

интервал, заключенный между первыми нулевыми значениями функции взаимной корреляции.

Для определения влияния метода «скользящего среднего» на величины, входящие в выражение (4), были вычислены функции взаимной корреляции для записей пульсаций температуры, полученных синхронно в двух точках, разнесенных в пространстве при различных значениях μ .

В результате анализа полученных данных было установлено, что временные смещения максимумов функций взаимной корреляции τ_k не зависят от μ . Тенденция к сохранению значений τ_k при различных μ может указывать на то, что неоднородности разных размеров (лежащие в пределах разрешающей способности измерительной системы) переносятся с одной и той же скоростью. Сравнение значений временного параметра τ_s , вычисленного при различных μ , показало, что τ_s имеет максимальное значение при $\mu=1$. При увеличении μ τ_s уменьшается, и начиная с $\mu=4$ с и до $\mu=12$ с практически остается постоянным. При дальнейшем увеличении μ τ_s возрастает. Наличие участка, где τ_s не зависит от μ , так же, как и в случае временного радиуса корреляции, по-видимому, свидетельствует о наличии в рассматриваемых записях пульсаций температуры спектра частот с преобладающей амплитудой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев В. Д., Миркотан С. Ф., Кияновский М. П., Березин Ю. В. «Изв. вузов», физика, № 1, 1960.
2. Шелковников Н. К., Миркотан С. Ф., Хунджуа Г. Г. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 1, 1968.
3. Шелковников Н. К. «Вестн. Моск. ун-та», сер. физ., астрон., № 6, 1971.

Поступила в редакцию
19.6 1973 г.

Кафедра
физики моря и вод суши

УДК 539.143.43.

А. С. БУКИН, О. А. БУКИНА, В. И. КВЛИВИДЗЕ

ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВОДЫ В ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ

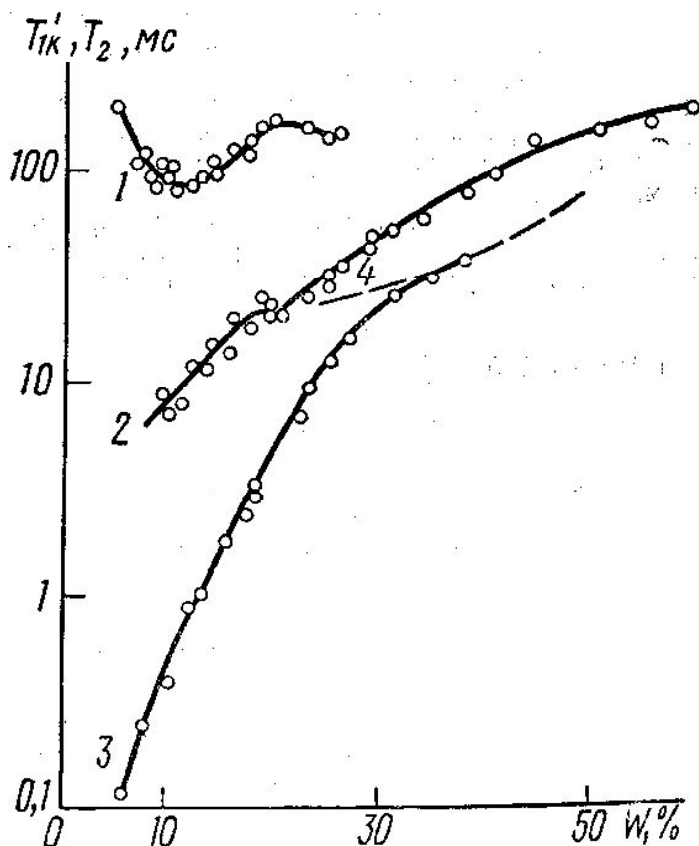
Ядерная магнитная релаксация сорбированной воды в большинстве случаев определяется ядерным дипольным и электронно-ядерным механизмами. При этом только в первом случае можно сделать надежные выводы о характере молекулярного движения. Ионнообменные смолы (иониты) могут быть получены с достаточно низким содержанием парамагнитных ионов и потому являются удобными объектами для изучения состояния сорбированной воды. С помощью ядерного магнитного резонанса вода в ионитах исследовалась методом спектроскопии высокого разрешения [1—3] и методом спинового эха [4, 5], однако основное внимание в этих работах было уделено изучению максимально насыщенных водой образцов.

В настоящей работе измерено продольное (T_1) и поперечное (T_2) время релаксации воды, сорбированной ионитом, в начальной области заполнений¹. Особое внимание было обращено на получение образца с минимумом парамагнитных примесей. Исходный образец (с обменной емкостью 4,6 мэкв/г) отмывался от парамагнитных ионов последовательным пропусканием через него горячей 0,5N соляной кислоты и 0,5N щелочи. После пятикратного повторения цикла смола была переведена в Na^+ форму и промыта избыточным количеством воды. Контроль степени очистки, проведенный по методу [6], показал, что в нашем образце релаксация определяется диполь-дипольным взаимодействием протонов. Введение ионов Mn^{2+} в количестве $2 \cdot 10^{-4}$ вес. % привело к значительному (для продольной релаксации в 2 раза) изменению скорости релаксации. Таким образом, содержание парамагнитных ионов в чистом образце ниже указанной величины.

Времена релаксации измерялись при температуре $25 \pm 2^\circ C$ на 12 МГц импульсном спектрометре, работающем с накоплением и цифровой регистрацией амплитуды спинового эха. T_1 измерялось 4-импульсным методом $\frac{\tau}{2} - \pi - \frac{\pi}{2} - \pi$. Ошибка изме-

¹ Образец катионита КУ-2×8 был любезно представлен нам Н. И. Николаевым, за что авторы приносят глубокую благодарность.

рения не превышала $\pm 5\%$. Измерение T_2 методом Хана [7] проводилось с точностью $\pm 2\%$ при влажности меньше 25% ; при большей влажности точность ухудшалась из-за влияния самодиффузии. Сорбция паров воды ионитом проводилась на адсорбционно-вакуумной установке, количество сорбированной воды определялось взвешиванием с точностью $0,1\%$ от веса сухого образца. Времена релаксации измерялись как в процессе сорбции, так и в процессе десорбции воды.



Зависимость наблюдаемых времен релаксации от влажности образца: 1 — T'_{1a} , 2 — T'_{1b} , 3 — T_2 , 4 — данные работы [3]

После первого цикла сорбция—десорбция был проведен второй цикл. Совпадение в пределах ошибки измерения результатов свидетельствует о том, что необратимых изменений в процессе высушивания и набухания ионита не произошло. Эксперимент показал, что на десорбционной ветви изотермы равновесное состояние достигается быстрее, чем на сорбционной, и приведенные ниже данные относятся к десорбционному процессу.

Как видно из рисунка, при низких влажностях продольная релаксация характеризуется одним временем T'_{1a} , а при влажности 9% , соответствующей приблизительно 1 молекуле воды на обменный центр, появляется вторая фаза b с временем релаксации T'_{1b} . Обе фазы сосуществуют до влажности 35% , однако количественно охарактеризовать фазу a удается только до влажности 25% . Для поперечной релаксации во всем диапазоне влажности наблюдается только одно время релаксации. Сравнение амплитуды спинового эха исследуемого образца и образца с известным содержанием протонов показало, что все протоны сорбированной ионитом воды дают вклад в амплитуду эха. Следовательно, мы не теряем одну из фаз в процессе измерения T_2 .

Полученная в [4] зависимость T_2 от влажности ионита количественно хорошо согласуется с нашими данными, однако двухфазного поведения по T_1 в [4] не обнаружено. На наш взгляд, это расхождение связано с тем, что использованный авторами [4] «нуль-метод» измерения T_1 является неудачным для регистрации многофазной релаксации. Кроме того, насыщение ионита водой проводилось в [4] на воздухе, что может исказить картину релаксации за счет парамагнитных молекул кислорода.

Теоретическое рассмотрение ядерной релаксации в гетерогенной многофазной системе проведено в [8]. Показано, что в случае двух фаз зависимость амплитуды эха a_m от промежутка времени τ между радиочастотными импульсами имеет вид

$$a_m(\tau) = a_{ma} \exp\left(-\frac{m\tau}{T'_{ma}}\right) + a_{mb} \exp\left(-\frac{m\tau}{T'_{mb}}\right), \quad (m = 1, 2). \quad (1)$$

Величины T'_{mk} ($k = a, b$) связаны с истинными временами релаксации T_{mk} следующим соотношением:

$$\frac{1}{T'_{mk}} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{T_{ma}} + \frac{1}{T_{mb}} + c_a + c_b \pm \left[\left(\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{ma}} + c_b - c_a \right)^2 + 4c_a c_b \right]^{1/2} \right\}, \quad (2)$$

где $\frac{1}{c_k}$ — время жизни протона в фазе k ; знак плюс берется для $k=a$, знак минус для $k=b$. При выполнении неравенств

$$\frac{1}{c_a} \gg T_{ma}, \quad \frac{1}{c_b} \gg T_{mb}. \quad (3a)$$

(медленный обмен) в (1) наблюдаются обе экспоненты, и их показатели определяют истинные времена релаксации $T'_{mk} = T_{mk}$. Если выполняются обратные соотношения

$$\frac{1}{c_a} \ll T_{ma}, \quad \frac{1}{c_b} \ll T_{mb}, \quad (3b)$$

то гетерогенность системы замаскирована: наблюдается одна экспонента, определяющая средневзвешенное время релаксации (быстрый обмен). Из этого (с учетом $T_1 \gg T_2$) следует, что невозможно одновременное выполнение условий (3a) для продольной и (3b) для поперечной релаксации, следовательно, нельзя одновременно наблюдать 2 фазы для T_1 и одну фазу для T_2 . Однако полученные в [8] условия (3) не учитывают случая, когда $T_{ma} \approx T_{mb}$.

Детальный анализ (2) показал, что при выполнении условий

$$\left| \frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{ma}} \right| \gg \frac{1}{2} |c_a - c_b|, \quad \frac{1}{T_{ma}} \gg c_a \left| 1 - \frac{c_b}{\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{ma}}} \right|, \quad (4a)$$

$$\frac{1}{T_{mb}} \gg c_b \left| 1 + \frac{c_a}{\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{ma}}} \right|$$

решение (2) имеет такой же вид, как и в случае медленного обмена (3a), а при выполнении условий

$$\left| \frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{ma}} \right| \ll 2(c_a + c_b) \quad (4b)$$

решение аналогично случаю быстрого обмена (3b).

Например, если $T_{2a} \approx T_{2b}$, а $T_{1a} \gg T_{1b}$, то условие (4b) будет выполняться для поперечной релаксации и может не выполняться для продольной. В этом случае будут наблюдаться 2 фазы для T_1 и одна фаза для T_2 . Такие соотношения между временами релаксации возможны, если движение ядер характеризуется набором времен корреляции τ_c , вклады которых в величины T_{1k} и T_{2k} различны. Таким образом, в ионите при влажности меньше 35% поперечная релаксация в фазах a и b определяется одинаковыми процессами. Напротив, времена продольной релаксации различаются при этом значительно.

Следовательно, в каждой фазе продольная и поперечная релаксация определяются различными механизмами. С этой точки зрения отношение $T_{1a}:T_{2a}$ в наблюдаемом при 10% влажности минимуме T_{1a} намного превышает величину, характеризующую движение с одним временем корреляции. Наличие минимума T_{1a} свидетельствует о том, что в этой точке выполняется условие $\omega\tau_c = 0,62$, откуда одно из времен корреляции движения в фазе a $\tau_c \sim 10^{-8}$ с. Наличие обмена между фазами может привести к сдвигу положения минимума в сторону больших влажностей.

При исследовании воды в ионитах методом ЯМР высокого разрешения поднимался вопрос [1], в какой мере на ширину линии сигнала влияет неомогенность ионита. На рисунке нанесены значения T_2 , полученные нами путем пересчета результатов работы [3] по ширинам линий, в предположении, что сигнал ЯМР имеет лоренцеву форму. Незначительность отклонения этой кривой от данных, полученных при импульсном измерении T_2 , показывает, что ширина линии ЯМР в ионите в сравниваемом диапазоне влажностей определяется в основном движением протонов сорбированной воды.

Авторы благодарят проф. В. Ф. Киселева за ценные замечания, высказанные при обсуждении данной работы, а также д-ра геол.-минерал. наук А. А. Анапяна за предоставленную возможность работать на релаксометре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gordon J. E. J. Phys. Chem., **66**, 1150, 1962.
2. Манк В. В., Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П. «Украинский химический журнал», **37**, 956, 1971.
3. Dinius R. H., Emerson M. T., Choppin G. R. J. Phys. Chem., **67**, 1178, 1963.
4. Blaedel W. J., Brower L., James T. L., Noggle J. M. Anal. Chem., **44**, 982, 1972.
5. Быстров Г. С., Николаев Н. И., Григорьева Г. А. «Журн. физ. химии», **47**, 1004, 1973.
6. Pfeifer H. NMR-Basic Principles and Progress, **7**, 53, 1972.
7. Hahn E. Phys. Rev., **80**, 580, 1950.
8. Zimmerman J. R., Brittin W. E. J. Phys. Chem., **61**, 1328, 1957.

Поступила в редакцию
14.6 1973 г.

Кафедра
общей физики для химфака

УДК 539.12

А. Б. КУКАНОВ, Н. Д. НАУМОВ

ДВИЖЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ В НЕОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

1. Движение нейтральной частицы, обладающей собственным магнитным моментом, в неоднородных магнитных полях было предметом рассмотрения на основе классической механики в ряде работ [1, 2]. Трудность, которая возникает при квантовомеханическом подходе, состоит в том, что класс полей, для которых можно точно решить уравнение Паули и рассмотреть движение частицы как эволюцию волнового пакета, весьма ограничен. Однако, имея в виду квазиклассический характер движения частицы в некоторых случаях [1—4], можно пойти по пути выбора модельных полей, допускающих точное квантовомеханическое решение. Это оказывается возможным потому, что в некоторых реальных стационарных магнитных полях существуют области, в которых магнитный момент частицы следует за изменением напряженности магнитного поля [5]. Поле такой области будем считать модельным полем, распространенным на все пространство. Так, например, при интерпретации опыта Штерна—Герлаха вместо реального поля

$$H_x = 0, \quad H_y = ay, \quad H_z = H_0 + az, \quad a, H_0 = \text{const} \quad (1)$$

при достаточно большом H_0 в области вблизи плоскости $y=0$ можно выбрать модельное поле [2—4]

$$H_x = H_y = 0, \quad H_z = H_0 + az. \quad (2)$$

Точно также при анализе явлений фокусировки и поляризации пучка нейтральных частиц, обладающих собственным магнитным моментом, вблизи медианной плоскости ($z=0$) в магнитном поле [1]

$$H_\varphi = 0, \quad H_\rho = 2a\rho z, \quad H_z = H_0 + a(\rho^2 - 2z^2), \quad H_0, a = \text{const} \quad (3)$$

можно использовать модельное поле $\mathbf{H} = (0, 0, H_0 + a\rho^2)$. В самом деле, так как время пролета частицей массы $m \sim 10^{-22}$ г (атомом, молекулой) интересующей нас области поля $\tau \sim 10^{-4}$ с [1, 2], то, выбрав начальную ширину волнового пакета $\delta \sim 10^{-8}$ см, получим для «толщины» слоя $\delta_\tau \simeq \frac{\hbar\tau}{m\delta} \sim 10^{-1}$ см. Ясно, что выбором констант H_0 и a можно обеспечить выполнение в этом слое условия адиабатичности [5].

2. Запаздывающая функция Грина (матрица) уравнения Паули имеет вид [6]

$$\Gamma_{pp'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau) = \theta(-\tau) G_{pp'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau); \quad \theta(\tau) = \begin{cases} 1, & \tau > 0, \\ 0, & \tau < 0, \end{cases} \quad (4)$$