во введенной выше системе координат K' спин вращается по закону $d\varphi/dt = \beta y$ (опять считаем для простоты, что протон стартует из начала координат), поэтому, с учетом (43), кинетическое уравнение для F_S имеет вид

$$\frac{\partial F_S}{\partial t} + \beta y \frac{\partial F_S}{\partial \varphi} = -c\sqrt{-\Delta_\rho} F_S + D_\varphi \frac{\partial^2 F_S}{\partial \varphi^2}. \quad (58)$$

Здесь учтена также релаксация спинов на ППЦ, которая имеет характер диффузии по углу φ с соответствующим коэффициентом D_φ , рассчитанным в п. 3.1.

Сначала рассмотрим случай, когда при $t = 0$ спины направлены в одну сторону и однородно распределены по поверхности:

$$F_S(t = 0) = \delta(\varphi). \quad (59)$$

В таком случае функция распределения зависит только от двух переменных: t и $\xi = \varphi - \beta yt$. Решение (58) ищем в виде

$$F_S = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_m(t) \exp[im(\varphi - \beta yt)]. \quad (60)$$

Для указанного выше начального условия получаем

$$F_S = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \exp[im(\varphi - \beta yt) - \gamma(t)|m| - D_\varphi t m^2] \equiv G(t, y, \varphi),$$

где $\gamma(t) = c|\beta|t^2/2$. В случае произвольного начального условия $F_S(t = 0) = f(\varphi)$ получим

$$F_S(t, y, \varphi) = \int_0^{2\pi} G(t, y, \varphi - \varphi') f(\varphi') d\varphi'. \quad (61)$$

Сразу после π -импульса доля частиц в интервале углов $(\varphi', \varphi' + d\varphi')$ будет равна $G(\tau, y, -\varphi') d\varphi'$. Отсюда и из (61) с учетом обращения знака угла φ , которое производит π -импульс, заключаем, что функция распределения при $t > \tau$, т.е. после π -импульса, равна

$$\begin{aligned} F_S(t, y, \varphi) &= \int_0^{2\pi} G(t - \tau, y, \varphi - \varphi') G(\tau, y, -\varphi') d\varphi' = \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \exp[im(\varphi - \kappa y) - \Gamma(t)|m| - D_\varphi t m^2]. \end{aligned} \quad (62)$$

Здесь $\kappa = \beta(t - 2\tau)$, $\Gamma(t) = \gamma(t - \tau) + \gamma(t)$. Из (62) и (57) получаем

$$S(t) = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi} \langle F_S(t, y, \varphi) \rangle = A(t) \exp[-\Gamma(t) - D_\varphi t].$$

В максимуме эхосигнала, который возникает при $t = 2\tau$, искомая его амплитуда равна

$$S(2\tau) = \exp[-2\gamma(\tau) - D_\varphi 2\tau] \equiv \exp(-\Lambda_2^0 \cdot 2\tau),$$

где

$$\Lambda_2^0(\tau) = \Lambda_{20}^0 + \Lambda_{2D}^0(\tau), \quad (63)$$

$$\Lambda_{20}^0 = D_\varphi, \quad \Lambda_{2D}^0(\tau) = \frac{1}{2}c|\beta|\tau = \sin\theta \frac{\tau}{\tau_0^2}. \quad (64)$$

Эти важные для нас формулы (63) и (64) получены нами и другим методом (см. прил. Б).

До сих пор угол θ между градиентом модуля магнитного поля и нормалью к поверхности пор считался постоянным. При условии (32) смещение молекул, находящихся в h -слое, в котором в условиях наших опытов они и испытывали деполяризацию, мало по сравнению с размером пор. По этой причине изменение угла θ для каждой из таких молекул несущественно. Вследствие аддитивности вкладов от разных молекул в измеряемый сигнал (56) его следует просто усреднить по ориентациям поверхности поры:

$$\langle E(2\tau) \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta E(2\tau) = QN_P \cos(2\omega_0\tau) \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp(-\Lambda_2^0 \cdot 2\tau).$$

Отсюда получаем окончательную формулу для скорости поперечной релаксации молекулы, адсорбированной поверхностью:

$$\Lambda_2^0 = \Lambda_{20}^0 + \Lambda_{2D}^0,$$

где Λ_{2D}^0 находится из уравнения

$$\exp(-2\tau\Lambda_{2D}^0) = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\left(-\sin \theta \frac{2\tau^2}{\tau_0^2}\right). \quad (65)$$

Зависимость скорости диффузионной релаксации Λ_{2D}^0 от τ , вычисленная из этого уравнения, приведена на рис. 8.

Рассмотрим предельный случай $\tau \ll \tau_0$, когда экспоненту в правой части (65) можно разложить в ряд Тейлора, что дает

$$\exp(-2\tau\Lambda_{2D}^0) \approx 1 - \frac{\pi}{2} \frac{\tau^2}{\tau_0^2}, \quad (66)$$

откуда следует формула (48). Согласно нашим наблюдениям эта скорость растет пропорционально τ . Отметим, что множитель $1/\tau_0^2$ пропорционален модулю полного градиента G , точное выражение для которого, в отличие от приближенного (9), имеет вид

$$G = |\mathbf{G}_{\text{ext}} + \mathbf{G}_{\text{int}}|.$$

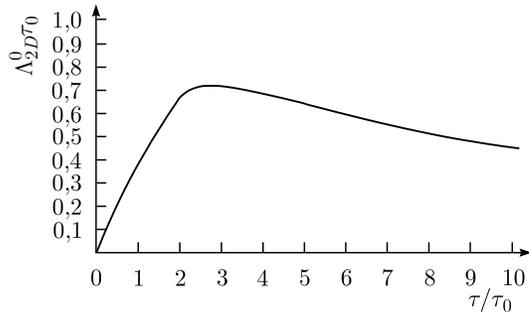


Рис. 8. Скорость диффузионной релаксации Λ_{2D}^0 в зависимости от временного интервала τ импульсной последовательности КПМГ. С учетом обмена молекулами между h -слоем и объемом пор величина наблюдаемой скорости Λ_{2D} получается отсюда после замены τ_0 на T_0 из формулы (77)

Здесь вектор $\mathbf{G}_{\text{int}} \equiv \mathbf{G}_{\text{int}}(\mathbf{r})$ относится к точке \mathbf{r} , лежащей на поверхности поры. Из-за наличия созданного шариками внутреннего поля полный градиент различен в разных точках поверхности. Однако, как следует из (66) и (48), это влияет лишь на точность определения величины τ_0 , но *не влияет на справедливость вывода о линейной зависимости от τ* . Подчеркнем, что так же, как и проведенная выше процедура усреднения по углам θ , этот вывод справедлив при условии (32). В противоположном случае, когда $h \gg H$, при продвижении по имеющему сложную форму h -слою молекула успевает побывать в областях с существенно различными значениями градиента, что может исказить указанную линейную зависимость. Этот вопрос требует специального исследования, вероятно, в духе работ [64–67]. Помимо этого, при $h \gg H$ становится существенным ограничение доступного для движения молекул пространства стенками пор [68, 69] (см. также [35–41]).

Как видно из рис. 3, тангенс угла наклона прямых, аппроксимирующих данные опытов, величине которого пропорционален параметр $1/\tau_0^2$, имеет довольно малую относительную погрешность. Поэтому относительная погрешность в нахождении τ_0^2 примерно такая же, как и относительная неопределенность в величине полного градиента, которая в нашем случае составляла

$$\frac{\delta G}{G} \sim 0,3-0,5.$$

Последняя оценка получена из сравнения отличных средних значений полного градиента, вычисленных для распределений по величинам векторов \mathbf{G}_{int} вида

$$dW = \frac{1}{4\pi G_0^2} \delta(G_{\text{int}} - G_0) d^3 G_{\text{int}},$$

$$dW = \frac{3}{4\pi G_0^3} \theta(G_0 - G_{\text{int}}) d^3 G_{\text{int}},$$

где, согласно (8), $G_0 \sim G_{\text{ext}}$. Таким образом, относительная погрешность в нахождении τ_0 вряд ли превышает тридцати процентов.

В противоположном предельном случае, $\tau \gg \tau_0$, из (65) следует зависимость

$$\Lambda_{2D}^0 \approx \frac{2}{\tau} \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right).$$

Физическая причина уменьшения скорости релаксации Λ_{2D}^0 при $\tau \gg \tau_0$ состоит в том, что всегда имеется малая часть молекул, находящихся на участках поверхности пор, почти перпендикулярных вектору градиента модуля магнитного поля. При перемещении вдоль поверхностей эти молекулы остаются практически в однородном магнитном поле. По этой причине их спиновая релаксация очень медленная, и эти молекулы дают медленно спадающий с ростом τ вклад в намагниченность образца. Таким образом, в зависимости скорости релаксации от τ имеется максимум $\Lambda_{2D}^0 \approx 0,72/\tau_0$, который расположен при $\tau \approx 2,9\tau_0$.

Приближенная интерполяционная формула, учитывающая оба предельных случая, имеет вид

$$\Lambda_{2D}^0 \approx \frac{1}{2x} \ln \left(1 + \frac{\pi}{2} x^2 + x^4 \right) \frac{1}{\tau_0}, \quad x = \frac{\tau}{\tau_0}.$$

Представляют интерес опыты с КПМГ-импульсами, когда градиент поля существует только в течение доли ξ в каждом из интервалов длительностью τ . В этом случае вместо (49) имеем

$$\tau_0 = \sqrt{\frac{2}{c\gamma_P G \xi^2}} = \sqrt{\frac{2V_T \tau_d}{D\gamma_P G \xi^2}}.$$

В нашем случае градиент поля был постоянным по времени, что соответствует $\xi = 1$.

В данном рассмотрении речь шла о первом периоде $0 < t < 2\tau$ последовательности КПМГ. Рассматривая аналогичным образом другие периоды (см. прил. В), убеждаемся, что формула (6) верна и для поверхностной диффузии.

С учетом обмена молекулами между h -слоем и объемом пор (аналогично разд. 2) можно показать, что величина наблюдаемой скорости Λ_{2D} получается из Λ_{2D}^0 после замены τ_0 на T_0 .

2.7. Наблюдаемая величина поверхностной скорости поперечной релаксации протонов в пористом материале. Выше рассматривалась поперечная релаксация намагниченности ядер в молекулах, адсорбированных на поверхности, и была рассчитана соответствующая скорость (63). Принимая во внимание выводы разд. 1, учтем диффузионный обмен молекулами между объемом пор и приповерхностными слоями. Рассмотрим релаксацию протонов в слое жидкости толщиной L , заключенной между параллельными плоскими поверхностями $z = \pm L/2$, где ось z направлена перпендикулярно по отношению к ним. Даже в этой простой геометрии не удастся провести до конца аналитический расчет для одновременно действующих обоих типов релаксации: на ППЦ и на градиенте поля. По этой причине ограничимся пока рассмотрением релаксации только на ППЦ и вычислим наблюдаемую скорость Λ_{20} .

Теперь в уравнениях (33) нужно учесть зависимость функций распределения от угла φ . Вначале жидкость находится в равновесии, чему, согласно уравнениям (33) и (35), соответствует начальное условие

$$F(t = 0, z, \varphi) = \frac{\delta(\varphi)}{2h\mu},$$

$$F_S(t = 0, \varphi) = \frac{\delta(\varphi)}{2\mu}.$$

Здесь $F_S(t, \varphi)$ — одинаковые в произвольный момент времени значения плотности вероятностей для обеих поверхностей. Кинетические уравнения и граничные условия в данном случае имеют вид

$$\frac{\partial F(\varphi, z, t)}{\partial t} = D\Delta F(\varphi, z, t),$$

$$\frac{\partial F_S(\varphi, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{z=-L/2},$$

$$F \left(\varphi, z = -\frac{L}{2}, t \right) = \frac{1}{h} F_S(\varphi, t).$$

Аналогично (37), (38) и (60) решение ищем в виде

$$F(\varphi, z, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} dp e^{pt} \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \Phi_m(z, p) e^{im\varphi},$$

$$F_S(\varphi, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} dp e^{pt} \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \Phi_m^S(p) e^{im\varphi}.$$

Нас интересует распределение по углу φ , т. е. вероятность $dW(\varphi, t) = Q(\varphi, t) d\varphi$, где

$$Q(\varphi, t) = \int_{-L/2}^{L/2} dz F(\varphi, z, t) + 2F_S(\varphi, t).$$

Решение имеет вид

$$Q(\varphi, t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{+0-i\infty}^{+0+i\infty} dp e^{pt} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} Q_m(p) e^{im\varphi},$$

где

$$Q_m(p) = Q_m^f(p) + Q_m^s(p), \quad Q_m^f(p) = \frac{1}{2h\mu p} \left(L - \frac{2T}{q_0} \right),$$

$$Q_m^s(p) = \left(\frac{T}{q_0 h} + 1 \right) 2\Phi_m^S(p),$$

$$\Phi_m^S(p) = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{Dq_0 T}{hp} + 1 \right) / \left(p + \frac{Dq_0 T}{h} + D_\varphi m^2 \right),$$

$$q_0 = \sqrt{\frac{p}{D}}, \quad T = \tanh \left(\frac{q_0 L}{2} \right).$$
(67)

Первое слагаемое в (67) описывает быстрый процесс диффузии молекул по объему пор без изменения поляризации (как отмечено ранее, релаксацией в объеме пор мы пренебрегли).

Второе слагаемое описывает гораздо более медленную деполяризацию протонов на ППЦ, которая, как видно из рис. 3, характеризуется временем $t_{20} = 1/\Lambda_{20} \approx 0,14 \text{ с}^{-1}$. Среднее время диффузии молекул к стенкам из объема слоя равно $t_D = L^2/(12D) = H^2/(3D) \sim 5 \text{ мс} \ll t_{20}$. Первое слагаемое дает в $Q(\varphi, t)$ вклад, экспоненциально затухающий с характерным временем t_D . Поскольку нас интересуют времена $t \sim t_{20} \gg t_D$, то этим слагаемым можно пренебречь. Далее, поскольку $|p| \sim 1/t$, то $|q_0| L \sim \sqrt{t_D/t} \ll 1$, и поэтому $T \approx q_0 L/2$. В этом случае

$$Q_m(p) \approx \frac{1}{p + m^2 D_\varphi / \mu},$$

что дает

$$Q(\varphi, t) = \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \exp\left(im\varphi - \frac{D_\varphi t}{\mu} m^2\right),$$

$$S(t) = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi} Q(\varphi, t) = \exp\left(-\frac{D_\varphi t}{\mu}\right).$$

Это означает, что

$$\Lambda_{20} = \frac{\Lambda_{20}^0}{\mu}.$$

С учетом (32) получаем (12).

Результат (12) имеет ясный физический смысл. При $t \gg t_D$ устанавливается квазистационарное равновесие. При этом в приповерхностных h -слоях происходит деполяризация протонов. Деполяризованные протоны равномерно распределяются по объему пор за счет быстрой объемной диффузии. Формула (12) по виду совпадает с универсальным выражением (2) (напомним, что в нашем случае $\Lambda_B^0 \ll f_S \Lambda_S^0$). Причем из приведенных выше расчетов для множителя f_S следует конкретное аналитическое выражение

$$f_S = \frac{h}{H}. \quad (68)$$

Из этих соображений понятно, что формулы вида (12) справедливы для всех механизмов релаксации на приповерхностной релаксации и, в частности, верна формула (13). Этот вывод подтверждается также примером простой и легко решаемой двухуровневой модели, в которой частицы могут находиться в двух состояниях: 1 — «спин вверх», 2 — «спин вниз». На поверхности с некой скоростью Λ^0 происходят необратимые переходы $1 \rightarrow 2$. Для наблюдаемой скорости в пределе быстрой диффузии получается выражение $\Lambda = \Lambda^0 h/H$, аналогичное (11), чем дополнительно подтверждается вывод (11) относительно релаксации в градиентном поле.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ ИЗ ОПЫТОВ

3.1. Результаты, следующие из наблюдаемой величины Λ_{20} . В разд. 1 было отмечено, что в наших опытах при наличии шариков релаксация намагнитченности протонов происходит главным образом на поверхностных парамагнитных центрах. В стекле имеются парамагнитные центры главным образом двух видов. Во-первых, это поверхностные дефекты $\equiv \text{Si}^\bullet, \equiv \text{SiO}^\bullet, \equiv \text{SiOO}^\bullet$ с фактором Ланде $g \approx 2$, обнаруживаемые методом ЭПР [27, 48, 49]. Однако эти дефекты исчезают, «залечиваются» при рассматриваемой здесь комнатной температуре в присутствии кислорода и особенно воды [50, 51]. Согласно данным [3, 25, 26] устойчивыми ППЦ являются содержащиеся в объеме стекла примеси железа в виде парамагнитных ионов Fe^{3+} со спином $1/2$ и $g \approx 4$. Магнитный момент этих ионов равен $\mu_i = gM_B/2 \approx 2M_B$, где

M_B — магнетон Бора. В нашем случае измеренная по методу электронного парамагнитного резонанса молярная доля (по отношению к SiO_2) этих примесей в материале шариков составляла [27]

$$f \sim 10^{-4}. \quad (69)$$

Естественно предположить, что доля этих ионов на поверхности пор также $\sim f$, поэтому при очередной посадке на поверхность стекла с вероятностью $\sim f$ молекула воды оказывается вблизи такого иона. Магнитный момент μ_p протона взаимодействует с ППЦ с энергией $U_{pc} = \mu_p B_i$, где $B_i \sim \mu_i / r_i^3$ — магнитное поле ППЦ, r_i — характерное расстояние между протоном и ионом при указанной адсорбции. За время очередной адсорбции $\sim \tau_d$ спин протона поворачивается на характерный угол $\delta\varphi \sim \gamma_P B_i \tau_d$. Этот угол мал, а его знак и величина произвольны. По этой причине по центральной предельной теореме суммарный угол $\varphi(t)$ поворота спина за время t является случайной гауссовой переменной. Как было показано в п. 2.4.1, в режиме BMSD основную часть времени молекула находится в адсорбированном состоянии. Отсюда заключаем, что вектор поляризации протонов во вращающейся системе отсчета совершает диффузию по углу φ с коэффициентом

$$D_\varphi = \frac{\langle \delta\varphi^2 \rangle}{2\tau_d} \sim f\tau_d \left(\gamma_P \frac{\mu_i}{r_i^3} \right)^2. \quad (70)$$

В результате их средняя поляризация уменьшается по закону $\langle \cos \varphi(t) \rangle = \exp[-\langle \varphi^2(t) \rangle / 2] = \exp(-D_\varphi t) \equiv \exp(-\Lambda_{20}^0 t)$.

Квантово-механический расчет дает оценку

$$D_\varphi \sim f\tau_d \left(\gamma_P \frac{\mu_i}{r_i^3} \right)^2 \langle \mathbf{Q}^2 \rangle, \quad (71)$$

где $\mathbf{Q} = 3\mathbf{n}(\mathbf{n}\hat{\mathbf{B}}_0) - \hat{\mathbf{B}}_0$, а $\hat{\mathbf{B}}_0$ и \mathbf{n} — единичные векторы, направленные, соответственно, вдоль основного магнитного поля и вдоль радиуса-вектора, соединяющего ион и протон. Усреднение в (71) производится по времени. При расчете учтено, что спин иона равен $1/2$, поэтому для его компонент справедливо соотношение

$$\hat{s}_i \hat{s}_k + \hat{s}_k \hat{s}_i = \frac{1}{2} \delta_{ik}.$$

Вследствие этого коэффициент диффузии D_φ не зависит от конкретного спинового состояния иона, с которым взаимодействует протон, что является особенностью спина $1/2$. Вероятно, это справедливо и для произвольных спинов, поскольку из приведенного рассуждения видно, что релаксация определяется не средним значением спинов, а их квантово-механическими флуктуациями.

Собирая результаты (12), (70) и (31), получаем следующее выражение для наблюдаемой скорости деполяризации протонов на ППЦ:

$$\Lambda_{20} \sim p_A \frac{Df}{bH} \left(\gamma_P \frac{\mu_i}{r_i^3} \tau_d \right)^2. \quad (72)$$

Оценка для расстояния r_i получена в [25]: $r_i \sim 0,6$ нм. В наших условиях $D \sim 2 \cdot 10^{-5}$ см²/с [52] и $p_A \sim 1$ [53–57].

Согласно рис. 3 $\Lambda_{20} = 7 \text{ с}^{-1}$. Из (72), (17), (5) и (69) получаем оценку для времени десорбции молекулы воды с поверхности стекла:

$$\tau_d \sim \frac{b}{c} \sim 6 \cdot 10^{-8} \text{ с.} \quad (73)$$

Полученная величина существенно превышает типичное время десорбции молекул воды в вакуум (см., например, [58]), что неудивительно, поскольку в жидкости существует известный в химии клеточный эффект [59]: в нашем случае наличие тесного окружения молекул замедляет десорбцию.

Из (73), (31), (42) и (44) получаем следующие значения для параметров, характеризующих BMSD-режим передвижения молекул воды по поверхности стекла:

$$c \sim 0,15 \text{ см/с}, \quad (74)$$

$$t_h \sim 1 \text{ мс}, \quad h \sim 1 \text{ мкм}. \quad (75)$$

Сравнивая (75) с (5), заключаем, что предполагавшееся выше условие (32) в наших опытах было выполнено.

3.2. Результаты, следующие из наблюдаемой величины Λ_{2D} . Согласно (11) учет обмена молекулами воды между поверхностным слоем и объемом пор сводится к домножению скорости Λ_{2D}^0 из (48) на множитель h/H . Отсюда для наблюдаемой величины обусловленного градиентом магнитного поля вклада в скорость приповерхностной релаксации спинов получаем

$$\Lambda_{2D} \approx \frac{\pi}{4} \frac{\tau}{T_0^2}, \quad (76)$$

где

$$T_0 = \frac{H}{h} \tau_0 = \sqrt{\frac{2}{c\gamma_P G} \frac{H}{h}} = \sqrt{\frac{2H}{D\gamma_P G}} \approx 30 \text{ мс.} \quad (77)$$

Линейная зависимость (76) верна при $\tau \lesssim T_0$. Из-за технических ограничений нам не удалось увеличить время КПМГ τ до величины T_0 и подтвердить дальнейший ход кривой, приведенной на рис. 8. Представленные на рис. 3 точки находятся в области применимости линейной зависимости (48), в которой в качестве τ_0 следует использовать величину (77). При включенном градиенте согласно рис. 3 $\Lambda_{2D} (\text{с}^{-1}) \approx 700 \tau (\text{с})$. Наш расчет с учетом (9) дает зависимость $\Lambda_{2D} (\text{с}^{-1}) \approx 1000 \tau (\text{с})$, разумно согласующуюся с измерениями. Кроме того, как было показано, $\Lambda_{2D} \propto G\tau$, т. е. наклон прямых на рис. 3 должен быть пропорционален величине градиента поля. Отношение наклонов прямых на рис. 3 также согласуется с оценкой (10).

3.3. Анализ работ [60, 61]. В литературе встречается мнение (см., например, [43]), что в работе [60] по методике, подробно изложенной в [61], впервые было опытным путем доказано существование эффекта аномальной диффузии в пористых материалах, предсказанное в [14]. Посвятим п. 3.3 анализу статьи [60].

В работе [60] изучалась релаксация продольной намагниченности протонов и дейтронов в водонаполненных стеклах с наноразмерными порами. В этом случае $h \gg H$, поэтому наибольшую часть времени молекулы проводят в адсорбированном состоянии. Из сравнения данных по релаксации намагниченности ядер тяжелой и легкой

воды был сделан вывод о преобладании механизма молекулярной переориентации, вызванной перемещениями молекул по объему пор с одного места на поверхности на другое («molecular reorientations mediated by translational displacements», RMTD).

Поясним смысл RMDT. Геометрия пор хаотична, поэтому последовательные акты адсорбции можно понимать как случайные изменения ориентации молекул в пространстве. Изменения пространственной ориентации оси, соединяющей протоны в молекуле легкой воды, приводят к скачкообразным изменениям величины магнитного диполь-дипольного взаимодействия U_{pp} между ее протонами. Это приводит к диффузии по углу φ , аналогичной рассмотренной в п. 3.1, т. е. к релаксации намагниченности протонов. Механизм RMTD подтвержден численным расчетом [62]. Что касается тяжелой воды, то в ней преобладает взаимодействие квадрупольных моментов дейтронов с внутримолекулярным электрическим полем. На этом фоне взаимодействие их магнитных моментов друг с другом и с ППЦ пренебрежимо мало. В [60] были измерены зависимости времени $T_1(B)$ продольной релаксации ядерных спинов от величины магнитного поля B , при наличии которого происходила эта релаксация. Обнаружено, что для легкой и тяжелой воды величины $T_1(B)/T_1^{\text{bulk}}(B)$ практически совпадают. Отсюда авторы заключили, что основным механизмом релаксации в их опыте является RMTD. В связи с этим отметим несколько обстоятельств.

1) Как говорилось выше, при очередной адсорбции протон с вероятностью $\sim f$ оказывается вблизи ППЦ. Отношение энергии U_{pc} взаимодействия протона с ППЦ и с другим протоном в той же молекуле (U_{pp}) составляет величину порядка

$$\frac{U_{pc}}{U_{pp}} \sim \frac{1}{8} \frac{\mu_i}{\mu_p} \sim 1,5 \cdot 10^2.$$

Здесь учтено, что расстояние между протонами в молекуле примерно в два раза меньше, чем между молекулой и ППЦ. Тогда отношение скорости релаксации на ППЦ к таковой по механизму RMTD будет порядка

$$\frac{\Lambda_{20}^{\text{SPC}}}{\Lambda_{20}^{\text{RMDT}}} \sim f \left(\frac{U_{pc}}{U_{pp}} \right)^2 \sim 2 \cdot 10^4 f.$$

Вполне вероятно, что в пористом стекле, использованном в [60], величина f была сравнима с нашей (данных об f в рассматриваемой работе не приводится). В этом случае пренебрегать релаксацией протонов на ППЦ нельзя.

2) В [60] была также измерена описывающая продольную релаксацию функция корреляции $G(t)$, пропорциональная интегралу (подробности приведены в [60]):

$$G(t) \propto \int_0^{\infty} g(\rho) P(\rho, t) \rho d\rho. \quad (78)$$

Здесь $g(\rho)$ — корреляционная функция, характеризующая изменение пространственной ориентации молекул, адсорбированных на разных участках поверхности пор. По смыслу характерный размер L_g , входящий в эту функцию, это размер пор H . Далее функция $P(\rho)$ в формуле (78) — это функция распределения по смещениям ρ молекулы вдоль поверхности. Она определяет вероятность $dW = P(\rho, t) 2\pi\rho d\rho$ нахождения молекулы в момент $t \ll t_h$ в интервале $(\rho, \rho + d\rho)$ расстояний ρ от места

старта $\rho = 0$ при $t = 0$ (напомним в этой связи, что при $t \ll t_h$ молекула находится в основном в адсорбированном состоянии). Отметим, что обе эти функции *a priori* неизвестны. Авторы [60], следуя [14], предположили, что $P(\rho, t)$ при $t \ll t_h$ совпадает с $F_S(\rho, t)$ из (41). Функция $G(t)$ найдена из измерений, и после этого в предположении, что $P(\rho, t) = F_S(\rho, t)$, из формулы (78) была найдена функция $g(\rho)$. Оказалось, что

$$L_g \sim H. \quad (79)$$

Как в [60], так и в последующих публикациях, совпадение (79) считается достаточным для доказательства предсказанного в [14] эффекта аномальной диффузии в пористых материалах. Ясно, что такой подход сомнителен. Необходимо из опытов показать, что $P(\rho, t) = F_S(\rho, t)$, не предполагая этого заранее. При этом из (78) требуется найти еще и $g(\rho)$. Очевидно, что нельзя найти две неизвестные функции $g(\rho)$ и $P(\rho, t)$, располагая одной известной функцией $G(t)$: для любых $P(\rho, t)$ и $G(t)$ всегда можно подобрать такую $g(\rho)$, чтобы выполнялось соотношение (78).

3) При получении оценки (79) в [60] было принято значение

$$c = 270 \text{ см/с},$$

которое противоречит величине (74), полученной в наших опытах. Кроме того, оно выглядит слишком большим для конденсированной среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе по методу КПМГ измерена скорость поперечной релаксации намагниченности протонов воды, заполняющей пустоты между стеклянными шариками. Диаметр шариков был выбран так, чтобы можно было пренебречь поперечной релаксацией спинов протонов молекул воды в объеме пор по сравнению с релаксацией их на поверхностях. Обнаружено, что при таких условиях связанное с диффузией протонов изменение скорости релаксации пропорционально величине интервала времени между последовательными сигналами спинового эха, а не квадрату этой величины, как в объемной воде. Показано, что в основе этого явления лежит механизм поверхностной диффузии, перемежаемой переходами в объем [14] (the bulk mediated surface diffusion, BMSD), который приводит к нефиковскому закону диффузии молекул в приповерхностном слое. Такой режим осуществляется при одновременном выполнении условий (32) и (50). Полученные результаты являются первым прямым экспериментальным свидетельством в пользу механизма BMSD.

Вычислена толщина h указанного приповерхностного слоя. Принято считать, что эта толщина, обозначенная в формуле (2) как λ , составляет несколько молекулярных размеров (см., например, [3]), т.е. $\lambda \sim 1$ нм. В действительности, как видно из (75), она на три порядка больше. Тем самым формула (2), написанная фактически из интуитивных соображений и являющаяся базовой при исследованиях пористых материалов методами ЯМР, получает теоретическое обоснование и в основе ее лежит механизм BMSD. Появляется возможность с ее использованием и с учетом результата (68) определять микроскопические характеристики процесса адсорбции молекул на поверхности пор. Тем самым представленные результаты могут найти практическое применение в порометрии и других областях.

Приложение А

СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- T_1, T_2 — времена продольной и поперечной релаксации ядерных спинов;
 $\Lambda_2 = 1/T_2$ — скорость поперечной релаксации;
 Λ_B — скорость поперечной релаксации в объеме жидкости;
 Λ_S — вклад от поверхностей пор в наблюдаемую скорость поперечной релаксации;
 Λ_S^0 — скорость поперечной релаксации в приповерхностном слое жидкости, прилегающем к поверхностям стенок пор;
 λ — предполагаемая в литературе толщина приповерхностного слоя;
 h — истинная толщина приповерхностного слоя;
 H — характерный размер пор;
 B_0 — величина основного магнитного поля, создающего поляризацию ядерных спинов;
 $\gamma_p = 2,68 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Тл}^{-1}$ — гиромангнитное отношение для протонов;
 ППЦ — поверхностные парамагнитные центры;
 G — величина градиента модуля магнитного поля;
 G_{ext} — налагаемый на образец градиент магнитного поля;
 G_{int} — градиент магнитного поля, обусловленный неоднородностью пористого водонаполненного вещества;
 D — коэффициент самодиффузии молекул в жидкой воде;
 Λ_{20} — скорость поперечной релаксации ядерных спинов в однородном магнитном поле;
 Λ_{2D} — вклад в скорость поперечной релаксации, обусловленный наличием градиента магнитного поля;
 χ — локальная магнитная восприимчивость пористого водонаполненного образца;
 p_d — вероятность релаксации спина в отдельном акте адсорбции молекулы воды на поверхность поры;
 p_A — вероятность адсорбции молекулы жидкой воды при достижении ею поверхности пор (коэффициент аккомодации);
 b — характерный размер элементарного диффузионного скачка молекулы в объемной воде;
 τ_d — характерное время нахождения молекулы воды в адсорбированном состоянии;
 $c \sim b/(p_A \tau_d)$ — характерная скорость перемещения молекулы вдоль поверхности пор в режиме супердиффузии;
 $t_h \sim h/c \sim D/c^2$ — характерная длительность супердиффузионного перемещения молекул вдоль поверхности пор;
 $\varphi_0 = p_A D/b$;
 $NB(t), NS(t)$ — соответственно числа молекул, находящихся в момент времени t в объеме пор и в адсорбированном состоянии при их старте в момент $t = 0$ из определенной точки, находящейся в объеме или на поверхности пор;
 τ — половина периода времени между π -импульсами в КПМГ-последовательности;
 $\tau_0 = \sqrt{2/(\gamma_p G)}$;
 T_0 — наибольшая характерная величина τ , вплоть до которой сохраняется линейная зависимость от τ диффузионного вклада Λ_{2D} в скорость поперечной релаксации ядерных спинов на поверхности пор;
 D_φ — коэффициент диффузии ядерных спинов по углам, обусловленной деполяризацией на ППЦ.

Приложение Б

ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ТРАЕКТОРИЯМ

Результат (63), (64) лежит в основе выводов данной работы, поэтому важно получить его другим независимым способом, который интересен и в методическом отношении.

Обратимся к формуле (53). На временном интервале $\tau < t < 2\tau$ смещение протона вдоль оси y удобно отсчитывать от его истинного положения $y(\tau)$ при $t = \tau$: $y(t) = y(\tau) + \bar{y}(t - \tau)$, где $\bar{y}(0) = 0$. Это дает (см. формулу (54)):

$$\Delta\varphi_2 = \beta y(\tau)\tau + \beta \int_0^\tau dt \bar{y}(t).$$

Учитывая случайный характер диффузии, запишем искомую амплитуду сигнала при $t = 2\tau$ как $S(2\tau) = S_1 S_2$, где

$$S_1 = \left\langle \exp \left[-i\beta \int_0^\tau dt y(t) + i\beta y(\tau)\tau \right] \right\rangle, \quad (80)$$

$$S_2 = \left\langle \exp \left[i\beta \int_0^\tau dt y(t) \right] \right\rangle.$$

Здесь и далее для упрощения записи формул верхнюю черту в обозначении $\bar{y}(t)$ в выражении для S_2 опускаем.

Амплитуды S_2 и S_1 вычислим методом интегралов по траекториям. Разделим интервал $0 < t < \tau$ на N интервалов $n = 1, 2, \dots, N$ с малой длительностью $\Delta t = \tau/N$ и устремим $N \rightarrow \infty$. Введем обозначения $y_n \equiv y(t_n)$, $t_n = n\Delta t$. Тогда $\int_0^\tau dt y(t) \approx \Delta t \sum_{n=1}^N y_n$ и

$$S_2 = \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dy_n f(y_n, y_{n-1}) \exp(iy_n \bar{\beta}). \quad (81)$$

Здесь $y_0 = 0$, $\bar{\beta} = \beta\Delta t$. Далее $dW_n = dy_n f(\Delta y_n)$ — вероятность протону на n -м шаге оказаться в координатном отрезке $(y_n, y_n + dy_n)$ при условии, что предыдущий $(n-1)$ -й шаг начинается со значения координаты y_{n-1} . Вследствие равноправности точек на поверхности поры эта вероятность зависит только от разности координат $\Delta y_n = y_n - y_{n-1}$, поэтому

$$S_2 = \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dy_n f(\Delta y_n) \exp(iy_n \bar{\beta}).$$

Функцию $f(\Delta y)$ получаем интегрированием распределения (41) по x :

$$f(\Delta y) = \frac{\eta}{\pi(\Delta y^2 + \eta^2)}, \quad (82)$$

где $\eta = c\Delta t$. Принимая во внимание (82), произведем интегрирование по dy_N в (81):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy_N f(y_N - y_{N-1}) \exp(iy_N \bar{\beta}) = \exp(iy_{N-1} \bar{\beta} - \eta \bar{\beta}).$$

Таким образом, интегрирование по dy_N дает множитель $\exp(-\eta \bar{\beta})$, а интеграл по dy_{N-1} принимает вид

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy_{N-1} f(y_{N-1} - y_{N-2}) \exp(iy_{N-1} \cdot 2\bar{\beta}).$$

Здесь, по сравнению с предыдущим шагом интегрирования, имеем множитель $\exp(iy_{N-1} 2\bar{\beta})$ вместо $\exp(iy_N \bar{\beta})$, поэтому

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy_{N-1} f(y_{N-1} - y_{N-2}) \exp(iy_{N-1} 2\bar{\beta} - \eta \bar{\beta}) = \exp(iy_{N-2} 2\bar{\beta} - 2\eta \bar{\beta}).$$

Продолжая этот процесс, в пределе $N \rightarrow \infty$ получаем

$$\begin{aligned} S_2 &= \exp[-N\eta \bar{\beta} - (N-1)\eta \bar{\beta} - \dots - 2\eta \bar{\beta} - \eta \bar{\beta}] = \\ &= \exp\left[-\frac{N(N+1)}{2}\eta \bar{\beta}\right] \rightarrow \exp\left(-\frac{1}{2}c\gamma_P G \sin \theta \tau^2\right). \end{aligned}$$

Для расчета S_1 перепишем формулу (80) в виде

$$S_1 = \left\langle \exp\left[-i\beta \int_0^\tau dt \cdot r(t)\right] \right\rangle,$$

где $r(t) = y(t) - y(\tau)$. Как и раньше, разделим интервал $(0, \tau)$ на N одинаковых отрезков длиной $\Delta t = \tau/N$. Тогда

$$S_1 = \lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} dr_n f(\Delta r_n) \exp(-ir_n \bar{\beta}),$$

где

$$\begin{aligned} r_n &= y(\tau - n\Delta t) - y(\tau), \\ \Delta r_n &= y_{n-1} - y_n = y[\tau - (n-1)\Delta t] - y(\tau - n\Delta t). \end{aligned}$$

Повторяя проделанную выше процедуру, заключаем, что $S_1 = S_2$. Окончательно амплитуда сигнала при $t = 2\tau$, т. е. амплитуда спинового эха принимает вид:

$$E(2\tau) = QN_P \cos(2\omega_0\tau) \exp(-\Lambda_2^0 \cdot 2\tau),$$

где Λ_2^0 дается формулами (63), (64).

Приложение В

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ФОРМУЛЫ (6) ДЛЯ BMSD-ДИФФУЗИИ

В литературе результат (6) доказывается (см., например, [16]) с использованием метода [63], в основе которого лежит предположение о фиковском механизме диффузии молекул. Для BMSD это несправедливо. По этой причине здесь требуется особое рассмотрение.

Вновь обратимся к описывающим BMSD уравнениям (58), (59). Пусть $F_S^n(\varphi)$ — распределение по углу φ в момент n -го спинового эха. Первое эхо, имеющее номер $n = 1$, возникает спустя время 2τ после $\pi/2$ -импульса, которому соответствует $t = 0$. Формально $\pi/2$ -импульс можно считать эховым сигналом с номером $n = 0$, которому, согласно (59), соответствует начальное условие

$$F_S^0(\varphi) = \delta(\varphi). \tag{83}$$

Согласно (61) сразу перед следующим π -импульсом

$$F_S(\varphi) = \int_0^{2\pi} G(\tau, y, \varphi - \varphi') F_S^n(\varphi') d\varphi',$$

а сразу после него

$$F_S(\varphi) = \int_0^{2\pi} G(\tau, y, -\varphi - \varphi') F_S^n(\varphi') d\varphi'.$$

Отсюда, снова воспользовавшись формулой (61), заключаем, что в момент $(n + 1)$ -го эха функция распределения по углу φ равна

$$F_S^{n+1}(\varphi) = \int_0^{2\pi} L(\varphi, \varphi') F_S^n(\varphi') d\varphi', \tag{84}$$

где

$$\begin{aligned} L(\varphi, \varphi') &= \int_0^{2\pi} G(\tau, y, \varphi - \varphi'') G(\tau, y, -\varphi'' - \varphi') d\varphi'' = \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \exp [im(\varphi + \varphi') - 2\gamma(\tau)|m| - 2D_\varphi\tau m^2]. \end{aligned} \tag{85}$$

Решение рекуррентного уравнения (84) ищем в виде

$$F_S^n(\varphi) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_m^n e^{im\varphi}. \tag{86}$$

Отсюда из (84) и (85) для коэффициентов C_m^n получаем уравнение

$$C_m^{n+1} = C_{-m}^n \exp \{ -2n [\gamma(\tau) |m| + D_\varphi \tau m^2] \}. \quad (87)$$

Из (83) и известной формулы

$$\frac{1}{2\pi} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{imx} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x - 2\pi n)$$

следует, что

$$C_m^0 = \frac{1}{2\pi}.$$

Совместно с (87) это дает:

$$C_m^n = \frac{1}{2\pi} \exp \{ -2n [\gamma(\tau) |m| + D_\varphi \tau m^2] \}.$$

Подставив этот результат в (86), получаем для амплитуды n -го эха формулу, согласующуюся с (6):

$$S(t_n) = \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i\varphi} F_S^n(\varphi) = \exp[-\Lambda_2^0(\tau) t_n],$$

где скорость $\Lambda_2^0(\tau)$ определена в (63).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kimmich R.* NMR Tomography, Diffusometry, Relaxometry. Berlin: Springer-Verlag, 1997.
2. *Callaghan P. T.* Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. Oxford: Clarendon, 1991.
3. *Korb J. P.* Nuclear Magnetic Relaxation of Liquids in Porous Media // New J. Phys. 2011. V. 13. P. 035016.
4. *Petrov O. V., Furo I.* A Joint Use of Melting and Freezing Data in NMR Cryoporometry // J. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2008. V. 54. P. 83–91.
5. *Song Y.* Using Internal Magnetic Fields to Obtain Pore Size Distributions of Porous Media // Conc. Magn. Reson. A. 2003. V. 18. P. 97–110.
6. *Puskarczyk E.* Nuclear Magnetic Resonance Signals Fitting Method Using “Distribution” Program // Proc. SXXXIX Polish Sem. on Nuclear Magnetic Resonance and Its Applications. Krakow: Inst. of Nucl. Phys., 2006. P. 77–93.
7. *Almagor E., Belfort G.* Relaxation Studies of Adsorbed Water on Porous Glass: I. Varying Coverages and Pore Size at Constant Temperature // J. Coll. Interface Sci. 1978. V. 66. P. 146–152.
8. *Kleinberg R. L., Kenyon W. E., Mitra P. P.* Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Rock // J. Magn. Reson. A. 1994. V. 108. P. 206–214.
9. *Kimmich R.* Strange Kinetics, Porous Media, and NMR // Chem. Phys. 2002. V. 284. P. 253–285.

10. Valiullin R., Skirda V.J. Time-Dependent Self-Diffusion Coefficient of Molecules in Porous Media // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 452–458.
11. Song Y., Cho H., Hopper T. et al. Magnetic Resonance in Porous Media: Recent Progress // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 052212.
12. D'Orazio F., Bhattaharja S., Halperin W.P. et al. Molecular Diffusion and Nuclear-Magnetic Resonance Relaxation of Water in Unsaturated Porous Silica Glass // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 9810–9818.
13. Akkurt R., Bachman H.N., Minh C.C. et al. Nuclear Magnetic Resonance Comes Out of Its Shell // Oilfield Rev. 2009. V. 20. P. 4–23.
14. Vychuk O.V., O'Shaughnessy B. Anomalous Diffusion of Surface-Active Species at Liquid-Fluid and Liquid-Solid Interfaces // J. Phys. II (France). 1994. V. 4. P. 1135–1156.
15. Redfield A.G. On the Theory of Relaxation Processes // IBM J. of Research and Development. 1957. V. 1. P. 19–31.
16. Сликтер Ч. Основы магнитного резонанса. М.: Мир, 1981.
17. Перепухов А.М., Кишенков О.В., Меньшиков Л.И., Максимычев А.В., Александров Д.А. Проявление эффекта аномальной диффузии в поровых жидкостях // Тр. МФТИ. 2015. Т. 7. С. 174–183.
18. Chen S., Miao P., Watson A.T. Characterization of Pore Structures Using NMR-Restricted Diffusion Measurements // SPE Annual Tech. Conf. and Exhibition. Document IDSPE-24812-MS. Washington, D.C. Oct. 4–7, 1992; doi.org/10.2118/24812-MS.
19. Carr H.Y., Purcell E.M. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 630–638.
20. Meiboom S., Gill D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times // Rev. Sci. Instrum. 1958. V. 29. P. 688–691.
21. Hahn E.L. Spin Echoes // Phys. Rev. 1950. V. 80. P. 580–594.
22. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во Санкт-Петербург. ун-та, 2000.
23. Glasel J.A., Lee K.H. Interpretation of Water Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Times in Heterogeneous Systems // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 970–978.
24. Brown R.J.S., Fantazzini P. Conditions for Initial Quasilinear T_2^{-1} versus τ for Carr-Purcell-Meiboom-Gill NMR with Diffusion and Susceptibility Differences in Porous Media and Tissues // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 14823–14834.
25. Korb J.P., Hodges M.W., Gobron T., Bryant R.G. Anomalous Surface Diffusion of Water Compared to Aprotic Liquids in Nanopores // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. P. 3097–3106.
26. Godefroy S., Korb J.P., Fleury M., Bryant R.G. Surface Nuclear Magnetic Relaxation and Dynamics of Water and Oil in Macroporous Media // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. P. 021605.
27. Perepukhov A., Kishenkov O., Maximychev A., Gudenko S., Menshikov L., Alexandrov D. Paramagnetic Mechanism of NMR Relaxation of Fluids in Silicates // Microporous & Mesoporous Materials. 2015. V. 205. P. 7–10.
28. Latour L.L., Mitra P.P., Kleinberg R.L., Sotak C.H. Time-Dependent Diffusion Coefficient of Fluids in Porous Media as a Probe of Surface-to-Volume Ratio // J. Magn. Res. A. 1993. V. 101. P. 342–346.
29. Johnson D.L., Plona T.J., Scala C., Pasiерб F., Kojima H. Tortuosity and Acoustic Slow Waves // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. P. 1840–1844.
30. Pisani L. Simple Expression for the Tortuosity of Porous Media // Transp. Porous Med. 2011. V. 88. P. 193–203.
31. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.

32. Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И. Задачи по квантовой механике. М.: Наука, 1992.
33. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
34. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во КГУ, 1987.
35. Grebenkov D. S. NMR Survey of Reflected Brownian Motion // *Rev. Mod. Phys.* 2007. V. 79. P. 1078–1137.
36. de Swiet T. M. Decay of Nuclear Magnetization by Bounded Diffusion in a Constant Field Gradient // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 5597–5604.
37. Mitchell J., Chandrasekera T. C., Gladden L. F. Obtaining True Transverse Relaxation Time Distributions in High-Field NMR Measurements of Saturated Porous Media: Removing the Influence of Internal Gradients // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 244705.
38. Mitchell J., Chandrasekera T. C., Johns M. L., Gladden L. F. Nuclear Magnetic Resonance Relaxation and Diffusion in the Presence of Internal Gradients: The Effect of Magnetic Field Strength // *Phys. Rev. E.* 2010. V. 81. P. 026101.
39. Zhang Y., Xiao L., Liao G., Blümich B. Direct Correlation of Internal Gradients and Pore Size Distributions with Low Field NMR // *J. Magn. Res.* 2016. V. 267. P. 37–42.
40. Sen P. N., Andre A., Axelrod S. Spin Echoes of Nuclear Magnetization Diffusing in a Constant Magnetic Field Gradient and in a Restricted Geometry // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 6548–6555.
41. Kimmich R., Stapf S., Maklakov A. I., Skirda V. D., Khosina E. V. Self-Diffusion in Fluids in Porous Glass: Confinement by Pores and Liquid Adsorption Layers // *Magn. Reson. Imag.* 1996. V. 14. P. 793–797.
42. Klafter J., Shlesinger M. F., Zumofen G. Beyond Brownian Motion // *Phys. Today.* 1996. V. 49. P. 33–39.
43. Chechkin A. V., Zaid I. M., Lomholt M. A., Sokolov I. M., Metzler R. Bulk-Mediated Surface Diffusion along a Cylinder: Propagators and Crossovers // *Phys. Rev. E.* 2009. V. 79. P. 040105R.
44. Revelli J. A., Budde C. E., Prato D., Wio H. S. Bulk-Mediated Surface Diffusion: Non-Markovian Desorption Dynamics // *New J. Phys.* 2005. V. 7. P. 16.
45. Учайкин В. В. Автомодельная аномальная диффузия и устойчивые законы // *УФН.* 2002. Т. 173. С. 847–876.
46. Farrher G., Ardelean I., Kimmich R. Probing Four Orders of Magnitude of the Diffusion Time in Porous Silica Glass with Unconventional NMR Techniques // *J. Magn. Reson.* 2006. V. 182. P. 215–220.
47. Li Y., Farrher G., Ardelean I., Kimmich R. Sub- and Superdiffusive Molecular Displacement Laws in Disordered Porous Media Probed by Nuclear Magnetic Resonance // *Phys. Rev. E.* 2006. V. 74. P. 066309.
48. Holzenkämpfer E., Richter F. W., Stuke J., Voget-Grote U. Electron Spin Resonance and Hopping Conductivity of α -SiO_x // *J. Non-Crystalline Solids.* 1979. V. 32. P. 327–338.
49. Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology V. 2 // Eds. G. Pacchioni, L. Skuja, D. L. Griscom Springer Sci. & Business Media, 2012.
50. Kohn H. W. Paramagnetic Studies of Radiation Damage in Silica Gel // *J. Chem. Phys.* 1960. V. 33. P. 1588.
51. Saito H., Nagashima Y., Hyodo T., Chang T. Detection of Paramagnetic Centers on Amorphous-SiO₂ Grain Surfaces Using Positronium // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. R689.

52. Wang J. H. Self-Diffusion Coefficients of Water // *J. Phys. Chem.* 1965. V. 69. P. 4412.
53. Morita A., Sugiyama M., Kameda H., Koda S., Hanson D. Mass Accommodation Coefficient of Water: Molecular Dynamics Simulation and Revised Analysis of Droplet Train/Flow Reactor Experiment // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 9111–9120.
54. Vieceli J., Roeselova M., Tobias D. Accommodation Coefficients for Water Vapor at the Air/Water Interface // *J. Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 393. P. 249–255.
55. Winkler P. M., Vrtala A., Rudolf R. et al. Condensation of Water Vapor: Experimental Determination of Mass and Thermal Accommodation Coefficients // *J. Geophys. Res.: Atmospheres.* 2006. V. 111. D19202; doi: 10.1029/2006JD007194.
56. Kong X., Thomson E. S., Papagiannakopoulos P. et al. Water Accommodation on Ice and Organic Surfaces: Insights from Environmental Molecular Beam Experiments // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. P. 13378–13386.
57. Kong X., Papagiannakopoulos P., Thomson E. S. et al. Water Accommodation and Desorption Kinetics on Ice // *J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 118. P. 3973–3979.
58. Mamontov E., Vlcek L., Wesolowski D. J. et al. Dynamics and Structure of Hydration Water on Rutile and Cassiterite Nanopowders Studied by Quasielastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulations // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. P. 4328–4341.
59. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
60. Stapf S., Kimmich R., Seitter R. O. Proton and Deuteron Field-Cycling NMR Relaxometry of Liquids in Porous Glasses: Evidence for Levy Walk Statistics // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 2855–2858.
61. Kimmich R., Anardo E. Field-Cycling NMR Relaxometry // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 2004. V. 44. P. 257–320.
62. Valiullin R., Kimmich R., Fatkullin N. Levy Walks of Strong Adsorbates on Surfaces: Computer Simulation and Spin-Lattice Relaxation // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. P. 4371–4375.
63. Torrey H. C. Bloch Equations with Diffusion Terms // *Phys. Rev.* 1956. V. 104. P. 563–565.
64. Фаткуллин Н. Ф. Спиновая релаксация и диффузионное затухание амплитуды спинового эха частицы, движущейся в случайном гауссовском магнитном поле // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 101. С. 1561–1571.
65. Фаткуллин Н. Ф. Теория диффузного затухания сигнала спинового эха в среде со случайными препятствиями // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 98. С. 2030–2037.
66. Маклаков А. И., Фаткуллин Н. Ф., Двояшкин Н. К. Исследование самодиффузии молекул жидкости в средах со случайными препятствиями методом стимулированного спинового эха // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 101. С. 901–912.
67. Mitra P. P., Sen P. N. Effects of Microgeometry and Surface Relaxation on NMR Pulsed-Field-Gradient Experiments: Simple Pore Geometries // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 45. P. 143–156.
68. Robertson B. Spin-Echo Decay of Spins Diffusing in a Bounded Region // *Phys. Rev.* 1966. V. 151. P. 273–277.
69. Valckenborg R. M. E., Huinink H. P., Sande J. J., Kopinga K. Random-Walk Simulations of NMR Dephasing Effects Due to Uniform Magnetic-Field Gradients in a Pore // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65. P. 021306.

Получено 6 марта 2021 г.