

Применение метода ЯМР-томографии для исследования процессов транспорта вещества

И.В.Коптюг, Р.З.Сагдеев

*Международный томографический центр Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3а, факс (383)233–1399*

Описаны современные физико-химические приложения метода ЯМР-томографии при исследовании процессов транспорта вещества. Рассмотрен массоперенос при сорбции газов, жидкостей и растворенных веществ, набухании полимеров и угля, сушке разнообразных материалов. Обсуждены различные способы изучения изотропной, анизотропной и ограниченной диффузии в пористых средах. Представлены подходы к исследованию потоков жидкости, фильтрации, а также течения газов и гранулированных материалов.

Библиография — 373 ссылки.

Оглавление

I. Введение	899
II. Сорбция в пористых материалах	899
III. Набухание полимеров и угля при сорбции растворителей	902
IV. Сушка	906
V. Диффузия	909
VI. Применение метода магнитно-резонансной томографии для изучения потоков	917
VII. Приложение	930

I. Введение

В настоящем обзоре рассмотрены некоторые из наиболее распространенных современных физико-химических приложений метода ЯМР-томографии или магнитно-резонансной томографии (МРТ), преимущественно связанных с исследованием транспорта жидкостей, газов и зернистых материалов. Обзор почти не касается работ, в которых упор сделан на получение спектральных данных, а также на ЯМР-исследования, выполненные без пространственного разрешения. Исключение составляют работы, в которых импульсные градиенты магнитного поля используют для изучения пространственных перемещений молекул за счет диффузии, течения жидкости и других видов движения. Такие публикации включены в обзор из-за их важности, а также потому, что описанные в них эксперименты часто рассматривают как МРТ, но не в обычном пространстве, а в пространстве перемещений молекул. Представленная здесь область исследований настолько обширна, что удалось рассмотреть только часть опубликованных в литературе исследований. Особен-

ности метода МРТ и его применение для исследования материалов, содержащих жидкости, см. в обзоре¹.

II. Сорбция в пористых материалах

1. Общие замечания

Сорбцию чрезвычайно широко применяют во многих технологических процессах, в частности, при сушке и разделении веществ. Транспорт жидкостей и газов в пористых материалах играет важную роль и в катализе. Большое значение вопросы проницаемости имеют для строительных материалов, особенно при создании и использовании инженерных заградительных сооружений и контейнеров радиоактивных отходов. Попадание влаги и солей в строительные материалы может приводить к их ускоренному разрушению по нескольким механизмам, включая замерзание, поглощение ионов и коррозию, а также влияет на их газопроницаемость и теплопроводность.

Актуальным является вопрос о влиянии структуры порового пространства на процессы транспорта в пористых средах. Применение МРТ для изучения этой взаимосвязи весьма перспективно, поскольку метод позволяет исследовать как структуру, так и особенности транспорта для одного и того же образца в идентичных условиях. На транспорт вещества могут существенно влиять не только микронаоднородности с характерными размерами порядка размеров пор, но и макроскопические структурные неоднородности пористых тел, в том числе и связанные со спецификой их приготовления, поэтому метод МРТ широко применяют при исследовании процессов транспорта.

Большинство используемых строительных материалов, почва и многие катализаторы содержат значительные коли-

И.В.Коптюг. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник МТЦ СО РАН. Телефон: (383)233–3561, e-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

Р.З.Сагдеев. Академик, директор того же центра.

Телефон: (383)233–1448, e-mail: itc@tomo.nsc.ru

Область научных интересов авторов: ЯМР, ЭПР, спиновая химия, химическая поляризация ядер, магнитные эффекты, релаксация электронных спинов, томография.

Дата поступления 20 июня 2002 г.

чества парамагнитных ионов, и в первую очередь ионы железа, что значительно уменьшает времена спиновой релаксации жидкостей в порах таких материалов, а в сильных магнитных полях приводит к локальным неоднородностям магнитного поля за счет различия магнитных восприимчивостей веществ на границах раздела фаз. Например, для воды в красном кирпиче из обожженной глины, содержащем значительное количество железа, получено значение $T_2 = 180 - 360$ мкс.²⁻⁴ Соответственно эксперименты по ЯМР часто выполняют в относительно слабом поле ($< 1 - 2$ Тл) и используют большие амплитуды прикладываемых градиентов поля и методики, обеспечивающие малое эффективное время эха.^{5,6}

Значительное изменение содержания жидкости в образце обычно приводит к существенным изменениям времен релаксации (см. работу¹, раздел IV.2). Из-за малых значений T_2 практически невозможно полностью избавиться от релаксационного взвешивания изображений, поэтому изменение амплитуды сигнала не пропорционально изменению содержания жидкости в образце. Кроме того, процессы адсорбции могут сопровождаться заметным изменением температуры, что также отражается на значениях времен релаксации. Поэтому для количественных измерений необходимо использовать стандарты и калибровочные кривые.

В случае воды процессы сорбции обычно приводят к значительному изменению диэлектрических потерь в образце, а наличие парамагнитных ионов влияет на электрическую проводимость образца. Это может вызывать значительные изменения чувствительности спектрометра в результате расстройки резонансного радиочастотного (РЧ) контура, что дополнительно усложняет количественную интерпретацию экспериментальных данных, а в ряде случаев приводит к ее неоднозначности из-за немонотонного изменения амплитуды сигнала при монотонном изменении количества жидкости.^{7,8} По этой причине в ряде работ эксперименты выполнены на приборе, сконструированном специально для изучения процессов, сопровождающихся значительным изменением количества влаги в образцах.³

2. Исследование процессов сорбции

Исследование одномерной капиллярной сорбции воды брусками, отлитыми из различных строительных материалов, показало,⁹ что транспорт жидкости может быть описан с помощью нелинейного уравнения одномерной диффузии с эффективным коэффициентом капиллярной диффузии $D(C)$, зависящим от влагосодержания C . Для брусков, изготовленных из гипса, строительного раствора⁹ и некоторых сортов известняка,^{9,10} D растет экспоненциально с увеличением локального влагосодержания. Сорбция воды цилиндрами из отверженного строительного раствора¹¹ описывается аналогично — уравнением с экспоненциальной зависимостью $D(C)$. При этом транспорт влаги в образце, высушеннном при 105°C , происходит существенно быстрее, чем в образце, из которого влагу удаляли в более мягких условиях экстрагированием в изопропаноле с последующей сушкой при 40°C . Это может быть вызвано образованием взаимосвязанной системы более крупных пор при высокотемпературной сушке. Уменьшение времени T_2 сорбированной воды во времени позади адсорбционного фронта указывает на постепенное перераспределение влаги из капиллярных пор в более мелкие гелевые поры, образующиеся вокруг зерен цемента при отверждении строительного раствора.¹¹ Капиллярная сорбция воды различными материалами характеризуется наличием резкого фронта жидкости, а положение фронта и количество сорбированной воды как функции времени при одномерной диффузии описываются корневыми зависимостями.^{5,9-11} Для образцов со значительным на-

чальным влагосодержанием исследовали адсорбцию D_2O с регистрацией сигнала ядердейтерия.⁵

Во многих случаях результаты исследования динамики сорбции представлены с использованием преобразования координат Больцмана в виде зависимости $C = C(x/t^{1/2})$. В таких координатах, например, одномерные профили влагосодержания, полученные²⁻⁴ для воды в красном кирпиче из обожженной глины на разных временах после начала адсорбции, хорошо ложатся на одну кривую.⁴ При моделировании адсорбционного процесса с помощью уравнения одномерной диффузии хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных получено при экспоненциальной зависимости D от влагосодержания

$$D = D_0 \exp(\beta C),$$

где β — подгоночный параметр.

Исследована адсорбция водного раствора NaCl цилиндрическим образцом силиката кальция путем одновременной регистрации одномерных профилей влагосодержания и содержания натрия.¹² Как и для воды, профили содержания натрия ложатся на одну кривую в координатах $C(x/t^{1/2})$. Однако для натрия отсутствует резкий концентрационный фронт: натрий практически отсутствует в области фронта жидкости, он существенно «отстает» от последнего, так как адсорбируется в поровом пространстве. Отмечено, что профили, зарегистрированные по сигналу ЯМР ^{23}Na , отражают лишь ту часть ионов натрия, которая находится в растворе, в то время как концентрация адсорбированного натрия может быть найдена из измеренной авторами изотермы адсорбции. Для натрия данные в координатах $C(x/t^{1/2})$ не описываются уравнением диффузии, даже если определяемая изотермой адсорбции равновесная локальная концентрация адсорбированного натрия достигается не мгновенно, а по экспоненциальному закону в течение некоторого времени. Все расчеты в той или иной мере приводят к наличию резкого концентрационного фронта натрия, не наблюдаемого в эксперименте.¹² Для воды получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных при использовании экспоненциальной зависимости D от C .

Для снижения влагопроницаемости строительных материалов используют пропиточные покрытия на основе гидрофобных полимеров и иных соединений. Исследование пропитки образца из отверженного строительного раствора 5%-ным раствором алкилтриалкоксисилана в метаноле показало,⁶ что пропиточный состав проникает лишь на глубину 1.5 мм от поверхности, после чего дальнейшее проникновение прекращается. После высушивания такого образца вода, налитая на его поверхность, не проникала внутрь, в то время как контрольный образец, не подвергавшийся обработке пропиточным раствором, быстро впитывал воду. Проникновение воды в образцы из отверженного цемента, приготовленные с одновременным добавлением 2% глины (алюмоシリкат натрия) и 4% поливинилового спирта, существенно меньше, чем в образцы, приготовленные с добавлением только одного из компонентов.¹³ Такое поведение авторы объяснили образованием гидрофобного материала (в результате химического сшивания частиц аллюмоシリката и молекул спирта), который заполняет поры и препятствует проникновению воды.

Метод МРТ позволяет визуализовать пространственное распределение воды и углеводородов в образцах горных пород, что необходимо для разработки эффективных способов повышения степени извлечения нефтепродуктов из залежей на основе моделирования процессов диффузии жидкостей в породе (см. также раздел V). В частности, выполнены исследования адсорбции водяного пара кернами из песчаника, имеющими разные состав, пористость и проницае-

мость.¹⁴ Одномерные профили влагосодержания, зарегистрированные при относительно низких уровнях насыщения, позволили визуализовать проникновение водяного пара в керн через его открытый конец. Моделирование полученных результатов было успешно выполнено на основе предположения о параллельном диффузационном транспорте пара и адсорбированной воды с учетом локального равновесия между ними. В предположении экспоненциальной зависимости давления пара от количества адсорбированной влаги получено экспоненциальное возрастание D с ростом влагосодержания в образце вплоть до достижения порога фильтрации пара для времен, больших 100 ч. После этого распределение воды вдоль керна становилось относительно равномерным и при дальнейшем выдерживании образца над водяной баней существенно не менялось, что связано с блокированием узких каналов между порами жидкостью, препятствующей свободной диффузии пара. В серии экспериментов, проведенных при разных температурах, определена энергия активации поверхностной диффузии.¹⁴

Селективные сорбенты воды (CCB)^{15–17} представляют собой пористую матрицу, импрегнированную гигроскопичной солью. Способность таких материалов эффективно сорбировать пары воды и спиртов с выделением значительного количества энергии делает перспективным их многочисленные применения, в частности, для осушения газов, в тепловых насосах и в химических аккумуляторах тепла. Адсорбция паров воды при обдувании влажным воздухом отдельных гранул силикагеля, импрегнированных CaCl_2 , приводит к образованию резкого фронта адсорбированной влаги в грануле^{7,8,18} (рис. 1). Таким образом, при наличии соли во внутренних областях гранул размером несколько миллиметров капиллярный транспорт неэффективен. Лимитирующей стадией процесса является транспорт адсорбированной влаги в глубь гранулы. Результаты математического моделирования процесса на основе уравнения диффузии неплохо согласуются с экспериментальными данными в предположении экспоненциального роста D с увеличением влагосодержания.^{8,18,19} Использование CuCl_2 позволяет проследить перераспределение соли в результате последовательных циклов сорбция–сушка для гранул, приготовленных с неравномерным распределением соли.^{7,18} Для гранул со значительным начальным влагосодержанием резкий фронт жидкости в процессе адсорбции отсутствует.¹⁸

Выполнены исследования сорбции паров воды при продувании влажного воздуха через цилиндрическую засыпку из гранул CCB.^{7,8} Отмечено, что при моделировании аксиального продвижения фронта сорбированной влаги необходимо учитывать влияние транспорта внутри гранул на эффективность процесса адсорбции, эффекты дисперсии потока в пористой среде и характер изотермы адсорбции. Помимо этого исследованы процессы адсорбции паров воды отдельными гранулами, а также таблетками и слоями из гранул CCB в отсутствие воздуха.^{8,20} Установлено, что транспорт адсорбированной влаги в отсутствие воздуха в целом гораздо эффективнее, но в значительной степени определяется составом и морфологией гранул и таблеток.

Интерес к массопереносу в цеолитах обусловлен их широким применением в процессах разделения веществ, сушке и в катализитических реакциях. Метод МРТ использовали для исследования процессов адсорбции цеолитами различных газов и паров. Подробно изучено движение фронта адсорбированной воды в глубь адсорбирующего слоя, состоящего из мелких кристаллов цеолита 4A.^{21,22} Вид фронта и характер его продвижения существенно зависят от относительной эффективности транспорта в пространстве между кристаллами и транспорта внутри отдельных кристаллов адсорбирующего слоя. Для мелких кристаллов (размером несколько микрометров) можно ожидать, что лимитирующей стадией

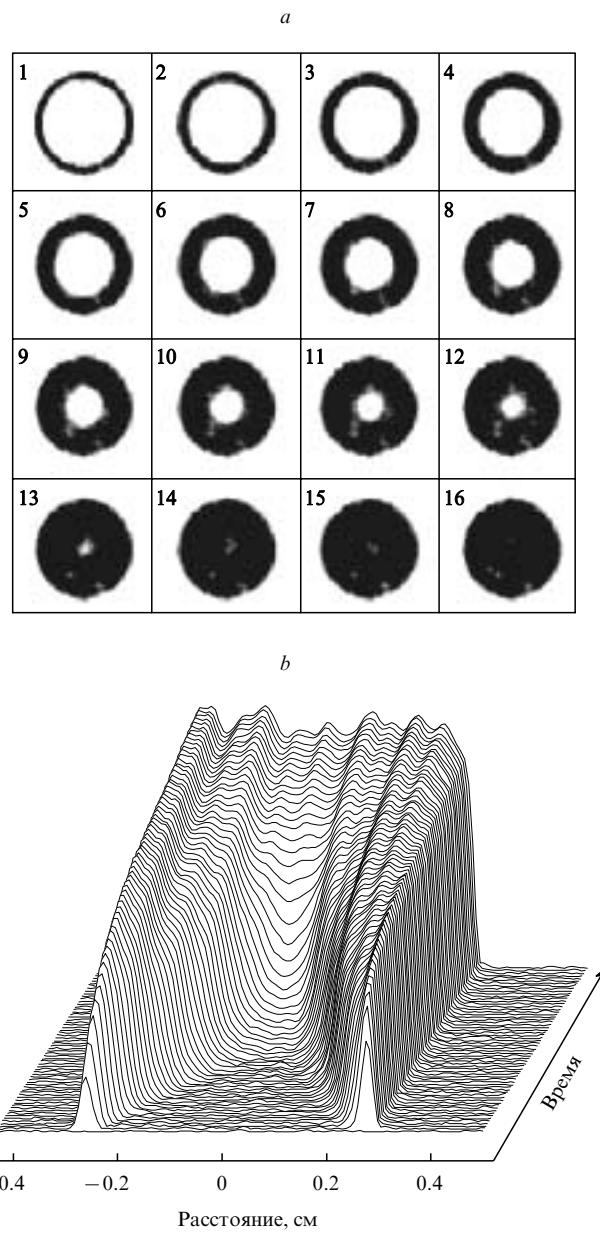


Рис. 1. Визуализация процесса адсорбции паров воды цилиндрической гранулой силикагеля диаметром 6 мм, содержащей CaCl_2 .
a — представлены 16 последовательно зарегистрированных двумерных изображений (время регистрации каждого изображения ~ 15 мин; темное кольцо соответствует области, содержащей адсорбированную воду); *b* — одномерные профили влагосодержания вдоль диаметра гранулы (время регистрации каждого профиля 34 с, полное время эксперимента ~ 5 ч).

транспорта является диффузия пара в пространстве между кристаллами, а равновесие между концентрацией адсорбата в кристалле и давлением пара над ним описывается изотермой адсорбции. В этом случае процесс может быть описан одним нелинейным уравнением диффузии; коэффициент диффузии D зависит от количества адсорбированной влаги и выражается в виде комбинации постоянных коэффициентов диффузии пара и адсорбата внутри индивидуальных кристаллов. При использовании экспоненциальной изотермы адсорбции D растет с повышением влагосодержания и может быть представлен в виде суммы постоянного и экспоненциального членов.^{21,23} Аналогичные эксперименты

выполнены для двух контактирующих слоев из гранул цеолита 4A размером 3 мкм с разным начальным влагосодержанием при различных температурах.²³ Моделирование полученных результатов показало, что снижение влагосодержания и повышение температуры приводят к усилению роли транспорта внутри гранул. Для двух контактирующих слоев, насыщенных обычной и дейтерированной водой соответственно, равновесие устанавливается при высоком давлении паров и достигается значительно быстрее, а полученные постоянные коэффициенты диффузии адсорбированной воды и пара несколько выше, чем при контакте влажного слоя с сухим. Это различие становится значительным при более высоких температурах и, вероятно, вызвано недостатками математической модели, использованной для описания процесса транспорта. В частности, коэффициент диффузии адсорбата внутри индивидуальных кристаллов также может существенно зависеть от концентрации адсорбата. Например, при адсорбции *n*-гексана слоем цеолита NaX с увеличением количества адсорбированного вещества коэффициент диффузии внутри кристаллов уменьшается.²⁴

Содержание адсорбата в поверхностном слое в начале процесса адсорбции быстро достигает максимального значения, после чего наблюдается продвижение резкого фронта в глубь адсорбирующего слоя,²² при этом положение фронта от времени, по-видимому, описывается корневой зависимостью. На более поздних временах наблюдается некоторое расплывание фронта и появление крыла с низким содержанием адсорбата. Времена T_1 для воды в области фронта адсорбции и позади него различаются, что, вероятно, указывает на изменение подвижности молекул воды, которые не сразу локализуются в полостях цеолита.²² Постепенное продвижение резкого адсорбционного фронта наблюдается и при адсорбции паров воды или бутана слоем из мелких (диаметром 4 мкм) кристаллов цеолита NaX,²⁵ а также паров *n*-гексана слоем NaX.^{24,26} При использовании кристаллов NaX диаметром 40 мкм, напротив, межчастичный транспорт перестает быть лимитирующим процессом и распределение бутана по слою остается равномерным, в то время как его общее количество в результате адсорбции постепенно растет.²⁵

Метод МРТ может быть использован для исследования адсорбции из раствора. Так, химический сдвиг 1,3,5-три-третбутилбензола, адсорбированного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, отличается по величине от химического сдвига для раствора. Это позволило²⁷ по интенсивности сигнала ЯМР определить изменение количества адсорбированного вещества во времени и оценить эффективный коэффициент диффузии для гранулы, заполненной CDCl₃. Более того, химический сдвиг адсорбата может зависеть от размера поры. Для углеродистого адсорбента с широким неодномодальным распределением пор (от микро- до макропор), насыщенного раствором ацетонитрила, дихлорметана или бензола в CCl₄, были выполнены исследования ЯМР. Обнаружено, что спектр ЯМР представляет собой суперпозицию нескольких широких линий, каждую из которых удалось отнести к жидкости в порах различного размера. Отличие величины химического сдвига от его величины для объемной жидкости менялось от 1.4 м.д. (крупные поры) до 9.6 м.д. (мелкие поры) для всех трех веществ. Это говорит о том, что различие в химических сдвигах для молекул в порах разного размера связано с различием диамагнитных восприимчивостей вблизи границ раздела фаз, а не с донорно-акцепторными взаимодействиями. Такое наблюдение оказалось возможным именно благодаря наличию «провалов» в распределении пор по размерам и медленному обмену молекул между порами. Ширина линий при этом определяется процессами внутри пор и не зависит от температуры в диапазоне 20–60°C. По площади сигналов в спектре ЯМР можно определить отно-

сительное количество адсорбата в порах разного размера, а измерения другими методами позволяют найти и абсолютные количества адсорбированного вещества. Таким образом можно исследовать роль пор разного размера в процессе адсорбции. С увеличением концентрации адсорбата от 0.2 до 1.2 моль·л⁻¹ его содержание в микро- и мезопорах выходит на насыщение, в то время как количество адсорбата в крупных порах продолжает расти. Значит, сначала происходит предпочтительная адсорбция в микропорах. Времена релаксации T_1 и T_2 для пиков, соответствующих разным химическим сдвигам, также различны. Для микропор времена T_2 не изменяются при изменении концентрации адсорбата, поскольку микропоры полностью заполнены уже при концентрации 0.2 моль·л⁻¹. В то же время для более крупных пор значение T_2 с повышением концентрации адсорбата увеличивается, поскольку доля адсорбированных молекул в этих порах уменьшается. Количество адсорбата в мезо- и макропорах растет со временем, что сопровождается вытеснением из пор молекул растворителя. На основании полученных данных были построены изотермы адсорбции ацетонитрила и бензола из CCl₄ — отдельно для крупных, мелких и средних пор образца. При изменении концентрации адсорбата происходит также некоторое изменение химических сдвигов сигналов ЯМР, согласующееся с их отнесением к порам разного размера.

Транспорт жидкостей в почве имеет первостепенное значение при изучении проблемы проникновения в нее загрязняющих веществ. С этой целью в течение 50 дней исследован процесс установления равновесия после помещения образца высушенной почвы (гумуса) в воду.²⁷ Получены двумерные карты спиновой плотности и времени T_2 для воды. Было найдено, что образец неоднороден и характеризуется бимодальным распределением времен T_2 , причем на протяжении измерения компонента с меньшими значениями T_2 смешалась в сторону более коротких времен. Это, вероятно, связано либо с постепенным проникновением воды в микропоры, либо с образованием геля.

III. Набухание полимеров и угля при сорбции растворителей

1. Общие замечания

Взаимодействия полимеров с жидкостями и газами, приводящие к набуханию и растворению полимеров, имеют важное практическое значение при изготовлении, переработке и эксплуатации полимерных материалов, а также в физикохимии угля. При набухании полимеров часто образуются гели.

В системах полимер–растворитель могут проявляться разнообразные типы транспорта вещества. Если скорость диффузионного проникновения растворителя в полимер значительно меньше скорости сегментной релаксации полимера, то обычно наблюдается диффузионный транспорт растворителя, подчиняющийся законам Фика (транспорт типа I). В этом случае наблюдается постепенное изменение содержания растворителя вдоль направления его движения, перемещение размытого фронта растворителя с течением времени пропорционально $t^{1/2}$, а время спин-спиновой релаксации T_2 для растворителя практически постоянно в тех областях полимера, которые его содержат. Иное поведение наблюдается в случае транспорта типа II, который имеет место при скоростях диффузии растворителя, превышающих скорость сегментной релаксации полимера. В этом случае наблюдается резко выраженный фронт проникающего в полимер растворителя, перемещение которого происходит линейно по времени, концентрация растворителя позади фронта постоянна, а время T_2 уменьшается с удалением от

поверхности полимера, находящейся в контакте с растворителем. Контур фронта на двумерных изображениях сохраняет форму контура внешней поверхности образца, через которую происходит проникновение растворителя, в то время как при фиксовском транспорте за короткое время контур приобретает форму круга.

Фиксовский транспорт обычно наблюдается для аморфных полимеров, температура стеклования которых ниже температуры эксперимента. Для реализации транспорта типа II, наоборот, необходимо, чтобы полимер изначально находился в стеклообразном состоянии. При набухании полимера температура стеклования T_g обычно понижается, что может привести к его переходу в резиноподобное (высокоэластичное) состояние. Помимо двух предельных случаев встречается и промежуточный тип транспорта (тип III). Часто выявить характер транспорта и его аномалии можно лишь с помощью измерений с пространственным разрешением.

Транспорт растворителя в глубь полимера часто сопровождается разрывом водородных связей, ослаблением иных межмолекулярных взаимодействий, распутыванием и раздвиганием цепей полимера. Неограниченное набухание приводит к растворению полимера.

Исследование процесса пропитки полимерных материалов различными растворителями можно проводить либо периодически прерывая процесс на время получения изображения, либо в реальном времени. Использование стандартных методик жидкокристаллического ЯМР позволяет селективно наблюдать за транспортом растворителя,²⁹ в то время как сигнал твердой матрицы часто не наблюдаются из-за коротких времен релаксации T_2 . В ряде случаев, однако, повышение подвижности макромолекул в результате набухания настолько значительно, что возможна регистрация изображения полимера без использования методик твердотельного ЯМР.^{30,31} При этом методом МРТ можно получать раздельные изображения для растворителя и полимера, а также для разных растворителей в случае использования их смесей (см. работу¹, раздел III.1). Процессы набухания полимеров и угля в растворителе имеют относительно низкие скорости, поэтому исследования могут занимать от десятков минут до десятков суток.

2. Процессы набухания

Периодическая регистрация одномерных профилей содержания ацетона в пластине из вулканизированного каучука показала,³² что транспорт в данном случае является фиксовским, а смещение фронта жидкости от поверхности в глубь пластины зависит от времени как $t^{1/2}$, поскольку температура стеклования исследованного полимера ниже комнатной (эксперимент проводили при комнатной температуре). Тем не менее значительного размывания фронта ацетона не наблюдали, что указывает на возрастание (экспоненциальное) коэффициента диффузии с ростом концентрации (C) ацетона в полимере. Законам Фика подчиняется и транспорт нагретой до кипения воды в блоке найлона-6,6, при этом для описания результатов использована экспоненциально возрастающая зависимость D от C .³³ В более поздней работе³⁴ транспорт воды в найлоне-6,6 был исследован при различных температурах в диапазоне от 20 до 100°C; для описания результатов использовали линейную зависимость D от C . На основе экспериментальных данных найдено значение энергии активации диффузионного проникновения воды в полимер ($E_a = 15 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Эта величина не имеет выраженной зависимости от содержания воды. Для описания эволюции профилей содержания воды и времен спиновой релаксации воды во времени использовали модель двух фаз, предполагающую наличие двух типов молекул воды, различающихся степенью связывания с полимером. Повышение давления

приводило к увеличению как коэффициента диффузии, так и максимального содержания воды в полимере.³⁴

Анализ двумерных изображений радиального транспорта 1,4-диоксана в стержне из поливинилхлорида показал,³⁵ что для данной системы реализуется случай транспорта типа II, а перемещение фронта жидкости внутрь стержня пропорционально $t^{0.91}$. В то же время изменение диаметра стержня в результате набухания пропорционально $t^{1/2}$, поскольку увеличение объема происходит в части полимера, расположенной позади фронта и находящейся в резиноподобном состоянии, для которого транспорт подчиняется уравнениям Фика.³⁵ Спиновая плотность для растворителя позади фронта постоянна, в то время как T_2 для него увеличивается с удалением от поверхности. Более сложная картина наблюдается при набухании стержня из поликарбоната на основе бисфенола А в ацетоне. Перемещение фронта растворителя пропорционально $t^{1/2}$, что указывает на фиксовский транспорт. Количество растворителя уменьшается от поверхности стержня к его оси, а время T_2 практически постоянно. Вместе с тем на двумерных изображениях вокруг сердцевины стержня наблюдается сжимающаяся кольцеобразная зона высокой интенсивности сигнала, внутри которой содержание растворителя и его T_2 (подвижность) выше, чем снаружи.³⁵ Авторы объяснили это процессом кристаллизации полимера, в результате которого растворитель вытесняется в глубь образца, что приводит к корневой зависимости перемещения фронта от времени. Вследствие кристаллизации в образце появляются клинообразные трещины, направленные от поверхности внутрь цилиндра; в процессе дальнейшего набухания эти трещины увеличиваются.

Для систем бутадиеновый каучук – толуол,³⁶ изобутиловый каучук – толуол³⁷ и метилсилоксановый каучук – гексафторбензол³⁶ наблюдается фиксовский транспорт, а для систем полизтилметакрилат – метанол и битумный уголь – пиридин наличие смещающегося линейно во времени резкого фронта растворителя на двумерных изображениях говорит о транспорте типа II.^{36,37} Отмечено, что из-за подавления сигналов с короткими временами T_2 фронт на изображениях может казаться более резким, чем в действительности.³⁶ Предложена относительно простая модель для описания кинетики процесса, учитывающая взаимное влияние диффузии растворителя и релаксации полимерной матрицы при переходе из стекловидного в резиноподобное состояние.³⁶ Измеренные скорости движения фронта использованы для определения на основе модельного расчета постоянного коэффициента диффузии растворителя в стекловидном полимере и скорости релаксации полимера. Для метанола в полиметилметакрилате наблюдался транспорт типа II, возможно, с наличием начального фиксовского индукционного периода.³⁸ По данным сигнала ЯМР растворителя те же авторы³⁹ получили двумерные изображения стержней полиметилметакрилата, частично насыщенных дейтерометанолом (CH_3OD) или ацетоном, а также двумерные карты распределения времен спиновой релаксации растворителя и его коэффициента диффузии. Наличие резкого фронта растворителя и постоянство его концентрации позади фронта указывает на транспорт типа II. Времена T_1 и T_2 и коэффициент диффузии для обоих растворителей при удалении от стекловидной сердцевины в глубь набухшей области сначала возрастают, а затем выходят на плато. Такое поведение может быть обусловлено постепенным возрастанием подвижности полимера вдоль его цепи, жестко зафиксированной с одного конца в стекловидной области образца, а также влиянием подвижности полимера на подвижность молекул растворителя. На практике поведение системы может существенно зависеть от наличия в полимере остаточных количеств мономера или воды. Так, увеличение начального содержания воды в полиметилметакрилате приводит к уско-

рению транспорта метанола в процессе его абсорбции, а при содержании воды > 1 мас.% происходит переход от транспорта типа II к фиксовскому транспорту метанола.⁴⁰ Повторные циклы последовательной абсорбции воды и метанола с последующей сушкой полимера также приводят к ускорению транспорта метанола в полиметилметакрилате и к переходу от транспорта типа II к фиксовскому. Во всех случаях начальный период процесса абсорбции характеризуется транспортом жидкости, промежуточным между фиксовским и транспортом типа II.⁴⁰

При вымачивании стержня из поливинилхлорида в толуоле в течение 15–50 ч наблюдался^{41,42} характерный для транспорта типа II резкий фронт, контур которого сохранял форму сечения образца (круглую или квадратную). При проникновении толуола в стержень прямоугольного сечения через две противолежащие поверхности отмечено сближение двух параллельных фронтов.⁴² В то же время для *n*-пентана в полиэтилене высокой плотности наблюдался размытый фронт с круговым контуром,⁴¹ что характерно для диффузионного транспорта Фика. Для образца поливинилхлорида, вырезанного из стенки трубы, нагретой выше температуры стеклования и подвергнутой растяжению в радиальном направлении, установлена значительная анизотропия транспорта растворителя при набухании.⁴¹ В этом случае проникновение в полимер толуола или трихлорэтилена происходило исключительно в направлении, соответствующем радиальному для исходной трубы, и сопровождалось удлинением образца в том же направлении и сжатием вдоль оси, перпендикулярной направлению удлинения образца (проникновения влаги). При этом анизотропию свойств полимера, независимо от наличия или отсутствия растворителя в образце, не регистрировали методом твердотельного ЯМР высокого разрешения.

Исследовано набухание сополимера 2-гидроксистилметакрилата (ГЭМА) и тетрагидрофурфурilmетакрилата (ТГФМА) в воде.²⁹ Для чистого поли-ГЭМА коэффициент диффузии воды (D_{H_2O}) составляет $(1.5-2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; с увеличением содержания ТГФМА в сополимере D_{H_2O} уменьшался из-за более низкой полярности ТГФМА. По полученным изображениям установили фиксовский транспорт; кроме того при относительном содержании ГЭМА более 0.6 наблюдали пики, показывающие повышенное содержание воды между фронтом диффузии и стекловидной сердцевиной образца. Пики предположительно обусловлены микротрещинами, появляющимися на периферии стекловидной области из-за напряжений, возникающих в результате набухания внешней части; трещины заполняются водой. При дальнейшем набухании полимера трещины схлопываются, в результате чего область повышенного содержания воды перемещается дальше вместе с диффузионным фронтом. После того как фронт достигнет середины образца, пики на изображениях исчезают вместе со стекловидной сердцевиной.

Характер транспорта для одной и той же пары растворитель–полимер может существенно меняться с изменением температуры. Например, транспорт метанола в полиметилметакрилате является фиксовским при температуре выше 60°C и транспортом типа II при температуре ниже 30°C, в то время как в интервале 30–60°C можно ожидать комбинацию двух механизмов транспорта.^{43,44} Характер транспорта может существенно меняться и в зависимости от степени поперечного сшивания цепочек полимера. Например, транспорт диоксана в материале, полученном полимеризацией стирола с добавлением дивинилбензола (ДВБ), может быть фиксовским (5% ДВБ), типа II (1% ДВБ), промежуточным (2.5% ДВБ).⁴⁵ При этом с увеличением степени поперечного сшивания полимерных цепей скорость продвижения фронта диоксана в глубь полимера значительно снижается.

Старение полимеров существенно отражается на процессах транспорта. Это продемонстрировано,⁴⁶ в частности, при исследовании набухания в C₆D₆ природного каучука, подвергнутого высокотемпературному старению при 170°C. При временах старения 50–100 мин поверхностный слой, в котором старение наиболее интенсивно, ускоряет процессы транспорта и набухания. При более длительном старении радикальная полимеризация в присутствии кислорода приводит к поперечному сшиванию цепей полимера, что препятствует изменению размеров образца в результате набухания, но не отражается на диффузии. Анизотропия структуры полимера сильно сказывается на его поведении при набухании, например на изменении размеров образца.

Пропитка полимеров смесью из двух и более жидкостей протекает иначе, чем при раздельном использовании тех же жидкостей. Отличие химических сдвигов для разных растворителей использовано при исследовании процесса набухания стержня из поликарбоната на основе бисфенола A в смеси ацетона с метанолом,³⁵ являющихся соответственно хорошим и плохим растворителями для материала стержня. Продемонстрировано, что метанол затрудняет проникновение ацетона в полимер, в то время как ацетон повышает способность метанола проникать в стержень. Авторами работы⁴⁷ выполнены аналогичные исследования, в которых для наблюдения транспорта индивидуальных жидкостей в смесях с различным соотношением ацетона и метанола были использованы дейтерированные соединения. Корневая зависимость перемещения фронта от времени и постоянство времени T_2 для ацетона позади фронта были интерпретированы авторами как проявление фиксовского транспорта. Для смесей с мольной долей ацетона менее 50% диффузия ацетона и метанола характеризуется одинаковыми коэффициентами, в то время как для смесей с более высоким содержанием ацетона последний диффундирует быстрее. Значительное различие в химических сдвигах ацетона и бензола позволило исследовать пропитку цилиндра из вулканизированного каучука их смесью.⁴⁸ Оказалось, что транспорт обеих жидкостей в смеси идет с одинаковой скоростью, которая составляет соответственно 80 и 250% от скорости транспорта бензола и ацетона при однокомпонентной пропитке. Создание и регистрация двухквантовой когерентности ядерных спинов позволили проследить транспорт изооктана в таком же цилиндре, пропитанном циклогексаном.⁴⁸ При исследовании набухания сетчатого полистирола в C₆F₆ наблюдали адсорбционный фронт; в то же время если полистирол изначально был насыщен C₆H₆, то четко выраженный фронт отсутствовал, а неоднородности структуры способствовали диффузионному транспорту жидкости.⁴⁹

Полимерный гель из поли-*N*-изопропилакриламида и H₂O/D₂O с добавлением CH₃OD, в котором поперечное сшивание цепочек происходит при использовании различных количеств *N,N'*-метиленбисакриламида, имеет нижнюю критическую температуру растворения.⁴⁶ При повышении температуры выше критической или при увеличении содержания органической компоненты растворителя гель переходит из набухшего в «сжатое» состояние. Такое поведение может быть использовано для создания автоматических хемомеханических клапанов. Получены двумерные изображения цилиндрического образца, демонстрирующие уменьшение диаметра с повышением температуры воды. Процесс сопровождался изменением T_2 -контраста за счет изменения подвижности молекул полимера и воды. При использовании смеси D₂O и CH₃OD транспорт спирта в полимерный гель на первом этапе был фиксовским. Поскольку степень его набухания зависит от локального содержания компонентов в растворителе, это вызывает изменение структуры полимерного геля, а затем приводит к отклонению типа транспорта от фиксовского. Иногда наблюдалось образование поверх-

ностного слоя, который тормозил или предотвращал дальнейшее проникновение растворителя в полимерный гель.

В ряде работ было исследовано не только поведение растворителя, но и изменение свойств полимера. Так, при изучении процесса набухания пероксидного вулканизата природного каучука в декане^{21, 50} обнаружена корреляция между временем T_2 полимера и локальным содержанием декана в образце. Было предложено эмпирическое соотношение для ее описания, а также установлено, что коэффициент диффузии декана экспоненциально растет с увеличением локальной концентрации последнего. При изучении набухания полизтиленоксида в воде⁵¹ показано, что транспорт воды в набухающем гидрогеле и сам процесс набухания являются диффузионно контролируемыми и не сопровождаются изменением суммарного объема полимера и воды. Отмечено также, что при одновременном проникновении H_2O и D_2O в полимер с противоположных концов образца можно наблюдать дальнейшее перераспределение обычной и тяжелой воды в образце также и после встречи двух фронтов. Использование CD_2Cl_2 позволило наблюдать сигнал ЯМР 1H только от полимера, который был получен путем поперечного сшивания цепей жидкокристаллического форполимера нематического типа.⁴⁶ Продемонстрировано, что сигнал ЯМР 1H полимера увеличивается с увеличением степени набухания образца. При этом транспорт растворителя вдоль цепей полимера происходит значительно быстрее, чем в поперечном направлении, и поперечный транспорт носит скачкообразный характер.

Полиакрилат натрия — гидрофильный полимер, способный поглощать воду в количестве в несколько сотен раз больше собственной массы.⁵² Получены одномерные профили в ходе набухания полимера в воде, указывающие на фиксовский транспорт воды. Набухание сопровождалось уменьшением T_2 воды в результате гелеобразования. С помощью регистрации сигнала полимера показано, что продвижение фронта набухания полимера с образованием геля происходило вдвое быстрее, чем движение фронта воды в глубь полимера. Отмечено, что из-за отличий в градиентах химического потенциала транспорт дистиллированной воды происходит быстрее, чем воды, содержащей соли и другие примеси.

Набухание полимеров происходит при контакте не только с жидкостями, но и с их парами. Например, ионная проводимость полимерных электролитов $(Pb, Zn)(CF_3SO_3)_2(PEO)_n$ (PEO — полизтиленоксид) увеличивается на несколько порядков при адсорбции паров воды.⁵³ В ходе адсорбции удалось зарегистрировать одномерные профили спиновой плотности и времен T_2 как для адсорбированной воды, так и для пропитанного водой полимера. Для разделения вкладов воды и полимера в ряде экспериментов использовали D_2O . В результате было подтверждено, что транспорт адсорбированной воды в данном случае является фиксовским, несмотря на наличие резкого фронта. В то же время результаты, полученные по сигналу ЯМР полимера, имеют противоположный характер: амплитуда сигнала постоянна позади фронта жидкости, а время T_2 уменьшается по направлению от адсорбирующей грани в глубину образца. Наблюдаемая скорость движения фронта заметно выше в случае с H_2O , чем с D_2O ; авторы объяснили это различием динамических свойств воды и полимера. Аморфный образец пленки с большим содержанием полизтиленоксида содержал кристаллические области чистого полимера с характерным размером 500–800 мкм. Двумерные изображения пленок, вся поверхность которых находилась в контакте с парами воды, показали, что адсорбция воды образцом происходит за счет аморфной фазы и приводит к переходу кристаллических областей в аморфное состояние.⁵³

Аналогично отмеченному выше различие в характере данных, полученных из сигналов ЯМР растворителя и полимера, наблюдалось также при адсорбции паров ацетона поливинилхлоридом.⁵⁴ В этом случае для растворителя установлен транспорт типа II с постоянной концентрацией ацетона позади фронта жидкости, однако впереди фронта наблюдался «фиксовский предшественник» — длинное крыло малой интенсивности и со значительной протяженностью в глубь полимера. Непостоянство сигнала позади фронта жидкости авторы объяснили постепенным размягчением набухшего полимера. Иным возможным объяснением является малая сегментная подвижность цепи полимера в стекловидной области образца и ее постепенное увеличение по мере углубления в резиноподобную набухшую область.³⁹ Для разделения сигналов ацетона и полимера⁵⁴ авторы использовали как дейтерированный ацетон, так и различие во временах T_2 . Несмотря на то что изучаемые образцы синтезировали в Великобритании, а изучали в Германии, авторы твердо уверены, что это не приводило к искажению результатов. В работе⁵⁵ исследовано распределение носителей заряда в электрохимических элементах на основе полимерных электролитов.

При анализе профилей, зарегистрированных по сигналу ЯМР для полимера с заметной сегментной подвижностью (эксперименты по адсорбции паров дейтерохлороформа или четыреххлористого углерода брусками из полиметилметакрилата или полистирола), сделан вывод,⁵⁶ что транспорт в данных системах является фиксовским. Этот вывод основан на предположении о том, что локальная концентрация подвижного полимера пропорциональна локальной концентрации адсорбированного растворителя. Однако полученные профили времен релаксации T_1 показали, что даже по достижении равномерного набухания после длительной пропитки жидкостью время T_1 для полимера непостоянно по длине образца. Авторы интерпретировали это как наличие градиента подвижности полимера.

Транспорт влаги в пищевых полимерах влияет на качество и сроки хранения продуктов. Исследования, выполненные с таблетками из амилозы, полученной из кукурузного крахмала, показали,⁵⁷ что транспорт влаги в нем является фиксовским, если образец находится в контакте с парами воды, в то время как при контакте образца с жидкой водой набухание полимера происходит значительно быстрее и реализуется транспорт влаги типа II. Для пересчета амплитуды сигнала в истинное влагосодержание было использовано эмпирическое калибровочное соотношение.

При набухании битумного угля в дейтерированных растворителях (пиридине, ацетоне) на двумерных изображениях наблюдали⁵⁸ постепенное увеличение концентрации протонсодержащих веществ в растворе, что, по мнению авторов, связано с вымыванием из угля слабо связанных молекул. Сигнал ЯМР протонов внутри угля появился спустя двое суток, что отражало появление подвижных протонсодержащих компонентов. При набухании образца угля другого сорта имело место лишь изменение его объема, однако сигнал ЯМР наблюдали только от окружающей жидкости.⁵⁸

В ряде работ получены изображения полимеров и угля, частично насыщенных тем или иным растворителем, но данных об исследовании динамики процесса не приведено. Набухание стержней из эпоксидной смолы на основе системы бисфенол-ацетон, армированной стекловолокном, в воде при 93°C происходит по-разному в зависимости от характера отвердителя, использованного при приготовлении образцов.⁵⁹ Различие прежде всего связано с характером микрорастрескивания образца. Распределение воды в образцах остается неоднородным даже после 90 дней набухания. Поверхностное набухание происходит преимущественно вокруг пучков стекловолокна.⁵⁹ По двумерным изображе-

ниям распределения интенсивности сигнала и распределения времен T_2 для полностью пропитанного 1,4-диоксаном стержня полибутиденового каучука⁶⁰ выявили неоднородность структуры полимера, обусловленную, например, плохим перемешиванием компонентов или неравномерным нагревом в процессе приготовления и вулканизации полимера. Насыщение образца натурального каучука горячей водой позволило визуализировать пустоты, соединенные с внешней поверхностью, а по изображениям образца вулканизированного каучука, полностью насыщенного циклогексаном, выявили области полимера с повышенной степенью поперечного сшивания молекулярных цепей.⁶¹

Несмотря на большую ширину сигналов ЯМР (300–800 Гц), методом В₁-томографии¹ были получены двумерные изображения целлюлозы после двухдневного набухания в парах уксусной кислоты и полистирола после трехдневного набухания в жидком *n*-пентане.⁴² Изображения угля после набухания в течение нескольких часов в ацетоне, диметилсульфоксида или пиридине позволили исследовать внутреннюю структуру угля и изменение морфологии образца в результате набухания.⁶² Установлено, что проникновение растворителей в уголь имело ярко выраженный неравномерный характер. Наличие и расположение микротрещин, раковин, минеральных включений и других особенностей в структуре угля было обнаружено с использованием пиридина и пиридина-*d*₆.⁶³

Представляет интерес и процесс десорбции растворителя из полимера. Если при набухании полимера наблюдается транспорт типа II, то при десорбции можно ожидать переход полимера из резиноподобного состояния в стекловидное, что должно отражаться на эффективности транспорта растворителя. Исследована динамика изменения изображения стержня из полиметилметакрилата, который после выдерживания в CH₃OD при 30°C помещали в циклогексан-*d*₁₂ той же температуры.⁶⁴ В течение первого часа в поверхностном слое образца концентрация метанола значительно уменьшалась, а затем на протяжении следующих 100 ч она менялась слабо. На основании полученных данных сделан вывод, что приповерхностный слой полимера переходит в стекловидное состояние раньше остальных областей и существенно замедляет транспорт десорбирующегося метанола.

Процессы неограниченного набухания, приводящие к растворению полимера, представляют интерес, например, при разработке систем контролируемой дозировки лекарственных препаратов, основанных на растворении полимерных носителей. Так, вследствие диффузии воды в таблетку из поливинилового спирта (молекулярная масса 35 740–133 000) в нормальных условиях происходит переход полимера в резиноподобное состояние.⁶⁵ Одномерные профили содержания воды демонстрируют наличие крутого фронта, что свидетельствует о транспорте типа II, контролируемом релаксацией материала. В области резиноподобной фазы профили содержания воды имеют характер плато, что говорит о малом сопротивлении диффузии. С увеличением молекулярной массы полимера скорость диффузии снижается. На основе математического моделирования показано, что коэффициент диффузии воды уменьшается с увеличением расстояния от поверхности таблетки, поскольку ограниченная подвижность цепей полимера вблизи стекловидной сердцевины затрудняет транспорт воды. Со временем у нижнего края таблетки, находящегося в контакте с твердой поверхностью, коэффициент диффузии растет, а вблизи свободной поверхности, находящейся в контакте с растворителем, он не меняется.

Слой геля вокруг таблетки растягивает во времени процессы растворения и диффузии лекарственных препаратов наружу.^{66,67} При набухании в воде таблетки из гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) наблюдалось⁶⁶ постепенное

проникновение воды в таблетку, а также перемещение границы раздела в результате набухания таблетки. Глубина проникновения жидкости зависит от времени как $t^{1/2}$. Калибранные эксперименты ЯМР позволили из времен релаксации T_2 воды получить одномерные профили концентрации полимера вдоль направления набухания. Через 37 ч толщина таблеток увеличивалась в 4 раза. Области с содержанием ГПМЦ более 30% оставались твердыми; при снижении ее количества до 10–30% образовывался гель, а в областях с содержанием ГПМЦ менее 10% она медленно растворялась и диффундировала в водный объем.

Для воды в силиконовой матрице, содержащей соль NH₄F, проявляются механизмы осмотического высвобождения вещества.⁶⁸ При наличии соли сокращаются времена T_1 и T_2 для воды и значительно увеличивается способность цилиндра из силиконового полимера поглощать воду. При диффузии воды в матрицу наблюдалось образование капель концентрированного раствора соли, которые росли под действием осмотического давления. Наблюдение проводили в течение трех месяцев. Пространственное распределение воды для цилиндра, содержащего 1% NH₄F, было более или менее равномерным в течение всего времени наблюдения. При 5% NH₄F после семи дней набухания внутренняя область образца содержала меньше воды, чем внешняя, а после 35 дней — содержание жидкости во внешней части уменьшилось. Это связано с появлением в матрице трещин (из-за возрастающих механических напряжений) и с высвобождением содержащего капель раствора соли. Растрескивание образца начиналось с поверхности и постепенно продвигалось в глубь.

Поли(гидроксиалканоаты) — семейство полукристаллических биополимеров, характеризующееся такими свойствами как биосовместимость и биодеструкция под действием ферментов, выделяемых микроорганизмами, привлекает внимание исследователей. Изучено⁶⁹ ферментативное разрушение тонких (0.2 мм) пленок полимеров. Поскольку кристаллические области не дают вклада в сигнал ЯМР, то в экспериментах наблюдали спиновую плотность аморфных областей при 50–60°C после промывания и высушивания образца. В начале процесса количество аморфного полимера экспоненциально уменьшалось, затем уменьшение становилось линейным. На более поздних стадиях энзим разрушал как аморфный, так и кристаллический полимер, что подтверждено при сопоставлении данных по ЯМР и по потере массы образца.

IV. Сушка

1. Общие замечания

Сушку применяют во многих технологических процессах. Так, качество изделий из цемента и бетона зависит от влагосодержания отверженных и высущенных материалов. Сушку используют в пленочных технологиях (клей, связующие, краски, покрытия и т.п.), при синтезе катализаторов, при обработке пищевых продуктов и материалов растительного происхождения.

Нарушение режимов сушки часто сопровождается деформацией и растрескиванием изделий и покрытий, поэтому важны методы контроля воды в образце в ходе сушки. Необходимые данные могут быть получены с помощью МРТ, причем достоверная информация получается при исследовании в реальном времени.

Времена спиновой релаксации воды во многих пористых телах малы из-за наличия парамагнитных примесей, уменьшения подвижности при связывании H₂O и взаимодействия воды с разветвленной твердой поверхностью. Такая ситуация возникает, в частности, при исследовании цемента и бетона.

Например, для выдержанного во влажной атмосфере белого портландцемента получены значения $T_2 = 320$ мкс, $T_2^* = 170$ мкс и $T_1 = 1.2$ мс.⁷⁰ Поэтому для количественного исследования влагосодержания требуется применение методов ЯМР твердого тела.^{71–77} Так, использование больших градиентов поля рассеяния сверхпроводящего магнита в методе STRAFI¹ позволяет регистрировать сигналы протонов даже для гидратной и гелевой фаз при гидратации цемента.⁷⁸ Перспективным является также использование метода регистрации одной точки (SPI),^{1,70} хотя эти методы не позволяют зарегистрировать всю воду, входящую в состав гидратов,^{78,79} для которой $T_2^* = 20$ мкс.⁷⁹ Для исследования образцов толщиной в десятки или сотни микрометров используют устройство GARField с однородным магнитным полем в плоскости образца и большим постоянным градиентом в перпендикулярном направлении.^{80,81} Достоинство конструкции устройства состоит в том, что образец помещают не внутрь, а на поверхность датчика.

Отметим, что времена релаксации с уменьшением влагосодержания обычно существенно уменьшаются, поэтому амплитуда сигнала не пропорциональна количеству влаги в образце. Часто для коррекции амплитуды сигнала используют калибровку, полученную с применением иных методов определения влагосодержания.⁸² Это позволяет исключить, в частности, влияние других факторов на амплитуду сигнала ЯМР. Например, большие изменения влаги в образце приводят к расстройке резонансного РЧ-контура и изменению чувствительности датчика ЯМР.

2. Сушка материалов и пленок

Как отмечалось выше, метод МРТ позволяет контролировать процессы, связанные с наличием воды в цементе, строительном растворе и бетоне. Процесс гидратации цемента в первые двое суток после приготовления цементной пасты исследован путем периодической регистрации одномерных профилей влагосодержания вдоль оси образца, помещенного в стеклянную пробирку.⁷⁸ Эксперименты показали присутствие над поверхностью цемента воды, вытесненной из объема образца, а также уменьшение линейного размера образца в результате усадки. Появление гидратов приводит к значительному сокращению времени T_2 для части молекул H_2O , поэтому даже при времени эха 30 мкс амплитуда сигнала уменьшается и не отражает истинного влагосодержания. Добавление гипса и извести при приготовлении пасты приводит к уменьшению степени усадки образцов и более быстрому падению амплитуды сигнала.

Выполнены исследования сушки цемента^{70,79,83} и бетона^{79,83,84} после их длительного выдерживания в атмосфере с высокой влажностью. Образцы были разного состава с различным начальным содержанием воды, время выдерживания также различалось. За первые сутки сушки содержание влаги в образце значительно снижалось вблизи открытой поверхности и в меньшей степени по всей длине образца вплоть до его закрытого конца (за счет капиллярного перетока).⁷⁰ Капиллярный транспорт более существен в образцах с большим исходным содержанием воды, поскольку в этом случае образующегося гидрата недостаточно для заполнения объема, первоначально занятого водой.⁸³ С уменьшением массового отношения воды и цемента до 0.3–0.4 практически вся вода участвовала в образовании гидрата, а при более длительном выдерживании образцов во влажных условиях их пористость и проницаемость уменьшались и это значительно снижало эффективность капиллярного транспорта влаги при сушке.^{79,83} На более поздних стадиях сушки капиллярный транспорт сменялся диффузионным, что сопровождалось углублением фронта сушки.^{83,84} Бетон по сравнению с цементом быстрее терял влагу на ранних стадиях сушки и

медленнее — на более поздних, а наличие крупных частиц заполнителя в бетоне предотвращало растрескивание материала под действием сил поверхностного натяжения из-за наличия остаточной воды в порах размером 2.5–50 нм.

Интерпретация и количественный анализ данных по сушке цемента и бетона требуют детального анализа релаксационного поведения воды для выяснения адекватности данных ЯМР фактическому количеству воды в образце. Возможно, что в ряде случаев амплитуда сигнала отражает распределение лишь той влаги, которая может быть удалена при сушке,⁷⁹ и не отражает наличия воды в порах геля.⁸⁴ Для образцов бетона, выдержанных при высокой влажности длительное время (28 и 90 сут), изменение амплитуды томографического профиля пропорционально изменению влагосодержания, в то время как для образцов, выдерживавшихся не более суток, пропорциональность наблюдают лишь после недельной сушки.⁷⁹ Это, вероятно, объясняется наличием по меньшей мере трех типов молекул воды с различными временами T_1 и T_2 , значения и относительный вклад которых не постоянны. Вместе с тем в ряде случаев величина T_2^* не зависит от влагосодержания, т.е. амплитуда профиля пропорциональна влагосодержанию.⁷⁰ При использовании для анализа времен T_1 выражения¹

$$M_z(t) = M_0 \left\{ 1 - 2 \exp \left[- \left(\frac{t}{T_1} \right)^\alpha \right] \right\} \quad (1)$$

(M_z — продольная намагниченность системы ядерных спинов) параметр α отражает распределение заполненных пор по размерам, что позволило установить образование микротрещин через 28–90 дней после начала сушки.⁸³ Получены карты T_1 , T_2 и T_2^* для строительного раствора и частично высушенного бетона.⁸⁵

Анализ двумерных изображений и релаксационных параметров воды для цилиндрических образцов цемента при пониженных температурах показал, что добавление суперпластификатора приводит к снижению пористости, уменьшению размеров пор и препятствует образованию макропор, в которых вода замерзает при относительно высокой температуре.⁸⁶ По изменению T_1 в процессе гидратации с использованием выражения (1) установлено, что при добавлении пластификатора увеличиваются время схватывания цемента и скорость последующей гидратации. Максимум параметра α на больших временах, вероятно, связан с образованием микротрещин.

С помощью периодической регистрации одномерных профилей влагосодержания вдоль оси цилиндрического образца исследован процесс сушки кирпича из обожженной глины, силикатного кирпича и гипса при продувании воздуха с относительной влажностью 45% (при 20°C) над открытым торцом образца.^{3,87} Во всех случаях вначале наблюдали относительно равномерное уменьшение влагосодержания по всей длине образца, а спустя 7–20 ч — возникновение углубляющегося фронта сушки. Для образцов гипса и силикатного кирпича установлено ненулевое остаточное содержание влаги позади фронта. Использование уравнения диффузии для моделирования процесса транспорта позволило получить зависимость эффективного коэффициента диффузии от влагосодержания для исследованных материалов: для всех образцов D уменьшался с уменьшением C в диапазоне от 5 до 20%, имел минимум при $C = 2–5\%$ и снова возрастал при дальнейшем понижении влагосодержания. Последнее обстоятельство связано с повышением роли транспорта за счет диффузии пара при низком влагосодержании и с наличием плато на изотерме адсорбции.⁸⁷ Для уточнения зависимости $D(C)$ в этом диапазоне влагосодержания авторы использовали математическое моделирование скорости движения фронта сушки, перемещение которого

происходило линейно во времени. Скорость перемещения фронта существенно зависела от типа материала и была обратно пропорциональна длине исследуемого образца.

Сушка блока кубической формы из известняка при 105°C исследована путем периодического прерывания процесса сушки для получения изображения.⁸⁸ Отмечено, что полностью высушенный блок дает сигнал ЯМР со значительными временами релаксации ($T_1 = 300$ мс, $T_2 = 30$ мс), природа которого не ясна. В процессе сушки при содержании влаги более 15% от максимального наблюдается относительно равномерное снижение влагосодержания по всему блоку, а при меньших содержаниях влаги — углубляющийся фронт сушки. На этой стадии вода в образце заключена в шарообразной области, сжимающейся в ходе сушки.⁸⁸

Исследована сушка пористых цилиндрических гранул (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), насыщенных жидкостью, при обдувании сухим воздухом.^{7,8,89,90} Из-за значительного времени регистрации двумерного изображения по сравнению с временем полного высыхания образца (<1 ч) не удалось достичь временного разрешения, необходимого для количественного анализа данных.⁸⁹ Регистрация одномерных профилей влагосодержания вдоль диаметра цилиндрической гранулы позволила существенно сократить время эксперимента (0.5–1 мин) и таким образом исследовать радиальный транспорт жидкости в гранулах в ходе сушки.^{7,90,91} В отдельной серии экспериментов была получена калибровочная кривая, связывающая амплитуду наблюдаемого профиля с истинным влагосодержанием. Полученные результаты и их последующее математическое моделирование^{91,92} показали, что на ранних стадиях сушки имеет постоянную скорость, при этом режим медленной сушки обеспечивается эффективным капиллярным транспортом жидкости внутри гранулы. Это подтверждается практически равномерным уменьшением влажности всего образца. Лишь после удаления основного количества воды скорость сушки снижается, и в образце возникают значительные градиенты влагосодержания. Эффективный коэффициент «капиллярной диффузии» D зависит от удельного содержания C воды в образце и при больших C значительно превышает коэффициент самодиффузии воды. При этом зависимость $D(C)$ отражает распределение пор по размерам и для образцов со сложным характером распределения пор (например, бимодальным) может иметь локальные экстремумы на фоне общего уменьшения D с уменьшением влагосодержания. Экспериментально это проявляется в немонотонном изменении кривизны профиля влагосодержания в процессе сушки. Характер трансформации профилей содержит информацию о степени однородности гранул.⁷ В частности, для гранул с мелкими порами в приповерхностной области влагосодержание в ходе сушки может быть у поверхности выше, чем во внутренней области, хотя удаление влаги происходит с поверхности. Неоднородности во внутренней области гранул приводят к значительному искажению формы профилей. При использовании органических жидкостей — ацетона, циклогексана или бензола — капиллярное перераспределение жидкости значительно менее эффективно, и профили содержания жидкости в процессе сушки приобретают выраженную куполообразную форму.^{7,90}

Выполнены исследования сушки блочных сотовых катализаторов из оксида алюминия, содержащих воду, потоком сухого воздуха, текущего по транспортным каналам блока. Наблюданное равномерное уменьшение содержания воды по длине блока связано с перераспределением влаги за счет капиллярных сил.^{7,8,93} Для модифицированного образца той же формы, в котором невозможен транспорт воды в стенках параллельно направлению каналов, наблюдалось снижение скорости сушки с увеличением расстояния от входного торца блока.^{8,20} Исследована также медленная сушка

блоков в отсутствие циркуляции воздуха и адсорбционно-контактная сушка блока с использованием мелкозернистых порошков оксида алюминия или цеолита.

В ряде работ изучен процесс сушки насыщенных водой засыпок из разнообразных гранул, таких как стеклянные шарики (0.3–1 мм),^{94,95} песок (зерна 50–100 мкм), картофельный крахмал (20–50 мкм), силикагель (40–60 мкм),⁹⁵ при обдувании поверхности засыпки сухим воздухом. Полученные МРТ-изображения демонстрируют, что сушка протекает неравномерно по объему засыпки.⁹⁴ Ряд экспериментов при исследовании влияния поверхностного натяжения на процесс сушки был выполнен с использованием водного раствора детергента (додецилсульфата натрия).⁹⁵ Экспериментальные результаты были обсуждены с использованием модели, включающей как диффузионный транспорт жидкости, так и капиллярные и гравитационные силы, которые существенны в случае засыпок из более крупных частиц.⁹⁵ Исследована сушка засыпок из насыщенных водой пористых гранул оксида алюминия, а также смешанных засыпок из непористых гранул и насыщенных жидкостью пористых гранул^{7,8} (рис. 2). Такие эксперименты позволяют исследовать различия в процессах массопереноса для зерен, находящихся на разных расстояниях от стенок реактора.

Для образца в виде набора закрытых с одного конца параллельных капилляров постоянного диаметра капиллярный транспорт неэффективен. При обдувании открытого конца насыщенного водой образца наблюдался режим быстрой сушки, который характеризуется продвижением резкого фронта испарения по капилляру в сторону закрытого конца.^{7,96} Положение фронта изменялось во времени пропорционально $t^{1/2}$, а оценочное значение коэффициента диффузии $D = 0.24 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ совпало со значением D для диффузии паров воды в воздухе.

Исследование процесса испарения воды из пленок на основе силиката натрия выполнено путем регистрации одномерных профилей влагосодержания в направлении, перпендикулярном поверхности пленки.⁸² Продемонстрировано, что в ходе сушки пленок при 22–62°C влага быстрее всего удаляется вблизи поверхности, а по толщине пленки возникают значительные градиенты влажности. Из распределения значений T_2 сделан вывод о снижении подвижности молекул в ходе сушки, причем подвижность при определенном влагосодержании не зависит от способа сушки. Несмотря на

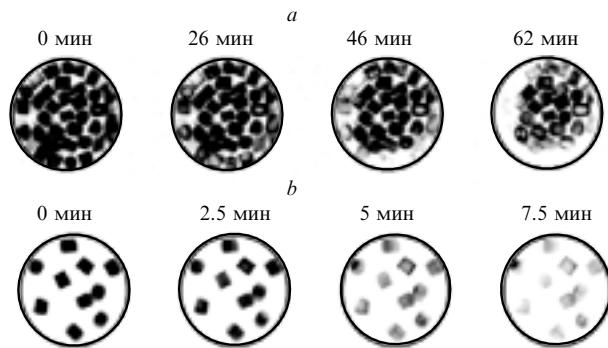


Рис. 2. Двумерные МРТ-изображения, полученные в ходе сушки насыщенных водой гранул оксида алюминия в цилиндрической засыпке при продувании через нее сухого воздуха.

a — засыпка состоит только из гранул оксида алюминия диаметром 2.8 мм и длиной 3.2 мм (изображение получено с селекцией слоя толщиной 5 мм); *b* — засыпка состоит преимущественно из непористых стеклянных гранул диаметром 2.4 мм и длиной 2.2 мм (на изображении не видны) и десяти гранул оксида алюминия (изображение получено без селекции слоя).

внесенные поправки на короткое время релаксации, найденные значения влажности для наиболее сухих пленок оказались заниженными примерно в два раза. Поэтому для получения количественных данных использовали калибровку, полученную путем взвешивания образцов с равномерным влагосодержанием. Пространственное разрешение метода составило 100 мкм и определялось точностью ориентации плоскости пленки перпендикулярно направлению (постоянного) градиента магнитного поля и величиной пошагового перемещения образца в процессе измерения.

Нанесение твердых коллоидных частиц на поверхность путем сушки водных дисперсий — важный процесс, протекающий в природе и имеющий место в технологических операциях, который в последнее время вызывает повышенный интерес в связи с проблемами экологии. Сушка тонких коллоидных пленок происходит в горизонтальном направлении. Изменение распределения воды в пленке сопровождается транспортом растворенных в ней веществ. Исследована горизонтальная сушка дисперсий акрилового или полистирольного латекса при систематическом варьировании размера частиц, толщины пленки и скорости испарения.⁹⁷ В случае относительно больших частиц, малой скорости испарения и малой толщины пленки края пленки на протяжении значительного времени полностью не высыхают, количество воды в центральной части пленки выше, чем на периферии. Затем фронт сушки начинает продвигаться от периферии к центру, при этом граница раздела между сухой и влажной областями размыта. Перед фронтом сушки движется различимый фронт упаковки частиц. В противоположном пределе фронты сушки и упаковки частиц совпадают и начинают движение от периферии к центру с самого начала сушки.⁹⁷ При сушке путем обдува капли водной дисперсии акрилового латекса на ее поверхности образуется «корка».⁹⁸ Образование пленки при одновременном протекании процессов сушки и индуцированного светом поперечного сшивания водной дисперсии латекса на основе сополимера винил-акетата и этилена свидетельствует о сложной картине изменения концентраций и подвижности молекул по толщине образца, что связано с разными процессами (диффузией молекул воды, кислорода и сивающего агента, а также пропусканием света и свободнорадикальной полимеризацией).⁹⁹

Алкидные полимеры, получаемые из природных веществ, таких как жирные кислоты и масла, все шире используют как краски. В отличие от твердых частиц коллоидных дисперсий, алкидные капли в эмульсии легко деформируются, что может отражаться на процессе сушки. Поэтому ряд работ посвящен исследованию сушки водных эмульсий алкидной смолы.^{81, 98} Разность химических сдвигов воды и масла достаточна для получения раздельных МРТ-изображений.¹ При сушке капли, нанесенной на твердую поверхность, в неподвижном и движущемся воздухе размеры капли и ее толщина уменьшились.⁹⁸ Скорость потери воды была минимальна на краях капли и максимальна в центре в результате горизонтального транспорта воды к периферии капли. Общее количество воды уменьшалось линейно со временем практически на протяжении всего процесса.^{81, 97} При этом повышение концентрации алкидной смолы на краях капли не наблюдалось. Полученные экспериментальные результаты были сопоставлены с модельными расчетами. При сушке пленки в неподвижной атмосфере в течение первых 13 мин наблюдали линейное во времени уменьшение толщины пленки.⁸¹ На одномерных профилях распределения T_2 по толщине пленки после 18 мин «образуется» достаточно резко выделенный приповерхностный слой («оболочка» с заметно более коротким T_2), толщина которого со временем увеличивается, а под сухой «оболочкой» остается вода. Наличие резкой границы говорит о существенной зависимости коэффициента диффу-

зии от влагосодержания. После 190 мин сушки «оболочка» распространяется на всю толщину пленки, и T_2 стабилизируется.⁸¹ При исследовании автоокислительного сшивания пленки из алкидной смолы в присутствии кобальтового катализатора одновременно с уменьшением количества растворителя наблюдается уменьшение T_2 в результате процесса сшивания.⁸⁰

В работе¹⁰⁰ исследован композитный картон, используемый для упаковки жидкостей, в процессе сушки путем обдува потоками воздуха (20.5–60°C) обеих поверхностей. Скорости потоков и их влажность различались. Получены одномерные профили влагосодержания и времен T_1 и T_2 . Первоначально два внешних слоя содержали больше воды по сравнению со средним слоем. В ходе сушки ширина профилей уменьшалась в результате усадки картона. При быстрой сушке вода уходила быстрее из приповерхностных областей, а при медленной — уменьшение влагосодержания происходило равномерно по толщине образца. Скорость сушки сначала была практически постоянной, а затем снижалась.

При промышленном использовании древесины важно знать распределение в ней воды. Периодическая регистрация двумерных МРТ-изображений поперечных сечений образцов пиломатериала из белого дуба использована при исследовании его сушки в течение двух недель.¹⁰¹ Скорость сушки существенно зависела от толщины образца, а также от ориентации сердцевинных лучей и годичных колец древесины по отношению к внешней поверхности. Удаление влаги происходило с поверхности древесины с образованием более сухой приповерхностной зоны и внутренней области с более высоким влагосодержанием, транспорт влаги к поверхности мог осуществляться через сердцевинные лучи.¹⁰¹ Полиэкспоненциальный анализ времен спиновой релаксации на разных стадиях сушки образцов кедра и пихты позволил выделить и проследить поведение различных компонент влаги (вода на стенках и внутри стенок ранних трахеид, поздних трахеид и лучей) для заболони и ядовидной древесины.¹⁰² Время T_2 определяется обменом молекул воды, находящейся на поверхности и в объеме жидкости, а измеренные величины согласуются с размерами полостей трахеид и лучей. Исследована также акустическая сушка древесины.^{103, 104} Показано, что под действием акустического поля происходит значительное перераспределение влаги в образце, способствующее ее удалению.

Изучалась сушка пищевых продуктов и материалов растительного происхождения. Так, на двумерных МРТ-изображениях поперечного сечения початка кукурузы, зарегистрированных в процессе его обдува воздухом при температуре 60°C, наблюдали понижение влагосодержания в зернах кукурузы и уменьшение их размеров.¹⁰⁵ Исследована сушка отдельных зерен.¹⁰⁶ Примером сушки синтетических тканей может служить сушка текстильных изделий из них.¹⁰⁷

V. Диффузия

1. Общие замечания

Ядерный магнитный резонанс применяют для исследования диффузии уже более полувека.^{108, 109} Одно из современных применений — в многомерном методе DOSY (diffusion ordered spectroscopy), позволяющем разделять спектры ЯМР сложной смеси на основе различий в коэффициентах диффузии разных молекул, оценивать размеры молекул и детектировать образование молекулярных агрегатов.^{110–114} Использование МРТ позволяет исследовать диффузию с пространственным разрешением.

В последнее время большое внимание уделяют изучению диффузионных процессов при наличии препятствий, ограничивающих перемещения молекул и, в частности, диффузион-

ного транспорта жидкостей и газов в пористых материалах.^{115, 116} Наблюдение диффузионных перемещений молекул в пористой среде позволяет извлекать информацию о структуре порового пространства. В общем случае наблюдаемый коэффициент диффузии молекул в поровом пространстве $D(\Delta)$ зависит от времени наблюдения Δ . При малых Δ величина $D(\Delta)$ не зависит от деталей строения пористой структуры и определяется выражением^{117–119}

$$\frac{D(\Delta)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{S}{V} \sqrt{D_0 \Delta} + O(D_0 \Delta). \quad (2)$$

Таким образом, исследование диффузии при малых Δ позволяет определить отношение площади поверхности порового пространства к объему пор, S/V . Кроме того, в пределе $\Delta \rightarrow 0$ молекулы не успевают «ощутить» наличие барьеров (см. ниже), и измерение дает величину коэффициента самодиффузии флюида.

В пределе больших времен $\Delta \rightarrow \infty$

$$\lim_{\Delta \rightarrow \infty} \left[\frac{D(\Delta)}{D_0} \right] = \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где T — извилистость порового пространства.^{117, 118} Существуют также интерполяционные формулы,^{117, 120} позволяющие находить отношение $D(\Delta)/D_0$ при промежуточных значениях Δ в интервале от ~ 0 до $\sim \infty$.

Для определения извилистости порового пространства по асимптотическому поведению коэффициента диффузии необходимо, чтобы за время наблюдения молекула перемещалась на расстояние порядка характерных размеров неоднородности образца. В то же время измерение распределения пор по размерам на основе анализа спинового релаксационного поведения флюида предполагает несущественную миграцию молекул между порами. Значит, эти измерения в некотором смысле являются взаимоисключающими.¹²¹ Диффузия газов обычно происходит намного быстрее, чем жидкостей. Поэтому для газов трудно исследовать предел коротких времен, но легко изучить предел больших промежутков времени.^{122–124} Последнее может быть полезно, например, при изучении образцов, имеющих протяженные неоднородности структуры.

При исследовании свойств порового пространства значительного прогресса можно добиться, используя аналогии между диффузией и гидро- или газодинамической дисперсией при течении в пористой среде (см. раздел VI.4), так как коэффициент дисперсии может существенно превышать эффективный коэффициент диффузии.¹²⁵

Для молекул в замкнутых полостях (в отличие от связанного порового пространства) максимальное перемещение ограничено размером полости, и при увеличении Δ произведение $D(\Delta) \cdot \Delta$ выходит на плато, а коэффициент $D(\Delta)$ стремится к нулю.^{117, 126} Это может быть использовано для определения характерных размеров объема (капель, клеток и т.п.), ограничивающего диффузию. В то же время в отличие от данных релаксационной порометрии, чувствительной к наименьшему из характерных размеров (для существенно несферических пор, таких как длинные цилиндры, щели), данные измерений коэффициента диффузии в пределе больших времен зависят от всех характерных размеров поры, поэтому асимптотический предел для $D(\Delta)$ за время наблюдения ($\Delta < (3–5)T_1$) может не достигаться.¹²⁷

Известно,^{128, 129} что метод многоквантовой когерентности (МК) порядка n при $n > 1$ более чувствителен к степени неоднородности магнитного поля, чем сигнал, измеряемый в ЯМР ($n = 1$), и это может быть полезно при измерении малых коэффициентов диффузии. Внутримолекулярная МК может быть создана как для одиночных квадрупольных ядер,¹³⁰ так

и для системы взаимодействующих спинов одной молекулы.¹³¹ В случае образцов с большим сигналом ЯМР для создания межмолекулярной МК может быть использован¹³² метод нелинейного эха, основанный на дальнодействующем межмолекулярном дипольном взаимодействии ядерных спинов — метод дипольного размагничивающего поля (dipolar demagnetising field, DDF). Для ряда жидкостей экспериментально продемонстрировано,¹³³ что в отличие от внутримолекулярной МК порядка n , для которой $D_{ap} = n^2 D$ (D_{ap} — наблюданная величина), для межмолекулярной многоквантовой когерентности $D_{ap} \approx nD$.

Описанные ниже подходы позволяют получать информацию о перемещениях молекул на расстояния порядка 0.1 мкм, что много лучше пространственного разрешения метода МРТ. Таким образом, рассматривая «пространство перемещений» можно значительно повысить пространственное разрешение ЯМР-эксперимента.¹³⁴

2. Методы изучения диффузии

Один из подходов к изучению диффузии с помощью ЯМР основан на использовании градиента концентрации меток или меченых соединений. Применение стабильных радикалов и парамагнитных ионов металлов основано на сокращении времен релаксации молекул жидкости или газа, находящихся в контакте с неспаренным электронным спином. Используют также и диамагнитные соединения с различными ядрами и их изотопами, в том числе протонодержащие соединения в комбинации с их дейтерированными аналогами. Такие эксперименты выполняют преимущественно с пространственным разрешением, чтобы проследить перераспределение меток во времени и пространстве, затем, используя метод математического моделирования, можно найти значения коэффициента диффузии.

Для исследования диффузии парамагнитных веществ предложен простой метод «нулевой точки»,^{135, 136} заключающийся в наблюдении перемещения фронта небольшой концентрации парамагнитной метки по сравнению с ее средней концентрацией в растворе на относительно малые расстояния. Это позволяет измерять коэффициенты диффузии за десятки минут, в то время как методы, основанные на регистрации изменения полных профилей концентраций во времени, требуют иногда нескольких суток. В эксперименте одномерный профиль концентрации регистрируют спустя некоторое время после инверсии равновесной намагниченности. Длительность задержки подбирают так, чтобы иско-мая концентрация парамагнитной добавки соответствовала проходу релаксирующей намагниченности через нуль в момент регистрации сигнала. После вычисления абсолютных значений сигнала на профиле наблюдается отчетливый острый минимум, указывающий пространственное положение заданной концентрации диффундирующей парамагнитной добавки. Предложен также двумерный вариант метода.¹³⁷

Метод МРТ позволяет исследовать процесс диффузии и без создания градиента диффундирующего вещества. В качестве метки может быть использована селективная инверсия или насыщение сигнала в некоторой части образца. Если конвекция отсутствует, то созданный «провал» в амплитуде сигнала восстанавливается в результате диффузии и спин-решеточной релаксации.

Изучение диффузионных перемещений молекул может быть выполнено методом импульсного градиента магнитного поля (pulsed field gradient, PFG; pulsed gradient spin echo, PGSE), который давно используют для этих целей.¹⁰⁹ За счет применения модификаций основной импульсной последовательности и доступных в настоящее время больших амплитуд импульсных градиентов поля (до

$2500–5000 \text{ Гс}\cdot\text{см}^{-1}$)^{138, 139} метод позволяет измерять коэффициенты диффузии порядка $10^{-10} \text{ см}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Погрешность измерения обычно составляет 5–10% и определяется многими факторами,^{140, 141} включая конечную длительность градиентных импульсов^{142–144} и вызванные ими вихревые токи,^{112, 145–147} локальные градиенты поля (из-за наличия границ раздела материалов с разными магнитными восприимчивостями),^{148–151} конвекцию,¹⁴⁷ температурные погрешности и эффекты радиационного затухания.¹⁴⁸ Тщательный учет перечисленных факторов позволяет¹⁴⁰ проводить измерения с ошибкой < 1%. Исследование диффузии может быть выполнено также с использованием (квази)-постоянных градиентов поля.

В основе метода PFG лежит анализ зависимости амплитуды сигнала спинового эха от величины приложенного градиента поля. Дефазировка прецессии ядерных спинов, находящихся в разных магнитных полях, для неподвижных спинов обратима. Однако случайные перемещения молекул в неоднородном магнитном поле приводят к неполной рефазировке сигнала ЯМР при формировании эха. В настоящее время для практической реализации метода часто используют импульсные последовательности, в которых после создания поперечной намагниченности на спиновую систему воздействуют парой градиентных импульсов с эффективными амплитудами $-g_i$ и g_i ($i = x, y, z$), длительностью δ и временем Δ между центрами импульсов (если для рефазировки поперечной намагниченности градиентные импульсы разделены 180-градусным РЧ-импульсом, то градиентные импульсы должны быть одного знака). В этом случае для неограниченной диффузии в приближении коротких градиентных импульсов амплитуда сигнала эха может быть выражена как¹⁰⁹

$$E(b) = \exp(-Db), \quad (4)$$

где

$$b = \gamma^2 g^2 \delta^2 \Delta_{\text{ef}} \quad (5)$$

(γ — гиромагнитное отношение для изучаемых ядер).

Для нормального распределения диффузионных перемещений

$$\Delta_{\text{ef}} = \Delta - \frac{\delta}{3}. \quad (6)$$

Таким образом, график зависимости величины $-\ln[E(b)]$ от b является прямой линией с угловым коэффициентом, равным D (см.¹⁰⁹)

$$-\ln[E(b)] = Db. \quad (7)$$

Поскольку варьирование длительностей градиентов и задержек в импульсной последовательности может изменить амплитуду сигнала (из-за релаксационных эффектов), в эксперименте обычно варьируют амплитуду градиентов g_i , многократно повторяя импульсную последовательность. Такое измерение часто требует значительного времени (см. работу¹, раздел II.2), поэтому ряд работ посвящен развитию быстрых методик исследования диффузии.^{123, 152} В случае многокомпонентных растворов или смесей измерение может быть выполнено для каждого из компонентов.

В рассматриваемом эксперименте измеряется проекция перемещения молекул на направление градиента поля. Во многих случаях диффузия не является пространственно изотропной. Факт анизотропии диффузии может быть установлен путем проецирования диффузионных перемещений на различные направления в пространстве, что достигается соответствующим выбором направления градиента. Однако для получения более полной информации об анизотропии диффузии требуется определение не скалярных величин D_i

($i = x, y, z$), а 3×3 -тензора диффузии. Различные элементы тензора, включая недиагональные, можно получить из специального эксперимента, в котором упомянутые выше градиентные импульсы направлены вдоль разных направлений (i, j), а вместо скаляра b_i вводят тензор с элементами

$$b_{ij} = \gamma^2 g_i g_j \delta^2 \Delta_{\text{ef}}, \quad (8)$$

которые определяют вклад каждого элемента тензора диффузии D_{ij} в ослабление сигнала.^{152, 153} Для симметричного тензора в принципе достаточно выполнить 6 экспериментов с различной ориентацией векторов градиента и один эксперимент без диффузионного взвешивания (при $g = 0$).

В ряде случаев достаточно определить, например, след тензора анизотропной диффузии, который эквивалентен тензорному коэффициенту диффузии, усредненному по всевозможным направлениям. Для этого можно выполнить всего один эксперимент с парой градиентных импульсов (плюс эксперимент с $g = 0$), в котором амплитуда сигнала эха пропорциональна следу тензора диффузии.¹⁵⁴ Однако для получения МРТ-изображения, в котором амплитуда сигнала пропорциональна какой-либо величине, характеризующей анизотропию тензора, например вариации и асимметрии (второму и третьему моментам) тензора диффузии, необходимо столько же измерений ($6+1$), сколько требуется для определения всех элементов симметричного тензора диффузии.¹⁵⁴

Наличие непроницаемых барьеров (стенок пор) для движения молекул существенно влияет на диффузию. Зависимость $E(b)$ в этом случае не описывается простым выражением вида (4) и может быть немонотонной. Это позволяет применять ЯМР для исследования микроструктуры сред с теми или иными ограничениями диффузионных перемещений молекул.

Для описания эффектов, возникающих при диффузии между двумя непроницаемыми барьерами, использованы¹⁵⁵ три характерных размера (характерная длина диффузионного перемещения l_d , размер поры l_p , величина $l_g = (D_0/\gamma g)^{1/3}$) и рассмотрены три предельных режима, при которых один из размеров существенно меньше двух других. Поскольку при $l_d \ll l_p$ большинство молекул не «чувствуют» наличия барьеров, можно ожидать, что в этом случае эксперимент должен давать правильное значение коэффициента самодиффузии флюида D_0 . Однако режим свободной диффузии реализуется, только если одновременно выполнено условие $l_d \ll l_g$. В этом случае выражение для амплитуды сигнала эха имеет вид (4). В случае $l_g \ll l_p, l_d$ реализуется «локализационный» режим. Он ведет к преобладанию в наблюдаемом сигнале ЯМР вклада спинов, находящихся вблизи стенок, что в МРТ приводит к «эффекту выделения краев», а наблюдаемая величина D уменьшается. Третий режим при $l_p \ll l_g, l_d$ соответствует в МРТ обменному сжатию изображения в один пик. Экспериментально три указанных режима можно различить по виду зависимости $E(b)$. Два первых были продемонстрированы на примере воды в щели шириной 160 мкм между параллельными стеклянными пластинами, третий режим при этом недостижим из-за большой ширины щели. Использованная геометрия эксперимента позволяет сравнить результаты неограниченной и ограниченной диффузии путем приложения градиента поля параллельно или перпендикулярно пластинам.¹⁵⁵

При диффузии молекул в регулярной системе замкнутых или связанных пор существует аналогия между ЯМР с импульсным градиентом поля и дифракцией в оптике.^{116, 134, 156, 157} Для замкнутой поры диаметра a увеличение времени наблюдения Δ в результате диффузионно-дифракционных эффектов приводит к появлению экстремумов на зависимости $E(q)$ ($q = \gamma g \delta / 2\pi$). При этом положение миниму-

мов близко к целочисленным значениям произведения aq , что может быть использовано для оценки размера поры. В случае несферических пор ситуация усложняется. Математическое моделирование диффузии в цилиндрической поре при произвольной ориентации оси цилиндра относительно градиента поля показывает наличие двух систем минимумов на зависимости амплитуды эха от q , соответствующих движению вдоль и поперек оси цилиндра, амплитуда которых растет с увеличением произведения $D\Delta$.¹⁵⁸ Эффективное значение $D = D_{\text{ef}}$ в пределе больших перемещений молекул и малых q равно $L^2/12\Delta$ для направления градиента вдоль оси цилиндра и $R^2/4\Delta$ для направления градиента поперек оси (L — длина цилиндра, R — его радиус). В пределе малых перемещений зависимость $E(q)$ вида

$$E(\mathbf{q}, \Delta) = E_{\Delta}(\mathbf{q}) = \exp(-4\pi^2 q^2 D_{\text{ef}} \Delta) \quad (9)$$

наблюдается только при малых q ; при больших q зависимость $E(q)$ степенная. Для ансамбля несферических пор со случайной ориентацией функция $E(q)$ имеет иной вид, чем для системы пор одинаковой ориентации. При этом отличить распределения пор по их ориентациям от распределения по размерам можно только с помощью специального эксперимента, включающего два последовательных акта «рассеяния»,¹⁵⁹ что было использовано при исследовании формы дрожжевых клеток.

Влияние геометрии порового пространства особенно интересно при движении спинов в системе пор, соединенных друг с другом.^{125, 134, 160} Для строго периодической системы пор, соединенных узкими каналами, в пределе $\Delta \rightarrow \infty$ когерентные эффекты также проявляются в виде экстремумов на зависимости $E(q)$. В то же время для приблизительно периодического расположения пор на зависимости $E(q)$ будет наблюдаться нерезкий пик при $q \approx 1/b$, соответствующий ближайшим соседям, как в случае рентгеновской дифракции в жидкости (b — расстояние между ближайшими порами). Эффекты когерентности существенно ослабляются и ориентационной неупорядоченностью межпоровых перемычек, однако определенное влияние структуры системы пор на $E(q)$ сохраняется. Условие $2D_{\text{ef}}\Delta \approx b^2$ оптимально для получения структурной информации о порах. При $D_{\text{ef}}\Delta \gg a^2$ (a — диаметр поры) можно выделить три режима: $q \ll 1/b$, $q \sim 1/b$ и $q \sim 1/a$. Условие $q \ll 1/b$ (начальный участок зависимости $E(q)$) соответствует большим перемещениям молекул и позволяет определить D_{ef} , причем в пределе $\Delta \rightarrow \infty$ отношение D_{ef}/D_0 стремится к $1/T$, где T — извилистость порового пространства. В области $q \sim 1/b$ для периодической пористой структуры на зависимости $E(q)$ наблюдается пик. Это справедливо в предположении установления молекулярного равновесия в поре, когда характерное время транспорта на расстояние порядка размера поры меньше, чем характерное время перехода из одной поры в другую. В случае $q \sim 1/a$, как и для замкнутых пор, на зависимости $E(q)$ наблюдается минимум. Если время диффузии Δ мало, то D не зависит от деталей пространственной структуры ансамбля пор, а определяется отношением S/V для порового пространства (см. формулу (2)).

Интегрирование $E(q)$ по q дает значение вероятности для частицы оказаться через время Δ в окрестности начального положения.^{144, 161} Эта величина может быть использована при изучении порового пространства в материалах с широким распределением пор и составляющих материал твердых частиц по размеру. Например, для кернов горных пород была установлена корреляция между значениями такой вероятности и гидравлической проницаемостью образцов.

Метод ЯМР-томографии в пространстве перемещений (q -пространстве, в отличие от томографии в k -пространстве

или пространстве положений молекул) позволяет получать не только средние характеристики процесса диффузии, например коэффициент диффузии, но и полную информацию о распределении величин перемещений молекул за время наблюдения. Характеристикой диффузионных перемещений может служить $P(\mathbf{r}'|\mathbf{r}, \Delta)$ — плотность вероятности для молекулы, в начальный момент времени находящейся в точке с координатами \mathbf{r} , оказаться в точке \mathbf{r}' спустя время Δ .^{116, 141} Величины, измеряемые в ЯМР, неизбежно усреднены по большому ансамблю молекул во всем образце или его макроскопической области. Кроме того, величина $P(\mathbf{r}'|\mathbf{r}, \Delta)$ может быть непостоянной и в микроскопических масштабах. Усреднение $P(\mathbf{r}'|\mathbf{r}, \Delta)$ позволяет перейти к формализму среднего пропагатора $P(\mathbf{R}, \Delta)$, задающего плотность вероятности перемещения молекулы $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ за время Δ , независимо от ее начального положения \mathbf{r} . При больших временах наблюдения Δ пропагатор может рассматриваться как автокорреляционная функция для перемещений молекул^{143, 156} или автокорреляционная функция формы поры в направлении приложенного градиента;^{159, 162} тогда размер поры может быть определен как полуширина пика $P(\mathbf{R}, \Delta)$, описывающего форму пропагатора как функции \mathbf{R} .

При измерении среднего пропагатора $P(\mathbf{R}, \Delta)$ часто используют упомянутую выше импульсную последовательность с парой импульсных градиентов, а амплитуду сигнала эха представляют в виде функции от величины

$$\mathbf{q} = \frac{\gamma \mathbf{g}\delta}{2\pi}. \quad (10)$$

Вектор \mathbf{q} аналогичен волновому вектору \mathbf{k} , но, в отличие от последнего, связан преобразованием Фурье не с вектором координат \mathbf{r} , а с вектором перемещения \mathbf{R} . В приближении коротких градиентных импульсов амплитуда эха $E(\mathbf{q}, \Delta)$ и средний пропагатор связаны между собой «прямым» и обратным преобразованиями Фурье:^{116, 141, 163}

$$E(\mathbf{q}, \Delta) = \int P(\mathbf{R}, \Delta) \exp(i 2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (11)$$

$$P(\mathbf{R}, \Delta) = \int E(\mathbf{q}, \Delta) \exp(-i 2\pi \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) d\mathbf{q}. \quad (12)$$

Нетрудно видеть, что выражение (4), справедливое для случая неограниченной диффузии, в новых обозначениях может быть записано в виде уравнения (9), а соответствующий пропагатор описывает гауссово распределение диффузионных перемещений молекул с максимумом при $\mathbf{R} = 0$:

$$P(\mathbf{R}, \Delta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{\text{ef}}\Delta}} \exp\left(-\frac{R^2}{4D_{\text{ef}}\Delta}\right). \quad (13)$$

Эксперимент по q -спектроскопии выполняют путем многократного повторения импульсной последовательности при пошаговом варьировании величины q обычно с использованием постоянного шага по амплитуде градиента. Существуют^{164, 165} и более эффективные методики с использованием переменного шага по q , что позволяет, в частности, существенно сократить время измерения.

Динамическая ЯМР-томография с использованием q -спектроскопии дает возможность получать средний пропагатор с пространственным разрешением $P(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Delta)$, содержащий информацию о таких перемещениях \mathbf{R} , которые могут быть много меньше пространственного разрешения МРТ. В динамической ЯМР-томографии амплитуда сигнала $S(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ измеряется в эксперименте как функция векторов \mathbf{k} и \mathbf{q} при фиксированной величине Δ .

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \Delta) = \int \int \rho(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Delta) \exp(2\pi i (\mathbf{k}\mathbf{r} + \mathbf{q}\mathbf{R})) d\mathbf{R} d\mathbf{r}, \quad (14)$$

где $\rho(\mathbf{r})$ — пространственное распределение спиновой плотности.

Многомерное преобразование Фурье позволяет получить средний пропагатор $P(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Delta)$ как функцию координаты \mathbf{r} , т.е. измерить пропагатор отдельно для каждого элемента МРТ-изображения согласно формуле^{116, 141}

$$\rho(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Delta) = \int \int S(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \Delta) \exp(-2\pi i (\mathbf{k}\mathbf{r} + \mathbf{q}\mathbf{R})) d\mathbf{q} d\mathbf{r}. \quad (15)$$

Как и в других случаях, при измерении среднего пропагатора направление измеряемой компоненты перемещения молекулы определяется используемым градиентом поля, т.е. в эксперименте измеряют величину $P(\mathbf{R}_i, \Delta)$, где \mathbf{R}_i — проекция вектора перемещения на направление приложенного градиента. Однако независимое пошаговое изменение двух или трех ортогональных градиентов позволяет получать вероятность $P(\mathbf{R}, \Delta)$, где \mathbf{R} — вектор перемещения в двумерном или трехмерном пространстве, хотя такой эксперимент используют редко из-за его продолжительности.

Формализм среднего пропагатора применим для описания экспериментов с использованием коротких градиентных импульсов. Для градиентных импульсов произвольной длительности и формы может быть использован формализм без среднего пропагатора, который применим и для описания немарковских процессов.¹⁶⁶

Максимальное время наблюдения в экспериментах на основе метода импульсного градиента поля определяется величиной T_2 или комбинацией времен T_1 и T_2 диффундирующих молекул. Для увеличения времени наблюдения вместо спинового эха часто применяют последовательность стимулированного эха, что позволяет использовать значения Δ вплоть до времен порядка T_1 , а не T_2 или T_2^* . Полезным может быть также использование инертных газов, времена спиновой релаксации которых намного превышают аналогичные величины для жидкостей. Времена релаксации, однако, могут существенно сокращаться при введении жидкости или газа в поры. Времена релаксации ограничивают время наблюдения и в экспериментах с диффузионным восстановлением сигнала после его локального изменения РЧ-импульсами. В экспериментах с градиентом концентрации меток время наблюдения ограничено временем выравнивания концентрации по образцу. Отметим, что эти эксперименты не эквивалентны в том смысле, что измеренные в них коэффициенты диффузии могут отличаться, поскольку разные измерения чувствительны к структуре порового пространства на разных масштабах.¹⁶⁷

Другой подход к описанию перемещений молекул состоит в использовании автокорреляционной функции скоростей.¹⁶³ Частотный анализ этой функции может быть выполнен путем соответствующего выбора частотного спектра для временного интеграла эффективного градиента поля. В работе¹⁶³ рассмотрены градиентные последовательности, позволяющие в принципе определять спектральные плотности автокорреляционной функции скорости в диапазоне частот (ω) от 10 Гц до 100 кГц. Для объемной воды показано, что коэффициент $D(\omega)$ является постоянной величиной в исследованном диапазоне частот 210–1670 Гц.

Из-за конечного времени включения—выключения импульсных градиентов перемещения молекул сложно измерять на временах порядка 100 мкс. В этом случае иногда применяют¹⁶⁸ осциллирующие градиенты поля. Для исследования диффузии предложен эксперимент с одним градиентом магнитного поля, основанный на эффектах дальнодействующего дипольного взаимодействия в жидкости.¹⁶⁹ Вместо

градиентов постоянного магнитного поля B_0 для исследования диффузии и времен релаксации (в том числе и с пространственным разрешением) могут быть использованы также и градиенты радиочастотного поля B_1 .^{129, 170, 171}

Как отмечалось выше, в пористых материалах, помещенных в магнитное поле, возникают внутренние градиенты поля из-за наличия границ раздела фаз с разными магнитными восприимчивостями. Диффузия в присутствии этих градиентов также приводит к ослаблению сигнала ЯМР, однако с увеличением времени наблюдения амплитуда сигнала уменьшается не до нуля, а выходит на некоторый предел. При этом характерное время достижения асимптотического предела определяется временем диффузионного перемещения молекулы на расстояние порядка размера поры.¹⁷² При наличии пор разного размера спад сигнала характеризуется набором характерных времен. Обратное преобразование Лапласа позволяет найти характерные времена спада и получить распределение пор по размерам для исследуемого образца.¹⁷³

3. Применение градиента концентрации меток и меченых соединений

Диффузионный транспорт в цилиндрической грануле из диоксида циркония, предварительно насыщенной водой и помещенной в ампулу с D₂O, был исследован¹⁷⁴ с помощью регистрации по сигналу ЯМР ¹H одномерных проекций образца на направление, перпендикулярное оси цилиндра. Радиальное распределение воды восстанавливали с помощью преобразования Абеля. Использование одномерного метода дало возможность авторам регистрировать большое число профилей за время полного диффузионного перемещивания двух жидкостей, а моделирование процесса диффузии в цилиндре позволило определить эффективный коэффициент диффузии и извилистость порового пространства ($T = 1.98$), которая с хорошей точностью совпадала со значением величины, обратной пористости образца.

Диффузионный транспорт воды в лапонитном геле (синтетическая смектическая глина) исследовали путем регистрации одномерных профилей вдоль совпадающих осей двух цилиндрических образцов, торцы которых приводили в соприкосновение для инициирования транспорта.¹⁷⁵ Для приготовления одного из цилиндров использовали тяжелую воду (D₂O). При моделировании зарегистрированных профилей учитывали наличие быстрого H/D обмена и вводили поправку на зависимость амплитуды сигнала ЯМР от локального соотношения обычной и тяжелой воды, которое существенно изменяет степень T_2 -взвешивания сигнала. Полученный коэффициент (макро)диффузии для обычной воды ($1.50 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) близок к коэффициенту (микро)-диффузии, полученному с помощью метода импульсного градиента поля ($1.75 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$); обе величины лишь немного меньше коэффициента самодиффузии объемной воды ($2.1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) в этих условиях, что, вероятно, можно объяснить «открытой» структурой геля, состоящего из мелких пластинок.¹⁷⁵

Для фрактальных систем самодиффузия является аномальной, а средний квадрат перемещения молекул зависит от времени

$$\langle r^2 \rangle \sim t^{2/d}. \quad (16)$$

При неограниченной диффузии $d = 2$; для модельного переколяционного объекта путем визуализации диффузии обычной воды в поры, первоначально насыщенные D₂O, получено значение $d = 2.6$.¹⁷⁶

Для сохранения искусственно выращенных живых тканей при низкой температуре необходимы криозащитные агенты.

Криозащитные растворы обычно вводят при пониженной температуре, чтобы предотвратить появление значительного осмотического напряжения и снизить токсическое воздействие на ткани. При исследовании проникновения ДМСО/D₂O (ДМСО — диметилсульфоксид) в искусственный заменитель кожи, насыщенный H₂O, установлено,¹⁷⁷ что с повышением концентрации ДМСО транспорт воды замедляется (из-за сильного взаимодействия молекул ДМСО и воды) и это приводит к более высоким конечным (равновесным) концентрациям H₂O. Анализ поведения двух образцов, один из которых подвергался сушке вымораживанием, показал, что наличие живых клеток ускоряет транспорт воды за счет осмотических эффектов. При понижении температуры ниже комнатной транспорт замедляется. Исследовано также проникновение водных растворов трех криозащитных агентов в эмбрион рыбы, лишенный наружной оболочки.¹⁷⁸ Метанол уже через 15 мин проникает в эмбрион, в то время как ДМСО и пропиленгликоль не проникают даже через 2.5 ч. Сделан вывод, что синцитиальный слой желтка непроницаем для ДМСО и пропиленгликоля и препятствует их транспорту внутрь эмбриона.

Проведены измерения коэффициентов диффузии ионов меди или нитроксильного радикала 4-амино-ТЕМПО[†] из водного раствора в различные гели вдоль оси цилиндрического образца.¹³⁵ Из-за более открытой структуры с более крупными порами в агарозном геле диффузия ионов меди ($D = 4.8 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) происходит быстрее, чем в акриламидном геле ($D = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) и силикагеле ($D = 3.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Вследствие большего размера нитроксильного радикала коэффициенты его диффузии в гелях составляют ~80% от соответствующих величин для иона меди. При исследовании диффузии ионов Fe(II) и Fe(III) в цилиндр из агарозного геля путем моделирования процесса одномерной диффузии получены значения $D = 2.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (Fe(III)) и $D = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (Fe(II)) при комнатной температуре.¹³⁶ Исследована¹³⁷ также радиальная диффузия ионов меди в полом цилиндре из поликариламидного геля, полость которого была заполнена водным раствором CuSO₄ ($D = 3.5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Каждое двумерное МРТ-изображение было получено менее чем за 3 мин, что меньше времени перемещения диффузионного фронта на расстояние порядка характерного пространственного разрешения эксперимента (0.15–0.5 мм). Выполнены исследования диффузии ионов Mn²⁺ из водного раствора в агарозный гель.¹⁷⁹ Радикал 4-гидрокси-ТЕМПО использован¹⁸⁰ для исследования диффузии из водного раствора в гель фиброна шелка ($D = 8.1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$). Из-за наличия как T_1 -, так и T_2 -взвешивания¹ изображений рост локальной концентрации радикала в геле приводил сначала к увеличению амплитуды сигнала воды, а затем к ее уменьшению.

Для исследования транспорта парамагнитных добавок в пористых средах, насыщенных жидкостью, использована¹⁸¹ специально сконструированная ячейка, в которой непроницаемая горизонтальная перегородка первоначально разделяла две засыпки песка (размер зерен 250 мкм). В первом эксперименте верхняя засыпка была насыщена водным раствором поваренной соли, а нижняя — тем же раствором с добавлением NiCl₂ (5 ммоль · л⁻¹). Эксперимент начинали с удаления перегородки, а двумерные изображения регистрировали по сигналу воды, который был прямо пропорционален концентрации ионов Ni²⁺ в использованном диапазоне концентраций (0–5 ммоль · л⁻¹) за счет соответствующего выбора параметров эксперимента. Во втором эксперименте верхний и нижний слои песка насыщали водным раствором

KCl и NaCl соответственно, а одномерные профили жидкости получали путем непосредственной регистрации сигнала ЯМР ²³Na. При моделировании экспериментальных данных получены следующие значения коэффициентов диффузии: $2.7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для Ni²⁺; $1.04 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для Na⁺. По мнению авторов, возможное отличие этих значений от истинных может быть обусловлено влиянием на процесс диффузии ионов Cl⁻, присутствующих в растворе. Несмотря на малую толщину перегородки (200 мкм) наблюдаемые значения коэффициентов диффузии в нижнем слое из-за отсутствия идеального контакта между двумя слоями оказались завышенными в несколько (3.5) раз.¹⁸¹

4. Исследования диффузии без использования меченых соединений

Как отмечалось выше, значительное количество работ посвящено исследованию диффузии жидкостей в различных материалах. Примерами могут служить измерения величин D и S/V при диффузии воды в засыпке из стеклянных шариков,¹⁶⁰ D и извилистости порового пространства для пористых гранул и порошков катализаторов,^{182–184} а также температурной зависимости D для анионов и катионов в концентрированных растворах электролитов.¹⁸⁵ Измерены коэффициенты диффузии для гексадекана в кварцевом песке и для пасты MgO/n-октанол.¹⁸⁶ В ряде экспериментов в пасту добавляли порошок Fe₂O₃ для изучения эффектов, связанных с локальными градиентами поля. Выполнены исследования диффузии воды и солевого раствора в кернах карбонатных пород и песчаника.^{117, 121, 187} Показано,¹¹⁷ что в пределе $\Delta \rightarrow 0$ значение D стремится к значению коэффициента самодиффузии D_0 , полученному для объемной жидкости. Измерения при малых Δ позволили определить величину S/V (формула (2)) и коэффициент поверхностной релаксации. При больших Δ отношение D/D_0 уменьшается^{117, 187} и стремится к $1/T$, однако ни для одного из исследованных в работе образцов этот предел не был достигнут,¹¹⁷ а в некоторых случаях ожидался монотонного уменьшения D/D_0 с увеличением Δ вообще не наблюдали.¹²¹ Анализ релаксационных данных показал, что образцы с аномальным поведением характеризуются неоднодоменным распределением пор по размерам. Неоднородность пористой структуры в макроскопических масштабах может существенно влиять на транспорт и, в частности, приводить к увеличению наблюданной извилистости.¹⁸³

Для воды в крафт-целлюзозе¹⁶² при малых Δ пропагатор имеет гауссову форму и позволяет определить отношение S/V . Для целлюлозы с пониженным содержанием воды очечное значение расстояния между диффузионными барьераами из данных по ширине пика пропагатора при больших Δ составило 7 мкм. Можно разделить вклады свободно диффундирующей воды между волокнами и воды с ограниченной диффузией внутри волокон. Измерения показали, что диффузия воды внутри волокон целлюлозы анизотропна. В частности, для воды в трехслойном композитном упаковочном картоне при разных влагосодержаниях значения D одинаковы для всех слоев, но коэффициент диффузии в направлении, параллельном поверхности слоя, больше, чем в перпендикулярном направлении, из-за соответствующей ориентации волокон.¹⁰⁰ При сушке происходит усадка (уменьшение пор) и D падает. Моделирование экспериментов выполнено на основе модели с двумя обменивающимися между собой ансамблями молекул воды с различными D . Анизотропия диффузии воды продемонстрирована также в экспериментах с черенком сельдерея, особенно в области сосудистых тканей.¹⁴⁷ Измеренные значения D составили $1.6 \cdot 10^{-5}$ вдоль оси стебля и $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в поперечном направлении. Для

[†] TEMPO — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, стабильный нитроксильный радикал.

воды в развивающемся зерне пшеницы¹⁸⁸ измеренный коэффициент диффузии составил $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Направление волокон в живых тканях может быть определено, например, путем измерения тензора диффузии. Функциональные нарушения часто сопровождаются изменением структуры ткани, что непосредственно отражается на тензоре диффузии.¹⁸⁹ Так, обследование мозга пациентов, перенесших инсульт, путем построения пространственной карты диффузионного тензора показало, что наибольшие изменения тензора наблюдаются в белом веществе мозга.

Измерение коэффициента диффузии в замкнутом объеме может быть использовано для определения размера капель диспергированной фазы в эмульсиях.^{190, 191} Хотя обратная задача — восстановление распределения по размерам из данных ЯМР — некорректна, использование регуляризационных методов позволяет ее решить даже без предположений о типе распределения. Используя импульсные последовательности с компенсацией эффекта потока, можно определять размер капель текущей эмульсии. Измерение зависимости $E(q)$ дает возможность также находить коэффициенты диффузии молекулярных агрегатов, например мицелл и фосфолипидных везикул,¹¹⁴ а затем вычислять распределение агрегатов по размерам. Различие в коэффициентах диффузии целых молекулярных агрегатов, молекул в агрегате и отдельных молекул в растворе позволяет разделить их вклады в сигнал ЯМР.

Для ряда систем на зависимости $E(q)$ наблюдали экстремумы, обусловленные диффузионно-дифракционными эффектами в квазипериодических пористых системах. Когерентный пик наблюдали, в частности, для воды в засыпке из шариков полистирола.^{161, 192} На кривых $E(q)$ для суспензии эритроцитов крови человека при различном уровне гематокрита обнаружены особенности (в виде экстремумов и плеч), обусловленные внутри- и межклеточными диффузионно-дифракционными эффектами.¹⁹³ Разрушение клеток в циклах замораживания — размораживания приводит к исчезновению этих особенностей. Положение «внутриклеточного» пика зависит от скорости трансмембранныго обмена воды между клеткой и ее окружением, что подтверждено экспериментально путем изменения температуры и добавления ингибитора трансмембранныго обмена. Для импульсных градиентов, приложенных параллельно либо перпендикулярно внешнему магнитному полю, наблюдали различающиеся зависимости $E(q)$. На основании этого авторы сделали вывод, что анизотропия диффузии вызвана ориентацией эритроцитов в магнитном поле (напряженностью 7 Тл), обусловленной отличиями диамагнитных восприимчивостей суспензии и эритроцитов с кислородсодержащим гемоглобином (для образцов, находившихся в равновесии с атмосферным кислородом). При этом эритроцит, имеющий форму сплюснутого диска, ориентируется так, что ось диска направлена перпендикулярно внешнему полю. Добавление в суспензию NaNO_2 сопровождается переходом гемоглобина в парамагнитное состояние, что ведет к переориентации оси эритроцита вдоль магнитного поля. Это косвенно подтверждается изменением вида зависимости $E(q)$. Предположено, что таким образом магнитное поле может влиять на течение крови в живом организме. (Эксперименты выполнены при 25°C.)

При исследовании диффузии в пористых средах изменение сигнала за счет спиновой релаксации уже не может быть учтено умножением амплитуды сигнала на соответствующий коэффициент, поскольку эффекты ограниченной диффузии и поверхностной релаксации могут коррелировать.^{183, 194} В таком случае, проводя параллельные релаксационные измерения, можно определить правильные значения D , времени релаксации и вкладов компонент, соответствующих разным окружениям.^{195, 196} Подобные эксперименты выполнены для воды в засыпке из стеклянных шариков,¹⁹⁴ других жидкостей,

для растений,^{195, 196} а также на мозге кошки *in vivo*.¹⁹⁵ В последнем случае удалось разделить вклады тканей мозга и спинно-мозговой жидкости и наблюдать уменьшение D в искусственно созданной области малокровия.

Диффузионные измерения были выполнены и для газов. Так, коэффициент диффузии ксенона в смеси с кислородом определен путем наблюдения изменений во времени одномерных проекций сигнала после инверсии намагниченности в слое толщиной 12–24 мм, перпендикулярном пространственной координате одномерного МРТ-изображения.¹⁹⁷ Аналогичный эксперимент с инверсией или насыщением сигнала и математическое моделирование результатов использованы для определения коэффициента диффузии ${}^3\text{He}$ в тонком пористом слое при давлении в несколько атмосфер.^{198, 199} Изменение площади под кривой одномерного профиля сигнала ЯМР газа позволяет¹⁹⁸ определить время T_1 его спинорешеточной релаксации.

Диффузионный транспорт ксенона между образцом аэрогеля и внешним объемом приводит к уменьшению сигнала в периферийных областях аэрогеля после селективной инверсии сигнала газа, находящегося вне образца.²⁰⁰ С увеличением амплитуды градиентов поля, используемых для получения изображения, сигнал газа вне образца подавляется, что позволяет селективно визуализировать относительно медленно диффундирующий газ внутри порового пространства.²⁰¹ Для измерения D равновесно поляризованного ксенона в смеси с кислородом²⁰² и гиперполяризованного ксенона^{123, 202} использована зависимость $E(q)$. Исследована диффузия равновесно поляризованного ксенона в засыпке из стеклянных шариков.²⁰² Показано, что его коэффициент диффузии с увеличением времени наблюдения (12.5–1000 мс) уменьшается и выходит на асимптотический предел. Измерение асимптотики D на больших временах с использованием фторированных газов позволило определить извилистость порового пространства для частично спеченных порошкообразных образцов тетрагонального оксида циркония, стабилизированного иттрием.¹²²

Значительное внимание в опубликованных работах уделено диффузионному транспорту в цеолитах адсорбатов (например, воды, ацетона, изопропанола, пропана и пропена в цеолитах NaX и CsNaX ,²⁰³ алканов в цеолитах NaCaA ¹³⁹), протекающему в различных условиях.¹¹⁵ Поскольку в большинстве случаев цеолиты используют в виде мелкокристаллических порошков, то характер транспорта определяется диффузией молекул как в самих кристаллических частицах, так и в пространстве между ними.

Исследована диффузия этана, адсорбированного в порошках цеолитов NaX и NaCaA при разных временах наблюдения, температурах, средних размерах кристаллитов и концентрации адсорбата.²⁰⁴ Эксперименты выполняли в условиях, когда доля молекул этана в пространстве между кристаллитами (p) мала. Поэтому на малых временах наблюдения диффузионный (средний) пропагатор имеет гауссову форму. Форма пропагатора при больших временах наблюдения, когда среднее перемещение превышает размер кристаллитов, зависит от соотношения D_1 и pD_2 , где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии этана внутри и вне кристаллитов соответственно. Для системы этан– NaCaA величины D_1 и pD_2 при 173 К равны. Наиболее чувствителен к температуре параметр p . Поэтому при более низкой температуре пропагатор в основном определяется диффузией внутри кристаллитов даже на больших временах, а кристаллитам меньшего размера соответствует более узкий пик пропагатора. При более высокой температуре у пропагатора наблюдается крыло, вытянутое в сторону больших перемещений (\mathbf{R}) молекул (так как часть молекул успевает выйти за пределы кристаллитов), так что для кристаллитов меньшего размера наблюдается более широкий пропагатор. При дальнейшем

увеличении времени наблюдения формируется усредненный пропагатор за счет обмена газа между внутренними и внешними областями кристаллитов.

При исследовании²⁰⁵ диффузии этана в порошке цеолита H-ZSM-5, а также метана и бутана в кристаллах силикагеля и ZSM-5 при 123–383 К (см.²⁰⁶) обнаружено уменьшение D с увеличением времени наблюдения Δ . Эффект уменьшается с повышением температуры и при высокой температуре для метана практически не зависит от перемещения R . Изменение D при изменении среднеквадратичного перемещения молекулы связано с наличием внутренних барьеров для диффузии, например срастаний кристаллов. Моделирование результатов выполнено методом Монте-Карло.²⁰⁶ При диффузии бензола, адсорбированного в рыхлом или спрессованном порошке цеолита H-ZSM-5, лимитирующей стадией является диффузия в частицах.²⁰⁷ Получено значение $D = 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и рассмотрено влияние образования кокса в цеолите на диффузию.

Диффузия азота ($^{15}\text{N}_2$) в цеолитах CaNaA и NaX исследована при различных давлениях и температурах.¹²⁴ Из-за малых размеров кристаллитов и большого коэффициента диффузии в эксперименте может быть измерена только величина D для перемещений молекул на большие расстояния, что позволяет вычислить D_2 .

Многие технологические приложения цеолитов связаны с многокомпонентной адсорбцией, что стимулирует изучение транспорта одновременно нескольких адсорбатов. Исследована²⁰⁸ диффузия смеси этана и этиена в цеолите NaX. По сравнению с однокомпонентными системами в двухкомпонентной системе коэффициент диффузии этиана значительно уменьшается и становится значительно ближе к коэффициенту диффузии этиена, который практически одинаков для одно- и двухкомпонентной систем.

Выполнены²⁰⁹ исследования диффузии реагента и продукта в ходе каталитической конверсии циклопропана в пропен на цеолите NaX. Коэффициенты диффузии двух веществ в бинарной системе оказались одинаковыми и постоянными в течение всего процесса, причем их значение совпало со значением, найденным экстраполяцией результатов, полученных в отсутствие реакции. Для исследования каталитической конверсии этиена на силикагеле или цеолите H-ZSM-5 в качестве инертного зонда использовали молекулу CF_4 .²¹⁰ За первые 6 ч реакции коэффициент диффузии CF_4 уменьшился в 3 раза, дальнейшего уменьшения D не наблюдали, однако в образце начали появляться области с различной подвижностью зонда. При 370 К преимущественно образуются «короткие» алканы, в то время как при 575 К в основном образуются ароматические соединения. Величина D для CF_4 после проведения реакции в этих условиях отличается на порядок. Такие же отличия наблюдаются и для систем CF_4 –гексан и CF_4 –бензол в тех же цеолитах и без реакции.

Использование монокристаллов цеолитов позволяет выявить корреляцию различных компонент тензора диффузии, связанную со структурой полостей и каналов цеолитов. С этой целью исследована диффузия воды в природном шабазите.¹³⁸ Анизотропия транспорта может быть изучена и для порошков, но в этом случае требуется математическое моделирование зависимости $E(q)$.

Метод МРТ позволяет определить размерность пространства, в котором происходит диффузия. Так, одномерный характер диффузии может быть установлен даже для образца со случайной ориентацией кристаллитов. Исследована²¹¹ диффузия этана в крупных кристаллах молекулярных сит AlPO₄-5 с системой параллельных несвязанных цилиндрических каналов диаметром 7.3 Å. Средний квадрат перемещений молекул зависит от времени как $t^{1/2}$, что указывает на «однорядный» характер диффузии, при котором моле-

кулы не могут «обгонять» друг друга. В то же время для метана в AlPO₄-5 наблюдали как однорядную,²¹² так и одностороннюю (но не однорядную) диффузию.²¹¹ Система проточной генерации гиперполаризованного газа применена при исследовании диффузии ксенона в одномерных каналах нанопористых кристаллитов.²¹³ Амплитуда сигнала ЯМР, восстановленного после насыщения, использована в качестве прямой меры среднего проникновения атомов ксенона в глубь кристаллитов. Зависимость сигнала от времени соответствовала однорядной диффузии. Достоинством метода является возможность изучать перемещение молекул на временах от сотен миллисекунд до десятков секунд.

5. Эффект выделения краев

Одним из интересных и полезных следствий ослабления сигнала ЯМР при диффузии в неоднородном магнитном поле является эффект выделения краев. Молекулы вблизи непроницаемых барьеров перемещаются на меньшие расстояния по сравнению с молекулами вдали от барьеров, поэтому и ослабление сигнала для них происходит в меньшей степени, что равносильно увеличению времени спада попечечной намагниченности T_2^* . В результате на изображениях относительная интенсивность сигнала у стенок будет выглядеть повышенной. Действительно, путем реконструкции двумерных карт коэффициента диффузии для воды и октанола в стеклянных капиллярах экспериментально продемонстрировано, что для воды при времени наблюдения 0.8 с коэффициент диффузии уменьшается в пристеночном слое толщиной до 150 мкм.²¹⁴ Во многих случаях уменьшение подавления сигнала вблизи стенок по сравнению с объемом наблюдало экспериментально на диффузионно-взвешенных МРТ-изображениях различной размерности, например на одно- и двумерных изображениях воды в стеклянных капиллярах диаметром 600 и 190 мкм (см.²¹⁵) и на одномерных изображениях воды в щели толщиной 2.6–2.8 мм.²¹⁶ Исследовано влияние амплитуды и длительности градиента импульсов,²¹⁵ а также времени наблюдения²¹⁶ на эффект выделения краев. Характерная величина перемещения молекул за время наблюдения в условиях эксперимента составила 12–22 мкм.²¹⁶

Значительно более высокие коэффициенты диффузии газов могут приводить к значительным искажениям МРТ-изображений, характер которых существенно зависит от размеров образца, величины градиента поля и коэффициента диффузии. Возможность подавления сигнала газа в объеме по сравнению с сигналом газа вблизи стенки экспериментально продемонстрирована с использованием ксенона.^{217,218} По мере повышения относительной эффективности диффузии за счет уменьшения градиента поля или уменьшения размеров образца происходит уширение приграничных пиков и их сближение с последующим слиянием в один пик.²¹⁸ Такое томографическое «изображение» уже не отражает пространственного строения исследуемого объекта. Измененное среднее диффузионное перемещение газа, заключенного в ампулу прямоугольного сечения, отлично от нуля у границ образца и имеет разный знак у противоположных границ, а среднеквадратичное диффузионное перемещение у границ меньше, чем в осталной части ампулы. Описанные эффекты в комбинации с диффузионным взвешиванием в принципе позволяют селективно отображать приграничные участки, но за счет существенного снижения отношения сигнал/шум. Краевое искажение одномерных МРТ-изображений газа между непроницаемыми параллельными стенками ампулы прямоугольного сечения имеет место и для гиперполаризованного ^3He .^{199,219} Помимо эффекта выделения краев к искажению изображений приводит искажение поля у стенок за счет разности диамагнитной восприимчи-

вости материалов, а при значительной величине поляризации газа к нему приводит и дальнодействующее дипольное размагничивающее поле, создаваемое в месте расположения каждого отдельного спина ансамблем остальных спинов в образце.²¹⁹ Для гелия также были получены более низкие значения коэффициента диффузии непосредственно у стенок ампулы,¹⁹⁹ однако авторы не связывают это наблюдение с механизмом ограниченной диффузии, поскольку величина диффузионного перемещения за время измерения (0.1 мм) существенно меньше, чем пространственное разрешение в эксперименте (0.8 мм).

С одной стороны, эффект выделения краев может иметь ряд полезных применений, например, в экспериментах с применением селективной ЯМР-спектроскопии пристеночных областей,²¹⁵ для усиления сигнала на изображении в области непроницаемых границ и выявления перегородок, которые иначе были бы быть не видны.²²⁰ С другой стороны, этот эффект может приводить к значительным искажениям МРТ-изображений микрообъектов. Уширение спектральных линий за счет быстрой пристеночной релаксации и частичная проницаемость барьеров могут приводить к подавлению эффекта.²²⁰

Ряд работ посвящен теоретическому анализу эффекта выделения краев, в том числе для одно-, дву- и трехмерных изображений в случае линейной и сферической геометрии объекта.²²⁰ С помощью расчетов для объектов с характерным размером 40 мкм показано, что при увеличении коэффициента диффузии эффект относительного усиления изображения на краях усредняется движением молекул и наблюдается один пик с максимумом в центре объекта. На примере двух вложенных полых сфер с водой с помощью расчетов показано, что выделение краев наблюдается лишь внутри каждого из замкнутых объемов, но не у наружной поверхности внутренней сферы.²²⁰

Получено уравнение для описания выделения краев при произвольной форме и длительности импульсных градиентов поля,²¹⁶ для чего амплитуда эха выражена через функцию корреляции молекулярного движения, а неоднородное пространственное распределение фазы намагниченности разлагалось в ряд по плоским волнам. В этом подходе некогерентные перемещения молекул ведут к рассогласованию плоских волн, что и приводит к относительному увеличению сигнала около стенок. При этом максимум амплитуды сигнала (минимум среднеквадратичного перемещения молекул) расположен не у самых стенок, а на некотором расстоянии от них. Это расстояние, как и ширина пика, не зависит от амплитуды приложенного градиента, но возрастает с увеличением времени наблюдения. Расчет, выполненный по методу Монте-Карло, приводит более «острым» пристеночным пикам по сравнению с экспериментально наблюдаемыми.²¹⁵

VI. Применение метода магнитно-резонансной томографии для изучения потоков

1. Общие замечания

Настоящий раздел посвящен вопросам исследования течений, включая процессы фильтрации, однако следует иметь в виду, что рассматриваемые методы применимы и к исследованию других видов движения, например, поступательного или вращательного движения тела как целого, деформации и т.п. Поэтому понятие «текущее» используется здесь более широко.²²¹ Помимо изучения движений на уровне молекул и молекулярных групп путем измерения релаксации спинов, процессов переноса намагниченности, а также исследования диффузионного транспорта, метод ЯМР позволяет исследо-

вать перемещения макроскопических объемов вещества, в том числе жидкостей, газов и твердых тел.^{116, 222, 223} Он не требует введения в поток частиц-индикаторов, не накладывает ограничений на коэффициенты преломления изучаемых сред и позволяет исследовать оптически непрозрачные потоки, например многофазные течения и течения твердых гранулированных материалов, по всему объему текущего вещества. Результаты, полученные методом МРТ, обычно хорошо согласуются с результатами, полученными другими методами исследования течений, включая оптические.^{221, 224, 225} Метод МРТ в отличие от многих традиционных методов позволяет также надежно визуализировать неустойчивые режимы течения²²⁶ и исследовать дисперсию скоростей в направлении, перпендикулярном основному потоку (градиенту давления).

Минимальная измеряемая скорость течения ограничена диффузионным перемещением молекул и для несвязанной воды имеет значение порядка $10 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$, а для макромолекул может составлять²²⁷ $1 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$. Максимальная скорость определяется вытеканием образца из РЧ-катушки за время измерения. Относительная точность измерения скорости обычно составляет несколько процентов. Знание поля скоростей позволяет, в частности, получать карты скорости деформации среды, а также вычислять объемный расход жидкости, который можно сопоставить с измеренным непосредственно.²²⁸ Отметим, что методом ЯМР измеряют величины, статистически усредненные по времени и пространству с возможностью варьирования масштабов усреднения; это позволяет сравнивать получаемые данные с результатами теорий, оперирующих усредненными величинами.²²¹ В работах^{224, 229–240} сопоставлены экспериментальные данные и данные гидродинамических расчетов для различных флюидов и геометрий течения; в большинстве случаев получено удовлетворительное согласие.

При изучении, например, течения жидкостей итоговые данные часто представляют в виде карт пространственного распределения скоростей, однако в обсуждаемых ниже методах измеряют перемещение молекул за время наблюдения. Такое измерение эквивалентно измерению их скорости, если она не меняется за время наблюдения. Это нужно иметь в виду, в частности, при исследовании молекулярной диффузии или гидродинамической дисперсии.

В настоящем обзоре отражена незначительная часть приложений метода МРТ к исследованию процессов течения в объектах изучения биологии и медицины. В то же время число таких применений огромно, и ряд задач можно успешно решить с привлечением медицинской ЯМР-томографии. Так, МРТ давно и успешно применяют для исследования транспорта крови и других жидкостей в живых организмах.^{241–243} Установлено, например, что скорость артериального кровотока может достигать значений $150 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.²⁴⁴) при числах Рейнольдса до 12 000. Отметим, что изучение пульсирующего течения в эластичных ветвящихся сосудах при наличии спиральных, вихревых и реверсивных потоков потребовало разработки специальных методик.^{228, 245–248}

2. Методы исследования потоков

Метод пространственных меток основан на создании меток (магнитных полос) путем изменения сигнала ЯМР в определенной области образца и последующим наблюдении за перемещением и изменением формы меток на МРТ-изображениях.^{221, 249} Метку можно создать, например, с помощью инверсии или насыщения сигнала. Так, использование селективных импульсов и градиентов поля позволяет локально манипулировать сигналом в выбранном плоском слое. Если плоскость метки не параллельна плоскости полученного

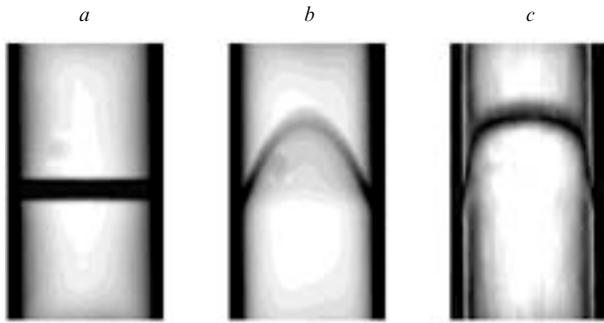


Рис. 3. Изображение воды в трубке с внутренним диаметром 7.6 мм.

a — неподвижная вода, $Re = 0$ (задержка между созданием метки и регистрацией изображения 4.1 мс); *b* — ламинарный поток, $Re = 250$ (задержка 83.1 мс); *c* — турбулентный поток, $Re \approx 8300$ (задержка 7.1 мс). Метка создана насыщением спинов в слое толщиной 1.4 мм, перпендикулярном плоскости двумерного изображения, полученного без селекции слоя. Размер изображения 1 см (по горизонтали) \times 3.1 см (по вертикали).

затем изображения, то метка на изображении имеет вид контрастной полосы (рис. 3,*a*). При увеличении временной задержки между моментом создания метки и моментом регистрации изображения перемещения (относительные и абсолютные) частей образца будут приводить к перемещению и изменению вида метки (рис. 3,*b,c*). Время жизни метки определяется временем продольной релаксации ядерных спинов T_1 .

Для течений низкой размерности обычно достаточно одной метки. Например, создание метки в плоскости, перпендикулярной развитому потоку в прямолинейной трубе, и регистрация ее формы спустя некоторое время позволяют непосредственно получить поле скоростей потока (см. рис. 3,*b,c*). Для более сложных течений используют множественные метки. Можно, например, одновременно создать метки в виде набора параллельных полос (плоскостей), а затем образовать второй набор из перпендикулярных меток.^{226, 237, 250–254} В этом случае смещение ячеек, образованных на изображении метками, позволяет определить локальную скорость течения, а искажение их формы показывает деформацию сдвига.²²¹

Времяпролетная методика также основана на возмущении сигнала ЯМР радиочастотными импульсами в определенной области образца путем инверсии или насыщения сигнала ЯМР, однако в этом случае обычно наблюдают последующие изменения амплитуды сигнала ЯМР, вызванные перемещениями возмущенных и невозмущенных спинов в образце. Восстановление сигнала ЯМР в возмущенной области происходит за счет втекания спинов с равновесной поляризацией из невозмущенных областей, расположенных выше по течению. Одновременно амплитуда сигнала в невозмущенных областях, расположенных ниже по течению от области возмущения, будет уменьшаться за счет замены невозмущенных спинов возмущенными. При этом изменение амплитуды сигнала будет зависеть от скорости потока (времени пролета) в данной области образца.

Для реализации временипролетной методики можно обойтись и без возмущения сигнала ЯМР РЧ-импульсами, поскольку для втекающей в магнит жидкости намагниченность первоначально близка к нулю, а степень ее спиновой релаксации будет зависеть от времени пролета до области измерения ЯМР, т.е. будет разной для спинов с различными скоростями течения.²⁵⁵ Инверсия сигнала может быть достигнута в результате адиабатического прохождения

через резонанс при течении жидкости в направлении градиента поля. Используя времяпролетную методику без пространственного разрешения, находят средние скорости течения.²⁴² Области возмущения и наблюдения сигнала могут не совпадать. Например, одна РЧ-катушка может быть использована для возмущения сигнала, а вторая катушка, расположенная ниже по течению, — для наблюдения.^{242, 255} Отметим, что в литературе названия двух охарактеризованных методов часто используют как синонимы, поскольку они основаны на создании возмущения спинов в некоторой области образца и последующем наблюдении изменения сигнала ЯМР.

Для количественного определения скоростей молекул и получения их карт часто применяют фазовый (фазоконтрастный) метод.^{253, 254, 256–258} В этом случае импульсная последовательность строится так, чтобы фаза регистрируемого сигнала была пропорциональна скорости движения спина. Например, если импульсную последовательность дополнить двумя градиентами с эффективными амплитудами $-g_i$ и g_i , длительностью δ и временным промежутком Δ между центрами импульсов, то фаза поперечной намагниченности изменится на величину

$$\phi = \gamma v_i M_1 = \gamma v_i \int g_i(t) dt = \gamma v_i g_i \Delta \delta, \quad (17)$$

где M_1 — первый момент градиентной последовательности. Изменение фазы при этом не зависит от координаты молекулы и прямо пропорционально компоненте ее скорости v_i , параллельной приложенному градиенту g_i .

Изменение фазы за счет скорости течения должно иметь значение в диапазоне от $-\pi$ до π , иначе зависимость между фазой и скоростью может стать неоднозначной.²⁵⁹ Однако в ряде случаев намеренно нарушают это ограничение. Если отношение сигнал/шум и пространственное разрешение эксперимента достаточны, то неоднозначность можно устранить путем прибавления к измеренной фазе величины $\pm 2\pi n$ так, чтобы устраниить скачки фазы на $\pm 2\pi$ между сигналами соседних элементов изображения.²⁶⁰ Вместе с тем, если максимальное изменение фазы много больше π , то изображение представляет собой изолинии скорости.²⁶¹

Фаза сигнала зависит от многих факторов, поэтому при измерении скоростей молекул необходимо выделить вклад, связанный с потоком, что может быть сделано различными способами.²⁵⁶ Часто для этого эксперимент выполняют дважды, либо обращая в нуль в одном из экспериментов выражение (17) за счет выключения потока ($v_i = 0$), либо положив $M_1 = 0$ (например, взяв $g_i = 0$). Карту проекции вектора скорости на направление приложенного градиента получают, вычисляя разность фаз для каждого элемента изображения, и, используя выражение (17), определяют скорость. Фазовую модуляцию сигнала ЯМР с помощью РЧ-импульсов легко превратить в амплитудную модуляцию, поэтому в ряде случаев в качестве меры скорости используют амплитуду сигнала ЯМР,^{261–263} при этом преобразование Фурье исходных данных позволяет сразу получить карту скоростей без необходимости дополнительных вычислений.²⁶² Могут быть получены изображения, для которых амплитуда сигнала зависит, например, от градиента скорости течения.²⁶⁴

В фазовом методе частичное вытекание жидкости из области измерения не искажает картины течения, поскольку измеряют не амплитуду, а фазу сигнала ЯМР. В то же время при значительном вытекании жидкости за время измерения сигнал может стать ниже уровня шума, что не позволяет определить фазу сигнала и измерить скорость потока для данного элемента изображения.

Отметим, что получение МРТ-изображений при движении объекта или его частей сопряжено с определенными

трудностями, например с искажением изображений в результате изменения частоты прецессии спинов из-за их перемещения в присутствии градиента поля. Кроме того, дефазировка намагниченности в пределах одного элемента изображения, вызванная различием в скоростях движения спинов, приводит к потере сигнала на МРТ-изображении. Для предотвращения подобных эффектов используют так называемую компенсацию потока: градиентная последовательность строится так, чтобы ее первый момент M_1 (см. выражение (17)) был равен нулю, при этом фаза регистрируемого сигнала одинакова для частиц с разными скоростями движения, что позволяет избежать искажений изображения. Условие $M_1 = 0$ реализуется, в частности, для четных эхо при многочленной рефокусировке поперечной намагниченности в постоянном градиенте поля. Поэтому четное эхо частично предотвращает потерю интенсивности сигнала даже для турбулентного течения.²⁶⁵

Фазовый метод можно применять и для измерения более высоких производных координат молекул по времени. Так, «зануление» M_1 позволяет измерять ускорение молекул, при этом фаза поперечной намагниченности пропорциональна произведению проекции ускорения на направление градиента и второго момента градиентной последовательности

$$M_2 = \int t^2 G(t) dt.$$

В работе²²⁸ проанализированы источники возможных осложнений и ошибок при фазовом кодировании потока.

Наглядное представление о потоке жидкости может быть получено визуализацией линий тока путем создания множественных меток. Для стационарных потоков метки в виде линий, параллельных линиям тока, остаются таковыми и в процессе течения жидкости. Метки создаются в виде набора линий, которые параллельны линиям тока выше по течению от исследуемой области. Искривленные линии тока, например при течении жидкости по трубке с диафрагмой, внутри исследуемой области сначала не совпадают с прямыми линиями меток. Однако спустя некоторое время в результате замены жидкости в этой области на жидкость из области, расположенной выше по течению, метки приобретают форму линий тока жидкости.²⁶⁶ Изображение линий тока можно рассчитать на основе информации о всех трех пространственных компонентах скорости жидкости.²⁶⁷

Для нестационарных течений типа течения крови внутри сердечной мышцы при ее периодическом сокращении, реалистичная картина течения может быть представлена с помощью изображения траекторий движения ансамбля фиктивных частиц, мысленно «введенных» в поток в некоторый момент времени.²⁶⁷ Метод визуализации траекторий дает наиболее полное представление о характере такого течения при его использовании в комбинации с анимацией и с наложением изображения траекторий²⁶⁷ или цветной карты скоростей²⁴⁶ на изображения двумерных анатомических срезов.

В медицинской диагностической практике для получения максимального контраста между сосудистой сетью и окружающими тканями широко применяют ЯМР-ангиографию^{241, 268, 269} (обычно яркие сосуды на темном фоне). Для этого используют разнообразные варианты времепролетной методики, наиболее распространенный из которых основан на преимущественном насыщении стационарных спинов путем регистрации изображения при быстром повторении последовательности градиентного эха. В ангиографии применяют также фазовые методики и подходы, основанные на переносе намагниченности. Для улучшения качества ангиограмм можно использовать вводимые в кровь контрастные агенты, укорачивающие времена спиновой релаксации.^{241, 242} Применение ЯМР-ангиографии позволяет изучить и охарак-

теризовать поток крови; в частности, установить наличие препятствий ее течению и определить условия, при которых течение способствует образованию отложений на стенках сосудов.^{234, 244}

Как отмечалось выше, для исследования диффузионных перемещений молекул может быть использован метод q -спектроскопии. Этот же метод широко применяют и для изучения течений. Так, при наложении изотропной диффузии молекул с коэффициентом D на течение со скоростью \mathbf{u} амплитуда эха $E(\mathbf{q}, \Delta)$ имеет вид

$$E(\mathbf{q}, \Delta) = \exp(-4\pi^2 q^2 D \Delta_{\text{ef}} + i 2\pi \mathbf{q} \mathbf{u} \Delta). \quad (18)$$

Как видно, диффузия приводит к ослаблению сигнала, в то время как течение — к его модуляции. Преобразование Фурье сигнала дает

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}, \Delta) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi D \Delta_{\text{ef}}}} \exp\left(-\frac{R^2}{4D\Delta_{\text{ef}}}\right) \otimes \delta(\mathbf{R} - \mathbf{u}\Delta) = \\ &= A \exp\left[-\frac{(R - u\Delta)^2}{4D\Delta_{\text{ef}}}\right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь δ — дельта-функция, знак \otimes обозначает операцию свертки, A — коэффициент. Как и в случае выражения (13) для диффузии, пропагатор (19) имеет гауссову форму, однако при наличии потока максимум пропагатора из точки $\mathbf{R} = 0$ смещается в точку $\mathbf{R} = \mathbf{u}\Delta$.²⁷⁰ Если диффузионные перемещения молекул за время Δ малы, то $P(\mathbf{R}, \Delta)$ характеризует распределение (гистограмму) скоростей течения.^{271, 272} Направление измеряемой компоненты перемещения \mathbf{R}_i определяется направлением используемого градиента поля g_i .

Поскольку измерение среднего пропагатора основано на измерении амплитуды сигнала ЯМР, вытекание жидкости из чувствительной области РЧ-катушки может приводить к занижению измеряемой величины $P(\mathbf{R}, \Delta)$. Занижение обычно увеличивается с ростом \mathbf{R} , поскольку более высокой скорости течения соответствует большее число спинов, которые успевают покинуть катушку за время наблюдения Δ . Для частичного подавления подобного эффекта пропагатор измеряют не для всего образца, находящегося в РЧ-катушке, а используют селекцию тонкого слоя, перпендикулярного направлению основного потока. При этом для получения достоверных результатов необходим детальный анализ возможных артефактов и погрешностей измерений.¹⁴¹

Как и при исследовании диффузии, добавление модуля кодирования пространственной информации (динамическая ЯМР-томография) позволяет измерять средний пропагатор $P(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \Delta)$ с пространственным разрешением (см. формулы (14) и (15)). Применение динамической ЯМР-томографии принципиально важно при наличии распределения скоростей в пределах элемента изображения (низкое пространственное разрешение, тонкие капилляры и т.п.).^{270, 273, 274} В этом случае методы получения карты скоростей течения позволяют определить лишь значение некоторой эффективной скорости для каждого элемента изображения, в то время как измерение пропагатора позволяет избежать подобного нежелательного усреднения. Динамическая МРТ с высоким пространственным разрешением может быть полезна, в частности, для получения реологической информации об аномально вязких жидкостях, при исследовании динамических процессов в растениях, а также определении коэффициента диффузии и средней скорости течения для каждого элемента изображения.¹⁴¹

Перечисленные выше методы можно использовать для регистрации движений, когерентных на временах измерения, например при исследовании стационарных течений. Диффу-

зия, гидродинамическая дисперсия и турбулентность приводят к потере когерентности и ослаблению сигнала.²⁷⁵ Такие процессы наиболее полно могут быть изучены методами, основанными на регистрации изменения амплитуды сигнала, в частности, путем регистрации пропагатора. Тем не менее в случае развитого турбулентного течения фазовый метод и метод меток можно применять для изучения среднего перемещения молекул за время измерения. В принципе амплитуда сигнала на МРТ-изображениях содержит информацию и о некогерентной составляющей движения (турбулентные или периодические пульсации, диффузия, дисперсия),^{251, 252, 276} однако практически извлечь эту информацию трудно. Для изучения нестационарных процессов (в том числе апериодических, переходных и турбулентных течений) могут быть применены методики быстрой (10–100 мс) регистрации изображения. В случае периодических течений использование синхронизации пульсирующего потока и регистрации сигнала ЯМР позволяет применять относительно медленные методы получения изображения для определения картины потока в разные моменты периода пульсаций. При исследовании тока крови в организме для этих целей обычно применяют синхронизацию измерений ЯМР с сигналом электрокардиографа.

Измеряя амплитуды спинового эха при варьировании параметров импульской последовательности, можно определять величины, используемые при статистическом описании хаотического движения жидкости,^{265, 275, 277–279} в том числе время корреляции флуктуаций скорости τ :

$$\tau = \int_0^\infty \frac{R_u(t)dt}{R_u(0)}. \quad (20)$$

Здесь $R_u(t)$ — автокорреляционная функция скорости

$$R_u(\tau) = \langle u(t)u(t + \tau) \rangle, \quad (21)$$

а скорость частиц $v(t)$ представлена в виде суммы средней скорости U и флукутирующей части $u(t)$

$$v(t) = U + u(t). \quad (22)$$

Если τ значительно больше длительности импульсных градиентов поля и временного интервала между ними, то адекватное описание турбулентного течения возможно в терминах среднего квадрата флуктуаций скорости $\langle u^2 \rangle$ или интенсивности турбулентности I

$$I = \frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{U}. \quad (23)$$

В противоположном пределе малых времен корреляции турбулентное течение можно характеризовать коэффициентом вихревой диффузии D_e

$$D_e = \langle u^2 \rangle \tau. \quad (24)$$

Обе величины I и D_e могут быть измерены с помощью МРТ. Помимо этого, МРТ позволяет исследовать процессы спинового обмена в пространстве координат и скоростей.^{280–282} Так, независимое варьирование амплитуды двух градиентных импульсов позволяет получить двумерный спектр, оси которого соответствуют координате спина в пространстве в моменты времени t и $t + \Delta$ (x_1 и x_2), а амплитуда сигнала пропорциональна плотности вероятности перемещения спина из положения x_1 в x_2 за время Δ (position exchange spectroscopy, POXSY). Одномерные сечения такого двумерного спектра характеризуют распределение вероятности перемещения спина на разные расстояния за

определенное время. При малых перемещениях спинов (например, малых Δ) в двумерном спектре POXSY наблюдается сигнал (хребет) вдоль диагонали. При увеличении перемещений диагональный хребет начинает уширяться вплоть до полной потери корреляции начальной и конечной координат. Интересно, что диагонали такого двумерного спектра соответствуют средней координате ($\langle x \rangle$) и средней скорости ($\langle v \rangle$), поэтому тот же двумерный спектр после поворота на -45° отображает корреляцию средних значений положения и скорости частиц (плотность вероятности для частицы с координатой $\langle x \rangle$ имеет скорость $\langle v \rangle$).

Аналогично, в эксперименте с четырьмя градиентами независимое варьирование двух пар градиентов позволяет исследовать обмен в пространстве скоростей,^{238, 280, 281} т.е. плотность вероятности изменения скорости спина от v_1 до v_2 за время Δ независимо от его пространственного положения (velocity exochange spectroscopy, VEXSY). Тот же спектр VEXSY после поворота на -45° отражает корреляцию средней скорости и среднего ускорения частиц. Для неограниченной диффузии корреляционный спектр имеет форму двумерного гауссiana со стандартным отклонением $\sigma = (2D\Delta)^{0.5}$, где D — коэффициент самодиффузии молекул воды,²³⁸ а эксперимент SERPENT (sequential rephasing by pulsed field gradients encoding N time intervals)^{283, 284} позволяет изучить корреляцию скоростей или перемещений спинов для двух промежутков времени, отсчитанных от общего начального момента.

3. Течение жидкостей при различных геометриях потока

Для развитого ламинарного течения ньютоновской жидкости в трубке или капилляре круглого сечения характерно параболическое распределение аксиальной компоненты скорости по диаметру трубы с максимумом на ее оси и нулевой скоростью течения на стенке

$$v = v_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^\beta \right], \quad (25)$$

где R — радиус трубы, r — расстояние точки наблюдения от оси, $\beta = 2$. Такие распределения получены как методом МРТ-метки (см. рис. 3,б), так и с помощью карт аксиальной компоненты скорости.^{93, 141, 227, 261, 272, 285–288}

Выполнены исследования движения воды, втекающей по узкой трубке в ячейку, содержащую фрагмент сотового (блочного) катализатора с транспортными каналами различной формы и разными размерами сечения.^{8, 20, 93} Регистрация карт всех трех компонент скорости на разном расстоянии от входного торца блока позволила визуализировать детальные картины сложных перестроек и разветвлений потоков, а также развитого течения на входном участке каждого транспортного канала. Экспериментально установлено наличие обратных потоков как внутри блока, так и перед ним. Непосредственно за блоком наблюдали выходящие из каналов струи и вихревое движение жидкости.⁹³ Исследовано также пленочное течение в каналах блочного катализатора при различных расходах жидкости.²⁸⁹ Пленочное течение силиконового масла исследовано на поверхности вертикально расположенного плоского желоба из полиметилметакрилата путем регистрации карт скорости и спиновой плотности при толщине пленки ~ 1 мм.²⁹⁰ Скорость течения выше у краев желоба, где из-за эффектов смачивания толщина пленки больше. Эта скорость растет квадратично с удалением от поверхности желоба, а при увеличении числа Рейнольдса на пленке наблюдается образование поверхностных волн. Образование стоячих волн наблюдали при изоляции системы от атмосферы и пульсирующей подаче жидкости.

Метод МРТ с пространственным разрешением использован при исследовании развитого турбулентного течения жидкости в трубке. В этом случае наблюдали значительный градиент средней скорости вблизи стенок трубы и практически плоский профиль распределения скоростей в остальной ее части²⁷² (см. рис. 3,с).

В ряде случаев, однако, недостаточно измерения одного значения скорости для каждого элемента МРТ-изображения. Даже в случае высокого пространственного разрешения молекулы в пределах одного элемента изображения характеризуются различной величиной перемещений, например из-за наличия молекуллярной диффузии. Использование динамической ЯМР-микротомографии позволяет измерить распределение перемещений в пределах каждого элемента изображения.^{287, 291} При высоком пространственном разрешении средний пропагатор для элемента изображения представляет собой кривую Гаусса (см. выражение (19)), ширина которой определяется величиной диффузационного перемещения молекул, а сдвиг максимума — величиной среднего перемещения молекул в результате течения жидкости.^{141, 270} При малых коэффициентах диффузии, например для растворов полимеров, разброс скоростей в пределах элемента изображения приводит к завышенному значению измеренного коэффициента D . В случае ламинарного течения этого можно избежать, используя метод компенсации потока. Для тонких капилляров измеренные значения D в пристеночной области могут быть завышены из-за наличия на стенке мелких пузырьков воздуха, искажающих поток.

Если пространственное разрешение низкое, то разброс скоростей молекул в пределах элемента изображения может быть значительным.²⁹² Более того, для тонких капилляров, окруженных неподвижной жидкостью, элемент изображения может содержать как текущую, так и неподвижную жидкость, что приводит к неправильному измерению средней скорости и расхода жидкости в капилляре.²⁹³ В этом случае регистрация пропагатора для каждого элемента изображения позволяет получить полную информацию о потоке, а также выделить вклад неподвижной жидкости в сигнал ЯМР.^{270, 273}

Течение жидкости в трубе можно исследовать путем регистрации пропагатора и без пространственного разрешения.^{93, 272, 280} В случае ламинарного течения ньютоновской жидкости в цилиндрической трубке пропагатор как функция скорости течения приближенно равен константе в интервале значений v от нуля до v_{\max} и равен нулю для $v > v_{\max}$ (рис. 4,а). При переходе к турбулентному потоку при $Re > 2300$ плотность вероятности становится возрастающей функцией скорости вплоть до $v = v_{\max}$. Аналогичный пропагатор, однако, можно наблюдать и в случае ламинарного, но не полностью развитого течения,⁹³ либо ламинарного течения аномально вязкой жидкости, например крови.²⁷² Для исследования обмена спинов в пространстве координат и скоростей в случае ламинарного²⁸¹ и турбулентного²⁸⁰ течения воды в трубе и для течения воды в конфузоре²⁸¹ использованы эксперименты POXSY и VEXSY.

В модельной или реальной диализной ячейке (искусственная почка) происходит встречное течение воды внутри мембранны из полых целлюлозных волокон («кровь») и во внешней рубашке («диализный раствор»).^{73, 287} Повышение плотности упаковки ячейки за счет использования текстильных волокон приводит к более равномерному распределению потока «диализного раствора». Вблизи торцов диализной ячейки в результате набухания мембранны, окруженных жесткой полиуретановой оболочкой, используемой для герметизации ячейки, наблюдается увеличение максимальной скорости течения воды в 1.4 раза по сравнению со скоростью в остальном объеме ячейки.²⁸⁷ Регистрация двумерных VEXSY-спектров, к сожалению, не выявила кросс-пиков,

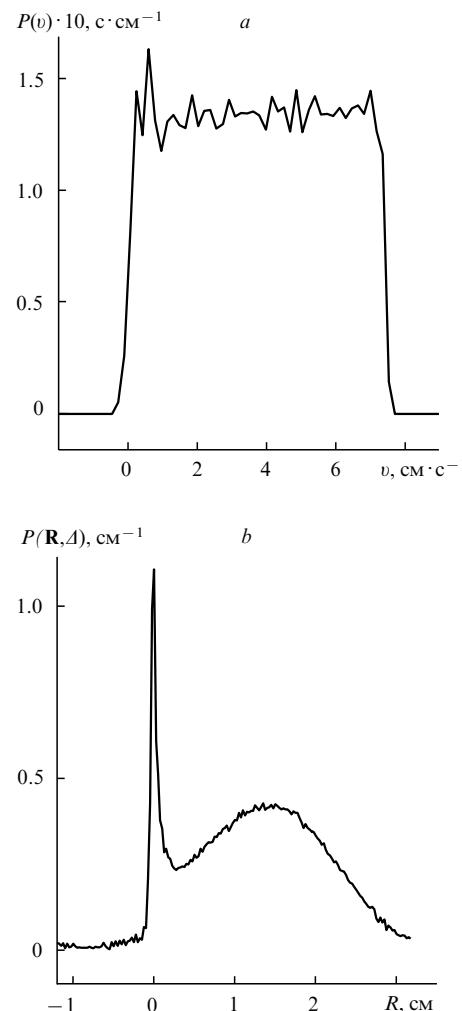


Рис. 4. Средний пропагатор для аксиального перемещения молекул в текущей воде.

a — ламинарный поток ($Re = 285$) в трубке круглого сечения; *b* — течение в цилиндрической засыпке диаметром 21 мм из стеклянных шариков (диаметр 3.2 мм). Время наблюдения $\Delta = 306$ мс.

которые бы отвечали изменению направления движения молекул на противоположное.²⁸⁰

Значительное внимание уделено исследованию конвективных движений различной природы методом ЯМР. Известно, что течение жидкости внутри пористой трубчатой мембрани вызывает медленные конвективные течения в окружающей мембрани жидкости. Так, в реакторе с 40 параллельными мембранными в узких промежутках между соседними мембранными наблюдали повышенную скорость течения.²³¹

Конвекция может возникать даже при сравнительно небольших градиентах температуры, например для ее возникновения в хлороформе достаточно градиента порядка $0.05 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$. В частности, градиент температуры в зазоре ЯМР-магнита достаточен для создания конвективного течения воды со скоростью до $0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (см.²⁶¹). Возникновение такого течения в ампуле (размером 5 мм) с жидкостью наблюдалось под действием градиентов температуры, возникающих при терморегулировании или в результате поглощения РЧ-излучения. Скорость течения при этом составляла $\sim 0.5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ для воды или ДМСО и до $5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ для хлороформа.^{262, 294} Двумерные МРТ-изображения демонстрируют

стрируют наличие в ампуле многочисленных конвективных ячеек и «скрученность» узловой плоскости.²⁶²

В подогреваемом снизу слое силиконового масла сантиметровой толщины наблюдали рэлеевскую конвекцию со скоростью до $600 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.²⁹⁵). Было установлено наличие четырех ячеек, расположение и относительные размеры которых согласуются с наблюдаемыми визуально. Для 5%-ного раствора полистирола в циклогексане в подогреваемой снизу ампуле показано наличие конвективной ячейки и продемонстрирован стационарный характер конвекции.²⁹⁶

В качестве модели системы с взаимодействием двух фаз было исследовано²⁹⁷ конвективное движение жидкости в свободно падающей капле. Поскольку время пребывания капли в пределах РЧ-катушки мало, для регистрации трехмерного МРТ-изображения потребовалось 33 800 отдельных капель, причем воспроизводимость размеров капли была выше 99%. Получены карты крупномасштабной циркуляции воды в капле и показано, что добавление ПАВ приводит к уменьшению диаметра капель, улучшает воспроизводимость их размеров и формы, в то время как конвекция в них имеет значительно более «мелкомасштабный» характер.

Если в жидкости есть локальные различия концентрации противоположно заряженных частиц, то при наложении внешнего электрического поля возникает электроосмотический транспорт. Так, в закрытом капилляре с поверхностью зарядом на стенах, содержащем водный раствор KCl ($1 \text{ ммол} \cdot \text{л}^{-1}$), под действием аксиального электрического поля происходит движение жидкости у стенок, обусловленное повышенной концентрацией противоионов в прилегающем слое.²⁹⁸ Это вызывает в капилляре течение нейтральной жидкости с параболическим распределением скоростей по диаметру, однако в отличие от обычного течения в трубе скорость течения у стенки отлична от нуля и направлена в сторону, противоположную скорости течения на оси капилляра.^{235, 298} Характерное значение скорости составило $0.1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$, а время установления стационарного течения при импульсном включении электрического поля — порядка 100 мс .²⁹⁸ Использование покрытий, устраниющих поверхностный заряд, уменьшает эффект электроосмоса.²³⁵

Для смеси нитробензола и C₆D₆ также наблюдали электроконвекцию, которая может быть связана с образованием объемных зарядов в результате ассоциации полярных молекул вокруг ионов.²⁸² Эффективный коэффициент диффузии при комнатной температуре в этом случае можно представить в виде

$$D = 1.08 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} + (3.33 \cdot 10^{-5} \text{ см}^4 \cdot \text{kB}^{-2} \cdot \text{с}^{-1})E^2,$$

где E — напряженность приложенного электрического поля.

Течение жидкости в искривленных каналах существенно отличается от течения в прямолинейных каналах. Наличием градиентов давления, направленных поперек основного потока, обусловлено появление сложных вторичных течений, приводящих к существенной перестройке потока. Для ламинарного течения воды в трубке с резким сужением и/или расширением наблюдали значительные отклонения от параболического распределения аксиальных скоростей и заметные радиальные скорости. В том числе обнаружены увеличения скорости течения при втекании воды в узкий участок трубы, замедление при вытекании из него и рециркуляционные течения непосредственно за расширением.^{232, 233} В работе²⁵⁶ исследовано течение воды в трубках с разветвлениями.

При течении жидкости в трубке с U-образным коленом непосредственно перед изгибом наблюдали параболические профили аксиальной компоненты скорости,²⁹⁹ а в начале изгиба — ускорение потока вблизи внутренней стенки трубы, что в дальнейшем привело к перемещению быстро движущихся молекул и максимуму скорости потока к внеш-

ней стенке.^{236, 239, 263, 299} При достаточно быстром течении возникали вращающиеся спиральные вихри Дина, которые были хорошо видны на картах поперечных компонент скоростей.²⁹⁹

При исследовании пульсирующего течения в прямых трубках²⁴⁰ и трубках с U-образным коленом^{236, 239} для получения карт скоростей в разные моменты периода пульсации использовали синхронизацию импульсной последовательности с пульсациями потока.

Для изучения аperiодических течений необходимы быстрые методы регистрации сигнала ЯМР. Например, для турбулентного течения воды в трубке регистрация изображений за $20 - 50 \text{ мс}$ позволяет получать «мгновенное» распределение скоростей.^{251, 264, 300} В частности, в диапазоне значений $Re = 1500 - 3000$ зарегистрирован переход к турбулентности с чередованием в потоке турбулентных и ламинарных областей. В этом случае были вычислены одномерная временная и двумерная пространственная автокорреляционные функции амплитуды сигнала при переходе к турбулентному течению.²⁶⁴ Найдено, что время корреляции максимально (0.45 с у стенки и 0.8 с в центре трубы) при $Re = 2000$, с дальнейшим увеличением Re оно уменьшается за счет образования все более быстрых и мелких вихрей; корреляционная длина максимальна (4 мм) при $Re = 3000$ и тоже уменьшается с увеличением Re . В работах^{244, 301} исследованы переход к турбулентному течению и рециркуляционные потоки в трубке с сужением при различных числах Рейнольдса, а в статье²⁴⁴ — образование вихревой дорожки Кармана за стержнем, вставленным в трубку поперек потока ($Re = 39 - 200$). При $Re \geq 82$ наблюдался поочередный отрыв вращающихся в противоположном направлении вихрей с разных сторон препятствия с частотой 1.7 Гц . Использование быстрых методов получения МРТ-изображения позволяет изучать и переходные течения, например установление стационарного режима в системе после включения потока.²³³

Измерения статистических параметров потока при больших временах корреляции флуктуаций скорости (τ) выполнены для турбулентного течения воды в трубке, а также для турбулентности, создаваемой путем введения в поток сеток с ячейками разных размеров.²⁷⁷ При течении в трубке значение среднего квадрата флуктуаций скорости при $Re > 2000$ быстро растет с ростом Re , в то время как интенсивность турбулентности остается примерно постоянной. В противоположном пределе малых τ пространственные карты распределения значений τ и коэффициента вихревой диффузии D_e получены, в частности, для жидкости, текущей в области за сужением/расширением трубы,²⁷⁸ и в струе, втекающей по трубке в торец заполненного жидкостью цилиндра.³⁰² В последнем случае найденные значения D_e достигают $0.7 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Важное практическое значение имеет течение Тейлора — Куэтта, т.е. движение вязкой жидкости в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами, вращающимися с разной скоростью. Регистрация карт пространственного распределения скоростей с помощью МРТ позволяет охарактеризовать движение жидкости в зазоре.^{226, 303} При малых частотах вращения наблюдается цилиндрическое течение жидкости, которое используют, в частности, в стандартных приборах для определения вязкости на основании измерения возникающего вращательного момента. По достижении критической комбинации частот вращения цилиндров появляется нестабильность, приводящая к образованию вихрей Тейлора в виде набора торOIDальных ячеек вдоль оси цилиндров.²²⁶ Этот эффект используют в разделительных устройствах и массообменных реакторах. В работе²²⁶ изучено влияние размера и поведения ячеек Тейлора на спиральное течение Пуазейля — комбинации течения Куэтта и аксиального течения жидкости.

Для исследования вращательного движения, в том числе и течения Кузтта, могут быть использованы осциллирующие (вращающиеся) градиенты поля. Варьируя частоту вращения градиента, можно селективно наблюдать сигнал от цилиндрического слоя жидкости, частота вращения которого совпадает с частотой вращения градиента.³⁰⁴ Применение обменной спектроскопии VEXSY при изучении течения Кузтта позволяет наблюдать двумерные корреляционные спектры со сложной картиной «хребтов», отдаленно напоминающей пейковскую структуру в двумерной дипольной корреляционной спектроскопии.²³⁸

Информация о движении флюидов в экструдерах помогает оптимизировать процесс экструзии. Использование МРТ дало возможность получить карты скоростей 1.5%-ного водного раствора карбоксиметилцеллюлозы в экструдере с открытым (или закрытым) выпускным концом с неподвижным барабаном и вращающимся прямым (или коническим) шнеком и сопоставить эти карты с данными расчета.²³⁰

Метод МРТ широко применяют и для исследования течения многокомпонентных систем; с его помощью можно изучать движение индивидуальных компонентов сложной смеси. Методы разделения вкладов различных компонентов разнообразны.^{1,288} Применение селекции сигнала ЯМР по химическому сдвигу продемонстрировано на примере эмульсий, содержащих масло и воду, которые имеют важное значение в пищевой и нефтехимической промышленности.^{288, 305} Установлено, что профили распределения продольной компоненты скорости по радиусу²⁸⁸ и максимальные скорости³⁰⁵ для воды и масла одинаковы. В то же время анализ формы профиля показал, что вязкость эмульсии уменьшается с увеличением скорости деформации сдвига.²⁸⁸ Частичное расслоение эмульсии в результате миграции диспергированной фазы при деформации сдвига позволило наблюдать движение слоев чистого масла, воды и эмульсии и рециркуляционное течение перед сужением трубы.²⁸⁸

Сложные жидкости, такие как растворы и расплавы полимеров, эмульсии, суспензии, гели и мицеллярные растворы, при наличии механических напряжений проявляют одновременно упругие и вязкие свойства. Реология изучает механические свойства таких вязкоупругих жидкостей обычно при их стационарном течении, сопровождающем деформацией сдвига. Реологические свойства аномально вязких жидкостей необходимо учитывать при разработке различных технологических процессов. Для контроля и управления важно измерять реологические свойства материалов непосредственно в ходе технологического процесса. Метод МРТ может быть использован как часть технологической линии для быстрого бесконтактного определения реологических свойств веществ.

В отличие от традиционных методов, одно измерение течения вязкоупругого флюида с помощью МРТ может дать информацию о вязкости в широком диапазоне скоростей деформации сдвига. Данные о скорости сдвига получают из карт пространственного распределения скоростей течения.^{306, 307} Так, при ламинарном течении жидкости по капилляру (выражение (25)) скорость сдвига

$$\dot{\gamma}(r) = \left| \frac{dV(r)}{dr} \right| \quad (26)$$

изменяется непрерывно от нуля в центре капилляра до максимального значения у стенок. Если известен перепад давления, то напряжение сдвига выражается как

$$\sigma(r) = -\frac{\Delta P}{2L} r \quad (27)$$

где r — текущий радиус, $\Delta P/L$ — градиент давления. Сдвиговая вязкость может быть найдена как

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}, \quad (28)$$

что в результате позволяет из одной карты получать данные о вязкости для целого диапазона скоростей сдвига.³⁰⁶

В литературе описаны конструкции и особенности различных реометров, которые могут быть помещены в датчик ЯМР-микротомографа для исследования свойств флюидов методом рео-ЯМР.^{308, 309} Получены карты скоростей течения воды и полидиметилсилоксана в таких реометрах.³⁰⁸ Размеры реометров малы, поэтому требуются небольшие количества исследуемых жидкостей и можно создавать высокие скорости деформации.^{308, 309} Отмечено,³⁰⁸ что комбинирование рео-ЯМР и ЯМР-спектроскопии позволяет связать механические свойства флюидов с молекулярными. Например, спектр ЯМР ²H для мицеллярного раствора СТАВ/D₂O (СТАВ — цетилтриметиламмонийбромид) был изучен в зависимости от радиальной координаты в зазоре между цилиндрами в геометрии Кузтта. Расщепление линий в спектре, измеренном в области максимальных механических напряжений вблизи стенок внутреннего цилиндра, свидетельствует о формировании нематической фазы в этой части образца. Для поликарбамида в D₂O обнаружено, что скорость деформации сдвига коррелирует с временами спиновой релаксации полимера.

В многих технологических процессах важное значение имеет реологическое поведение расплавов полимеров, в том числе их сдвиговая вязкость. Так, распределение молекулярных масс в линейных полимерах коррелирует с зависимостью их сдвиговой вязкости от скорости деформации сдвига.³⁰⁶ Измерения профиля скоростей для расплава полиэтилена низкой плотности, текущего при 232 °C по цилиндрической трубке, показали, что эта жидкость является практически ньютоновской; лишь при скоростях сдвига более 1 с⁻¹ наблюдалось небольшое уменьшение вязкости.³⁰⁷

Заметно убывающая зависимость сдвиговой вязкости от скорости деформации сдвига (минимальное и максимальное значения отличаются на два порядка) получена при течении 1%-ного раствора карбоксиметилцеллюлозы в трубке.³⁰⁶ Эта зависимость хорошо согласуется с результатами измерений, выполненных традиционным способом при скорости деформации сдвига > 10 с⁻¹.

При движении суспензий и паст в условиях неоднородного распределения сдвига частицы мигрируют в область низких скоростей сдвига,³¹⁰ что приводит к большим концентрационным градиентам в первоначально хорошо перемешанных суспензиях и отрицательно сказывается на их теплообменных свойствах. Одновременно это приводит к значительным изменениям реологических свойств, поскольку эффективная вязкость существенно зависит от концентрации частиц.

Ряд работ был посвящен исследованию миграции частиц и ее влияния на профили скоростей и концентраций для суспензий микросфер в вязких жидкостях с использованием разнообразных геометрий потока. Так, суспензию монодисперсных сферических частиц в ньютоновской жидкости той же плотности проталкивали³¹¹ с помощью поршня по цилиндрической трубке с резкими сужением и расширением, при этом распределение скоростей по диаметру описывалось функцией (25) с $\beta = 2.8$. Аналогичные эксперименты выполнены для суспензии микросфер из полиметилметакрилата в полиакрилгликоле при течении Кузтта и в одновинтовом экструдере с закрытым выпускным концом.²³⁷

Расслоение на фазы с существенно различающейся вязкостью наблюдалось для водного раствора мицелл и томат-

ного соуса в реометре с пластиной и конусом. В случае геометрии Күэтта происходило разделение томатного соуса на две фазы с разными реологическими свойствами.³⁰⁸

Кровь можно рассматривать как сложную гетерогенную суспензию. Вероятно, нелинейное соотношение между механическим напряжением σ и скоростью деформации сдвига $\dot{\gamma}$

$$\sqrt{\sigma} = 0.33 + 0.16\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (29)$$

объясняется миграцией эритроцитов крови в сторону минимума напряжений сдвига в центре трубы.²⁷² Агрегирование эритроцитов в «стопки» при низких скоростях деформации сдвига уравнивает скорости течения по сечению капилляра, в результате чего профиль распределения скоростей имеет плоскую вершину даже при низких значениях критерия Рейнольдса (10–50); кроме того, имеются указания на возмущение потока и наличие в нем поперечных компонент скорости. После перехода к турбулентному течению ($Re \approx 2300$) наблюдаемый профиль скоростей для крови менее плоский, чем для смеси вода–глицерин той же вязкости, что может быть связано с эластичностью эритроцитов.²⁷²

Изучен транспорт воды в центре развивающегося зерна пшеницы,¹⁸⁸ а также восходящего движения воды в стеблях растений^{227, 270} (от $45 \text{ мкм} \cdot \text{с}^{-1}$ до $3 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$). Для саженца клещих удалось наблюдать нисходящий транспорт питательных веществ к корням растения.²⁷³ Поскольку размер элемента МРТ-изображения существенно больше диаметра трахеид древесины, для достоверного определения скорости в большинстве случаев использовали метод динамической МРТ.^{188, 270, 273, 291} Такой подход позволяет получать одновременно карты скорости и коэффициента диффузии. Так, для зерна пшеницы¹⁸⁸ измеренный коэффициент диффузии воды составил $8.3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При исследовании транспорта воды в развивающихся яйцах перепелки и бентамки (мелкая порода кур) движение жидкости удалось наблюдать только после четырех суток инкубационного периода,²⁵² его максимальная скорость составила $1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Кроме того, в яйце перепелки после 167-часовой инкубации установлено наличие пульсирующих течений на частоте 0.4 Гц.

Изучены и другие виды движения, такие как вращение со скоростью до $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ образца желатина в трубке (см.³⁰⁰), а также поперечное расширение гелевого цилиндра при осевом сжатии с постоянной скоростью.²⁸⁶ Статическая или квазистатическая деформация материалов в сочетании с фазовым методом кодирования перемещений могут быть использованы для определения отклика материала на механическое напряжение с последующей реконструкцией карт модуля Юнга путем решения соответствующих модельных уравнений.³¹²

Для изучения распределения динамических деформаций, связанных с распространением волн сжатия и сдвига в среде, применяют ЯМР-эластографию.^{313, 314} В этом случае в тканях или материале создают поперечные акустические волны на частоте 10–2000 Гц. Затухание таких волн в среде значительно меньше по сравнению с затуханием ультразвука, а скорость их распространения невелика. Кроме того, диапазон изменения значений модуля деформации сдвига составляет несколько порядков величины.³¹⁵ Для создания волн используют механические или электромеханические (например, пьезоэлектрические) устройства или модулированный ультразвуковой пучок. Применение модулированных градиентов магнитного поля, прикладываемых когерентно с осцилляциями среды, приводит к изменению фазы сигнала ЯМР, которая пропорциональна амплитуде перемещения спинов, а также амплитуде, периоду и количеству циклов градиента поля, что можно использовать для повышения чувствительности эксперимента к колебаниям среды малой

амплитуды.^{313, 315} Этот метод позволяет регистрировать перемещения, величина которых меньше 100 нм. Математическая обработка МРТ-изображений позволяет получить пространственные карты амплитуды перемещений молекул, скорости распространения волны в среде и модуля ее упругости.³¹⁶ Метод дает также возможность наблюдать отражение волн от границ объекта и преломление волн на границе раздела между мягкими и жесткими участками среды, сопровождающееся изменением скорости распространения волн.^{314, 315} Использование изменения сдвига фазы между градиентом магнитного поля и волной совместно с анимацией позволяет передать динамику распространения волн.^{315, 317} Продемонстрирована возможность изучать одиночные волны или короткие цуги волн деформации в средах,³¹⁵ а также наблюдать картину интерференции для двух точечных источников.³¹⁴ Измерения скорости и затухания волн при разных температурах были проведены на модельных объектах и тканях животных и человека.³¹⁷

4. Фильтрация

Транспорт флюидов в пористых материалах (фильтрация) часто встречается в природе и в технологических процессах (например, при перфузии в биологических тканях, нефтедобыче и в катализе). Принципиальное значение при фильтрации имеет дисперсионный характер течения. Дисперсия скоростей в потоке может быть вызвана рядом причин.^{157, 318} Так, при ламинарном течении флюида в трубе дисперсия возникает из-за различия в скоростях движения частиц (см. формулу (25)). В этом случае дисперсия в определенной степени обратима за счет изменения направления потока на противоположное. Дисперсия Тейлора связана со случайной модуляцией скорости в результате диффузии молекул поперец линий тока. Механическая дисперсия вызвана модуляцией скорости при движении по сложной системе каналов порового пространства. Наличие застойных зон (например, тупиковых пор) приводит к дисперсии в результате задержки части жидкости.

Применение МРТ для исследования процессов фильтрации имеет ряд преимуществ перед другими методами, так как помимо свойств течения позволяет охарактеризовать структуру среды, ее пористость и степень насыщения жидкостью, что может быть использовано, в частности, для оценки проницаемости сред и капиллярного давления.³¹⁹ Метод ЯМР-порометрии¹ позволяет получать распределения пор по размерам, а в случае относительно крупных пор возможна непосредственная визуализация структуры порового пространства путем регистрации трехмерного изображения,^{318, 320, 321} которая затем может быть использована при моделировании течения жидкости. Селективная регистрация сигнала ЯМР различных жидкостей¹ позволяет изучать процессы в многокомпонентных системах.

Применение МРТ к исследованию потоков в пористых средах имеет ряд принципиальных особенностей. При определении содержания жидкости в пористом образце с помощью МРТ необходимо учитывать, что времена релаксации T_1 , T_2 для жидкости в порах обычно существенно меньше, чем для объемных жидкостей, что отражается на амплитуде сигнала ЯМР. Кроме того, времена релаксации зависят от степени насыщения образца жидкостью.^{322, 323} Релаксационное поведение при наличии нескольких жидкостей усложняется. Так, из-за наличия пленки смачивающей жидкости (воды) на поверхности T_1 для масла в отличие от T_1 для воды практически нечувствительно к присутствию поверхности, а поперечная релаксация может замедляться при уменьшении содержания масла из-за его скопления в более крупных порах.³²⁴ Поэтому для количественных измерений необходим анализ релаксационного поведения^{322–324}

и/или использование калибровочных кривых для амплитуды сигнала.³²⁴

Если образец с многочисленными границами раздела фаз с различными магнитными восприимчивостями поместить в магнитное поле, то появятся значительные локальные градиенты поля, которые могут влиять на точность результатов, особенно при измерении малых скоростей.³²⁵ Транспорт жидкости в неоднородном поле приводит к дальнейшему уменьшению времени затухания поперечной намагниченности T_2^* . Поэтому в большинстве случаев применяют импульсные последовательности на основе спинового или стимулированного эха, в которых используются 180-градусные импульсы для рефокусировки поперечной намагниченности в локальных градиентах поля.^{326, 327} Поскольку обычно $T_1 \gg T_2^*$, метод стимулированного эха предпочтительнее. Он позволяет выполнять измерения при максимальных временах наблюдения Δ , так как спад сигнала определяется в этом случае величиной T_1 , а не T_2^* .

В большинстве случаев размер пор среды меньше или сопоставим с пространственным разрешением МРТ-изображений.³²⁶ В такой ситуации методы с усреднением скорости жидкости по элементу объема, соответствующему элементу МРТ-изображения, применимы ограничено.³¹⁸ В частности, необходимо вводить поправку на эффект частичного заполнения объема при вычислениях массовой скорости потока и распределения скоростей течения.³²⁸ Поэтому во многих случаях предпочтение отдают измерениям на основе среднего пропагатора (отражающего число молекул с данной скоростью, усредненное по времени измерения, но не по объему),³²⁵ а не построению гистограмм скоростей.^{321, 325, 326, 329, 330}

Измерение пропагатора позволяет изучать перемещения молекул на расстояния, как меньшие характерного размера пор, так и порядка нескольких размеров пор.^{331, 332} При малых Δ пропагатор отвечает движению молекул в пределах отдельных пор³³³ и отражает мгновенные значения скоростей стационарного хаотичного течения жидкости,^{331, 334} а также диффузионные перемещения молекул.¹⁸² В пределе $\Delta \rightarrow 0$ вклад диффузионных перемещений доминирует. Напротив, при больших Δ , когда молекулы из-за наличия потока смещаются на расстояния порядка нескольких размеров пор, измерение пропагатора позволяет определять величину среднего перемещения молекул и изучать гидродинамическую дисперсию.³¹⁸

Эффективный коэффициент дисперсии может быть определен и при малых Δ . Для экспоненциальной функции корреляции скорости вида

$$R_u(t) = \langle u(0)u(t) \rangle = \langle u^2 \rangle \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (30)$$

эффективный коэффициент дисперсии D' равен

$$D' = \frac{1}{2} \langle u^2 \rangle \Delta \quad \text{при } \Delta \ll \tau, \quad (31)$$

$$D' = \langle u^2 \rangle \tau \quad \text{при } \Delta \gg \tau. \quad (32)$$

Таким образом, с увеличением Δ коэффициент дисперсии D' , измеренный в направлении основного потока ($D_{||}$), сначала растет, а затем выходит на асимптотический предел.³¹⁸ В общем случае нет необходимости считать, что пропагатор имеет гауссову форму. Среднее перемещение молекул и коэффициент дисперсии соответствуют лишь двум низшим моментам распределения перемещений, в то время как пропагатор дает полное распределение перемещений.³³⁵

Эксперименты с модулированным градиентом поля позволяют определять частотный спектр автокорреляцион-

ной функции скорости жидкости в диапазоне частот от 10 Гц до 100 кГц. Он определяется как

$$D'(\omega) = \int_0^\infty \langle u(0)u(t) \rangle \exp(i\omega t) dt \quad (33)$$

и описывает зависимость коэффициента (тензора) гидродинамической дисперсии от частоты движений частиц жидкости ω .^{163, 255, 318, 336} Такой подход позволяет изучать частотный спектр движения частиц и разделять вклады движений, отвечающих различным временным масштабам.¹⁶³

Для получения пропагатора обычно используют преобразование Фурье амплитуды эха $E(\mathbf{q}, \Delta)$, измеренной при различных значениях \mathbf{q} (см. выражение (19)). Однако значение коэффициента дисперсии может быть получено и без использования преобразования Фурье из анализа зависимости $E(\mathbf{q})$ в области малых \mathbf{q} (аналогично коэффициенту диффузии).³¹⁸ В отличие от других методов, измерение дисперсии с помощью ЯМР является прямым и не требует решения модельных уравнений. Метод позволяет измерять коэффициент дисперсии как вдоль основного потока (градиента давления), так и в поперечном направлении.

При измерении пропагатора нет нужды вводить в поток какие-либо частицы-индикаторы, их роль выполняет фаза поперечной намагниченности. Иной подход к исследованию дисперсии основан на использовании парамагнитных веществ в качестве меток и регистрации релаксационно-взвешенных изображений.^{137, 337–340} При этом локальная концентрация парамагнитного индикатора может быть определена из значения времени ядерной спиновой релаксации жидкости.^{337, 339}

Наиболее распространенной моделью фильтрации является течение воды в цилиндрической засыпке из шариков. В случае относительно крупных шариков с помощью МРТ-изображений покоящейся воды в засыпке можно визуализировать индивидуальные поры и соединяющие их каналы и проанализировать структуру порового пространства.^{320, 321} Регистрация карт различных компонент скорости позволила выявить характер корреляции средней скорости течения (F) через «горло» поры и площади «горла» (S). Все найденные экспериментальные зависимости имеют вид, промежуточный между $F \sim S$ (поршневое течение) и $F \sim S^2$ (вязкое течение).³²¹ Максимальные значения скорости течения в засыпке многократно превышают ее среднюю величину,^{321, 328} а значительная часть потока жидкости сконцентрирована в небольшой части порового пространства.³²⁰ Переход к диффузному течению жидкости внутри засыпки происходит на расстоянии порядка диаметра шарика от ее входного торца.³²⁸ Имеются указания и на наличие обратных течений.³²¹ Исследованы особенности течения воды в трубке выше и ниже засыпки.³²⁸

При $d_c/d < 10–15$ (d_c — диаметр засыпки, d — диаметр гранул) в потоке существенны краевые эффекты.³³¹ На основе экспериментальных данных построены зависимости средней пористости засыпки и средней скорости течения от расстояния до стенки цилиндра. Значение пористости максимально у стенок цилиндра (из-за упорядочения гранул), в то время как скорость течения имеет максимум в пристеночном слое толщиной, равной радиусу гранул.^{318, 320} В экспериментах по капиллярной электрохроматографии или фильтрации под давлением для засыпок с малым отношением d_c/d подтверждено наличие более высоких скоростей у стенок.³⁴¹ Отмечено также влияние неоднородности упаковки гранул на течение жидкости.

Для исследования течения воды в засыпке из шариков широко применяют регистрацию среднего пропагатора как с пространственным разрешением, так и без него. Выбор градиента поля позволяет получать пропагатор для перемеще-

ний вдоль основного потока (оси засыпки) и перпендикулярно ему, а варьирование времени наблюдения дает возможность исследовать течение на разных характерных масштабах длины. Аксиальный пропагатор при средних перемещениях молекул, меньших характерного размера пор, асимметричен, имеет пик вблизи нулевого перемещения^{187,331} и экспоненциально спадающее крыло в сторону больших значений перемещения.^{182,331} При увеличении времени наблюдения амплитуды пика вблизи нуля¹⁸⁷ и экспоненциального крыла³³¹ уменьшаются; одновременно формируется пропагатор гауссовой формы, максимум которого отвечает среднему аксиальному перемещению молекул (см. рис. 4,б).^{182,187,318,331} В то же время средние перемещения молекул в направлении, перпендикулярном оси засыпки, равны нулю, поэтому соответствующий «поперечный» пропагатор имеет максимум в нуле при всех временах наблюдения³³¹ и, как правило, гауссову форму, хотя для засыпки из стеклянных шариков диаметром 290 мкм при малых перемещениях молекул наблюдался пропагатор в виде суммы двух гауссовых кривых.³³¹ Первая из них соответствует коэффициенту гидродинамической дисперсии, в четыре раза превышающему коэффициент самодиффузии воды, а ее амплитуда падает с увеличением времени наблюдения. Ширина второй кривой непрерывно растет с увеличением среднего аксиального перемещения.³³¹ Продольный и поперечный пропагаторы представляли и в виде суммы трех кривых, отвечающих диффузии/дисперсии в разных пространственных масштабах, характеризующихся разными коэффициентами диффузии/дисперсии (для продольного пропагатора — и средними перемещениями) и с относительными вкладами, зависящими от времени наблюдения.¹⁶⁰

Значения продольного ($D_{||}$) и поперечного (D_{\perp}) коэффициентов дисперсии значительно превышают³⁴² коэффициент самодиффузии объемной жидкости D_0 , при этом первый коэффициент больше второго более чем на порядок.¹⁸² Так, для воды в засыпке из стеклянных шариков размером 3 мм, при $Pe = 1570$ ($Pe = vI/D_0$ — число Пекле, где v — средняя скорость, I — характерный размер пор) и $Re = 3$ получены значения $D_{||} = 3000 D_0$, $D_{\perp} = 80 D_0$.¹⁸⁷

Измеряемые величины зависят от масштабов усреднения по времени³³¹ и пространству.³⁴³ Средняя скорость молекул и $D_{||}$ выходят на предельное значение при $\Delta \sim 20 d/v_z$, для D_{\perp} это происходит¹⁶⁰ при $\Delta \sim (5-10) d/v_z$, причем D' увеличивается с повышением средней скорости.^{125,318} При увеличении объема (толщины слоя), по которому проводится усреднение, наблюдается³⁴³ предсказанная расчетом флуктуация значений $D_{||}$. Тот же расчет предсказывает уменьшение $D_{||}$ при дальнейшем увеличении толщины слоя. Для неоднородных образцов измерение пропагатора с пространственным разрешением демонстрирует пространственную неоднородность распределения скорости и дисперсии.³¹⁸ Для описания пропагаторов, измеренных экспериментально при фильтрации, предложен ряд моделей.^{333,343,344}

В случае засыпки из пористых гранул важным механизмом дисперсии является замедление общего массопереноса в результате диффузионного транспорта вещества внутри пористых гранул.¹⁸² В этом случае продольный и поперечный пропагаторы представляют собой сумму двух гауссовых кривых, одна из которых имеет максимум при нулевом перемещении молекул и отражает диффузионный транспорт в порах гранул, что позволяет определить извилистость порового пространства.^{182,342,345} Вторая кривая соответствует жидкости, движущейся в пространстве между гранулами,^{342,345} и в случае продольного пропагатора позволяет определить среднюю скорость течения. При известном расходе жидкости это дает возможность найти пористость засыпки, если время наблюдения невелико.^{182,345}

В случае пористых гранул изменения средней скорости потока и времени наблюдения по-разному влияют на изменение пропагатора. Увеличение скорости потока практически не меняет вклад от жидкости в порах гранул.^{331,342,345} Вместе с тем с увеличением времени наблюдения амплитуда первой гауссовой кривой уменьшается в результате обмена воды между внутренним объемом пор и пространством между гранулами, что позволяет исследовать динамику этого процесса.^{182,331,342,345,346} В пределе больших времен усреднения как в продольном, так и в поперечном пропагаторах остается только вклад потока; в этом режиме можно определить суммарную пористость системы (слой + гранулы).¹⁸²

Аналогичная картина наблюдалась в ряде случаев и для воды в засыпке из непористых гранул или шариков (см. рис. 4,б).³¹⁸ Компонента пропагатора с центром, отвечающим нулевому перемещению молекул, вероятно, соответствует застойным зонам в местах контакта гранул. Для более мелких гранул характерный размер таких зон меньше и при увеличении времени наблюдения вклад малоподвижной жидкости уменьшается быстрее.

Исследование частотного спектра $D(\omega)$ поперечных движений молекул жидкости, текущей в засыпке, показывает наличие трех составляющих их перемещений: броуновского движения, когерентного осцилляционного движения относительно оси засыпки в результате обтекания гранул и случайного изменения траекторий. Измеренные спектры $D(\omega)$ имеют характерный максимум, который смещается в сторону более высоких частот при увеличении скорости потока и отвечает когерентным осцилляциям. Плато $D(\omega) = D_0$ при высоких частотах соответствует диффузионным движениям, а плато при низких частотах, поникающееся с увеличением скорости потока, соответствует случайным перфузионным движениям.¹⁶³

Регистрация пропагаторов типа $P(\mathbf{R}_1, \Delta_1; \mathbf{R}_2, \Delta_2)$, показывающих совместную плотность вероятности перемещения молекулы \mathbf{R}_1 за время Δ_1 и \mathbf{R}_2 за время Δ_2 (в том числе эксперименты VEXSY и SERPENT), позволяет исследовать пространственную и временную корреляцию флуктуаций скоростей течения.^{283,318,347} Такой подход использован, в частности, для сравнения течения жидкости в неупорядоченных и упорядоченных пористых средах.³⁴⁷ Пространственная корреляция скоростей в ряде случаев может быть вычислена и из пространственных карт скоростей.³³⁷

При движении молекул в периодической системе пор одного размера могут наблюдаться когерентные эффекты. Так, для воды, текущей в засыпке из шариков диаметром d , наблюдались дифракционные эффекты, связанные с потоком, проявляющиеся в виде максимума на графике зависимости амплитуды эха $E(q)$ от значения q вблизи точки $q = 1/d$. Моделирование полученных результатов позволяет определить коэффициент продольной гидродинамической дисперсии, среднее расстояние между порами и размер пор. Наличие пика указывает, что перемещения молекул жидкости коррелированы на расстояниях порядка размеров шарика.^{125,318}

Интерес к изучению транспорта газов, жидкостей и супензий в пористых горных породах в первую очередь связан с добычей нефти и газа. Для большинства горных пород метод МРТ не позволяет получить карту порового пространства. В то же время амплитуда сигнала ЯМР для заполненного жидкостью керна зависит от его локальной пористости.³²⁵ Закон Дарси связывает скорость течения с проницаемостью, что позволяет в каждом случае установить соотношение между пористостью и проницаемостью.³³⁰

Карты скорости течений воды, солевого раствора^{326,329,330} или смеси алифатических углеводородов³²⁵ получены для кернов из песчаника, для которых построены гистограммы скоростей и найдено, что скорость течения практически линейно растет с ростом пористости.³³⁰ Для

слоистого керна с бимодальным распределением пор по размерам распределение скоростей остается практически гауссовым.³³⁰ Продемонстрирована также пропорциональность коэффициента гидродинамической дисперсии и средней скорости потока.³²⁹

Представлены экспериментальные данные, показывающие изменение карт молекулярных скоростей, когда в промежутке между измерениями скорость потока менялась.³²⁹ Для описания этих результатов предложена стохастическая теория течения в пористой среде.³²⁹

Как и в модельных засыпках, при малых временах наблюдения продольный (вдоль градиента давления) пропагатор для жидкости в керне из песчаника имеет максимум вблизи нулевых перемещений вместе с крылом, спадающим в сторону больших перемещений; в то время как при увеличении времени наблюдения форма пропагатора приближается к гауссовой.^{333, 334} При этом поперечный пропагатор имеет форму кривой Гаусса с максимумом при нулевом перемещении и уширяется с увеличением времени задержки.³³³ Регистрация двумерного пропагатора показывает наличие корреляций перемещений молекул вдоль и поперек направления основного потока.³³⁴

Процессы фильтрации коллоидных суспензий имеют важное практическое значение при бурении скважин. При использовании буровых растворов глина проникает в поры окружающей горной породы, что сказывается на эффективности бурения и эксплуатационной производительности скважины. Большая поверхность глины приводит к изменению T_1 для жидкости в несколько раз, что позволяет проследить накопление глины в порах.^{348–350} Максимальная глубина проникновения глины в керн меньше для кернов с меньшей проницаемостью^{348, 350} и достигается довольно быстро после начала процесса. Последующее нагнетание суспензии не приводит к дальнейшему проникновению глины.^{348–350} Для известняка с высокой проницаемостью процесс сопровождается значительным уменьшением пористости.³⁵⁰

При фильтровании на поверхности фильтра образуется слой повышенной концентрации задержанных молекул, частиц или капель. Из зависимости времени спиновой релаксации жидкости от размера пор было определено пространственное распределение пористости в плотном осадке в ходе фильтрования водной суспензии глины под давлением.³⁵¹

Значительное внимание уделяют многокомпонентным потокам и процессам вытеснения одной из компонент, которые происходят при очистке загрязненных почв и представляют интерес в связи с проблемой повышения нефтеотдачи горных пород. Селекция вклада в сигнал ЯМР одной из компонент позволяет, например, регистрировать распределение воды (раствора соли) и масла в образце на всем протяжении процесса вытеснения.

В ряде работ исследован процесс вытеснения масла (углеводорода) при прокачке воды через керны^{322, 323, 352–354} или засыпки,³⁵⁵ первоначально насыщенные маслом. Проникновение воды в керн происходит в виде струй, характерный размер которых существенно меньше пространственного разрешения эксперимента.³⁵³ В результате происходит быстрое проникновение воды в образец без заметного вытеснения масла и без образования резкой границы раздела двух жидкостей. В дальнейшем постепенное вытеснение масла водой происходит равномерно по всему образцу. Часть масла остается в образце после прокачки большого объема воды, что подтверждено регистрацией распределения воды и остаточного масла.^{352, 353, 355} Вода, налитая в полость образца из пористой керамики в форме наперстка и насыщенного C_6F_6 , вытесняет углеводород равномерно по всему сечению керамики,⁴⁹ что подтверждено регистрацией двумерных МРТ-изображений по ядрам фтора.

Исследован также процесс вытеснения воды из керна^{323, 324, 353, 356} или засыпки³⁵⁵ путем прокачки масла. При этом отчетливо наблюдается граница раздела двух жидкостей.^{353, 355} Степень остаточного насыщения керна водой существенно зависит от скорости прокачки масла.³²⁴ Для образца со слоистой структурой различие в пористости и проницаемости разных слоев приводит к различию в скоростях вытеснения.³²³ В работе³⁵² исследовано вытеснение масла и воды изопропанолом.

Зарегистрированы пропагаторы для текущей воды или масла при разных остаточных содержаниях масла (воды) в керне,³³⁴ а также при совместном течении воды и до декана.^{334, 357}

Загрязнение в виде остаточного содержания слаборастворимой жидкости, находящейся в порах среды, может в течение длительного времени отравлять прокачиваемую через нее воду. Регистрация профилей содержания *n*-гексанола позволила исследовать процесс его вымывания водой из слоя песка.³⁵⁸ Использование засыпки из крупных шариков (3–5 мм) дало возможность проследить поведение индивидуальных капель октанола в процессе вымывания.³⁵⁹ Регистрация карт скоростей показала, что часть капель, находящихся вдали от быстрого струйного течения, удаляется крайне медленно. Увеличение скорости прокачки воды и уменьшение размера капель приводит к более быстрому удалению загрязнения. В работах^{358, 359} было выполнено моделирование этого процесса.

Эксперименты по исследованию одновременной фильтрации воды и воздуха через засыпку показали, что при включении потока в течение значительного времени (2 ч) наблюдается неравномерное распределение воды и газа в слое. После установления стационарного режима увеличение расхода воды в 9 раз приводит к некоторому перераспределению жидкости и газа в слое, в то время как 8-кратное увеличение расхода газа не приводит к заметным изменениям.^{320, 360}

Введение в поток парамагнитного вещества и наблюдение за прохождением его концентрационного фронта в пористой среде также позволяет исследовать процесс фильтрационной дисперсии. Наличие неоднородностей в засыпке или керне приводит к значительному усилению дисперсии фронта.^{137, 337, 338} Исследование коэффициента дисперсии в засыпке из крупных шариков демонстрирует осцилляции фронта с пространственным периодом, равным размеру шариков засыпки из-за флуктуаций скорости течения с тем же пространственным периодом. Такое поведение было подтверждено модельными расчетами с использованием двумерной сетки цилиндрических пор переменного сечения.³³⁹

При вертикальном расположении засыпки и отличающихся плотностях смешиваемых жидкостей существенное значение имеют вторичные конвективные потоки, связанные с силой тяжести.³⁴⁴ При подаче снизу более концентрированного раствора $Mn_2(EDTA)$ ($EDTA$ — этилендиаминтетрауксусная кислота) наблюдается равномерное продвижение концентрационного фронта в направлении потока. При подаче сверху наблюдается фронт параболической формы с дополнительным конвективным размыванием. Эксперименты с обращением направления потока показывают, что дисперсионное размывание фронта в первом случае полностью необратимо, а во втором — для засыпки из шариков размером 2 мм — частично обратимо. При использовании шариков размером 8 мм наблюдается нестабильность потока, сопровождающаяся быстрым размыванием концентрационного фронта по всей длине засыпки (22 см).³⁴⁴ Градиент плотности вызывает конвекцию и в отсутствие потока. Для неоднородной засыпки с раствором соли в верхней и водой в нижней части адвективные струи сначала наблюда-

лись в области с более высокой проницаемостью, а затем и в остальной части засыпки.³³⁸

Исследовано продвижение и трансформация концентрационного фронта в хроматографических и ионообменных колонках.^{340, 361, 362} Для исследования хроматографии высокого давления большая скорость движения концентрационных зон требует использования быстрых методик регистрации изображения. Это позволило наблюдать^{340, 361} движение раствора Gd(DTPA) (DTPA — диэтилентриаминпентауксусная кислота) со скоростью до $1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ при внешнем давлении около 55 атм. На колонке, заполненной силикагелем, при значении pH 6 жидкой фазы наблюдалось движение компактной концентрационной зоны без изменения ее формы во времени. Однако тот же процесс при pH 7 сопровождался значительным удлинением этой зоны и изменением ее формы при продвижении по колонке. Кроме того, МРТ-изображения позволяют судить о характере упаковки неподвижной фазы в колонке. Так, в колонках, неподвижная фаза в которых упаковывалась путем осаждения из взвеси, градиент упаковки твердой фазы приводил к градиенту времен спиновой релаксации жидкости по высоте колонки.

Для хроматографической колонки в виде засыпки из шариков полистирола диаметром 100 мкм, насыщенных тетрагидрофураном, продемонстрировано,⁴⁹ что слой фтор-производного глицина, налитый на поверхность засыпки, перемещается вниз по колонке до ее дна и не задерживается в микрополостях полистирола.

Регистрация изображения по сигналу ЯМР²³Na позволила исследовать процессы в колонке, заполненной ионообменной смолой, первоначально находящейся в Na^+ -форме. При последовательном элюировании водным раствором HCl, водным раствором NaCl и водой наблюдали перемещение концентрационных зон свободных ионов Na^+ по колонке.^{340, 361}

5. Движение гранулированных материалов

Метод МРТ применяют также для исследования движения твердых гранулированных материалов, когда оптические методы неприменимы ввиду непрозрачности объектов. В экспериментах используют твердые частицы, содержащие жидкость, такие как фармацевтические гранулы с жидкостью внутри твердой оболочки, семена горчицы, зерна мака, частично насыщенные жидкостью пористые гранулы. При исследовании процессов расслоения гранулированных материалов можно использовать их смесь с твердыми частицами, «невидимыми» для ЯМР.

Движение твердых частиц во вращающихся цилиндрах широко используют в технологических процессах измельчения, грануляции, перемешивания и сушки твердых гранулированных материалов и для нанесения покрытий. Когда цилиндр заполнен полностью, весь образец вращается как целое, что позволяет оценить точность получаемых распределений концентрации частиц и их скоростей.²⁵³ Для наполовину заполненного горизонтального цилиндра МРТ-изображения демонстрируют различные режимы движения гранул в зависимости от скорости вращения.²⁵³ На наклонной поверхности засыпки отчетливо наблюдается слой, имеющий пониженную среднюю плотность «текущих» частиц, толщина которого зависит от скорости вращения цилиндра. Градиент плотности наблюдается и в остальной части засыпки, что связано с эффектами динамической упаковки частиц.²⁵³ Измерен динамический угол откоса (наклона свободной поверхности) при различных скоростях вращения цилиндра²⁵⁴ и получены карты пространственного распределения скоростей частиц в цилиндрическом барабане.^{253, 254, 265}

Выполнены эксперименты, позволяющие определить время корреляции движения гранул τ , автокорреляционную

функцию скорости (выражения (20), (21)) и коэффициент диффузии D для аксиального движения частиц во вращающемся цилиндре.^{265, 279} Найдено, что эффективный коэффициент диффузии гранул вдоль оси максимален у подножья скатывающегося слоя частиц^{254, 279} и различен на разной глубине под поверхностью слоя.²⁷⁹ Характерные значения τ лежат в миллисекундном диапазоне, значения D на три порядка превышают коэффициент самодиффузии воды,²⁶⁵ а средний квадрат флуктуации скорости $\langle u^2 \rangle$ превышает $10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$ (см.²⁷⁹). Измеренные углы динамического откоса, поля концентраций, скоростей и коэффициента диффузии для твердых гранул хорошо согласуются с расчетами.²⁵⁴

Относительное движение гранул с различными свойствами (размером, плотностью, формой) часто приводит к спонтанному расслоению смеси. Для хорошо перемешанной смеси частиц разного размера буквально после первых оберотов барабана наблюдается радиальное расслаивание с повышением концентрации более мелких частиц у оси вращения.³⁶³ При дальнейшем вращении радиальное расслаивание переходит в аксиальное вплоть до полного разделения смеси на несколько слоев частиц разных размеров, следующих друг за другом в аксиальном направлении.³⁶³ Для гранул двух сортов можно компенсировать тенденцию к их сегрегации за счет различий в размере и плотности.³⁶⁴ При описании в координатах размер–плотность частиц имеется линия раздела, которая отвечает хорошему перемешиванию, в то время как удаление от этой границы вызывает увеличение расслоения.

Для интенсификации движения твердых частиц часто применяют вибрацию. Исследовано, например, движение шариков диаметром 2 мм в контейнере, закрепленном на рычаге, длинное плечо которого соединялось с динамиком громкоговорителя.³⁶⁵ Амплитуда подаваемых с генератора на динамик колебаний определенной частоты (20–25 Гц) увеличивалась до значения, при котором с помощью стробоскопа наблюдалось зависание. Амплитуда перемещений контейнера при этом составляла ~ 0.5 см. В работе исследован процесс попеременного зависания влево–вправо. Были получены двумерные изображения вибрирующего слоя в разные моменты периода колебаний, которые демонстрируют эффект удвоения периода колебаний. Края слоя движутся в противофазе: в тот момент, когда один конец находится вверху, другой опущен вниз, и наоборот. Наибольшая деформация сдвига наблюдается в средней части слоя, которая всегда движется от приподнятого в сторону опущенного конца слоя.

Изучена конвекция в слое гранул путем регистрации МРТ-изображения при периодическом встряхивании содержащего их цилиндрического контейнера.³⁶⁶ Трансформация пространственных меток демонстрирует движение зерен вверх вблизи оси цилиндра и движение вниз вблизи стенок, причем скорость непосредственно у стенок максимальна по абсолютной величине. За исключением приповерхностной области, скорость движения экспоненциально падает при увеличении глубины.³⁶⁶ Получены также пропагаторы для вертикального перемещения гранул при разных частотах и амплитудах встряхивания контейнера.³³⁵

Исследован процесс просыпания мелкозернистого гранулированного материала под действием силы тяжести через засыпку из шариков большего размера, моделирующую каталитический реактор.⁸ Получены двумерные МРТ-карты скорости течения этого материала, демонстрирующие наличие потока не только у стенок, но и во внутренней области засыпки. Получены также пропагаторы, отражающие распределение мелких гранул по скоростям их течения.

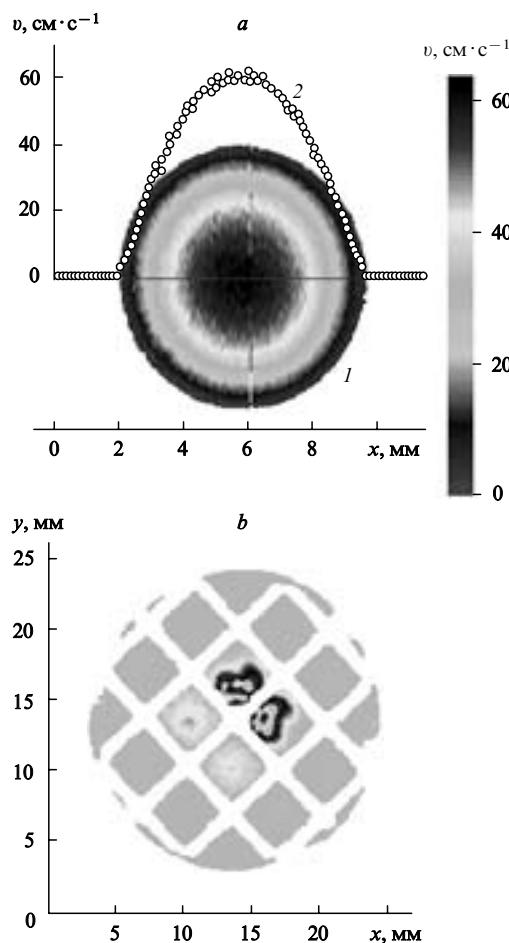


Рис. 5. Визуализация течения бутана методом фазового кодирования скорости.²

a — двухмерная карта скоростей (1) и ее одномерное сечение (2) при ламинарном течении газа в трубке круглого сечения; скорости для двухмерной карты указаны на шкале справа, для одномерного сечения — на шкале слева; *b* — карта скоростей для газа, втекающего во фрагмент блочного катализатора диаметром 21 мм с каналами квадратного сечения размером 4 мм.

6. Течение газов

Ввиду больших значений коэффициента диффузии газов можно ожидать, что диффузионные перемещения молекул дают значительный вклад в их полное перемещение за время наблюдения. По-видимому, по этой причине возможность применения МРТ для исследования течения газов не привлекала должного внимания до последнего времени. Успешная демонстрация применения МРТ для изучения газовых потоков,^{93, 217, 367, 368} по всей вероятности, значительно активизирует исследования в этой области. В частности, возможность визуализации течения газообразных углеводородов^{93, 367} может быть полезна при использовании МРТ в исследовании гетерогенных каталитических процессов.

Возможности МРТ для исследования движения газов с равновесной спиновой поляризацией в умеренных (7 Тл) магнитных полях была показана на примерах ацетилена, пропана и бутана, текущих в трубке круглого сечения или в транспортных каналах блочного катализатора.^{93, 367} Для развитого ламинарного течения в трубке карты продольной компоненты скорости демонстрируют параболическое радиальное распределение скоростей (рис. 5, *a*). Полученный

в тех же условиях пропагатор практически совпадает с гистограммой скоростей, построенной на основе их карты. При временах наблюдения, достаточных для диффузионного перемещения молекул газа на расстояние порядка диаметра трубы, форма пропагатора из прямоугольной превращается в гауссову в результате дисперсии Тейлора.

Найдено также, что для визуализации ламинарного течения газа применим метод пространственных меток, демонстрирующий трансформацию линейной метки, созданной перпендикулярно направлению потока, в параболическую. В то же время при числах Рейнольдса, приближающихся к критическому, происходило быстрое уменьшение амплитуды сигнала ЯМР ниже уровня шума, что не позволило исследовать переход к турбулентному течению и развитую турбулентность газа.

Тем не менее метод МРТ применим не только для исследования развитых ламинарных течений, но и для изучения установления развитого течения газа по длине входного участка трубы или канала. Получены МРТ-карты скорости для газов, втекающих по трубке в цилиндр большего диаметра с установленным в нем фрагментом блочного катализатора при $Re = 190 - 570$ (см. рис. 5, *b*). В этом случае в его транспортных каналах распределение скоростей существенно отличается от распределения для полностью развитого ламинарного течения. В частности, в пределах сечения этих каналов наблюдается неравномерное распределение скорости деформации сдвига, что согласуется с оценками длины входного участка, которая превышала расстояние от входного торца блока до плоскости регистрации МРТ-изображения.^{93, 367}

Значительный интерес представляет исследование фильтрации газов в пористых материалах. Как отмечалось выше, даже для жидкостей методы МРТ с пространственным разрешением в этом случае имеют ограниченную применимость. В случае равновесно поляризованных газов значительно более низкое отношение сигнал/шум, по-видимому, делает такой подход малоперспективным. В связи с этим интерес представляет применение среднего пропагатора для исследования фильтрации газов. Для цилиндрической засыпки из стеклянных шариков зарегистрированы пропагаторы для продольного и поперечного перемещений молекул газа в пористой среде (рис. 6). Трансформация пропагаторов при увеличении Δ в целом происходит так же, как в случае

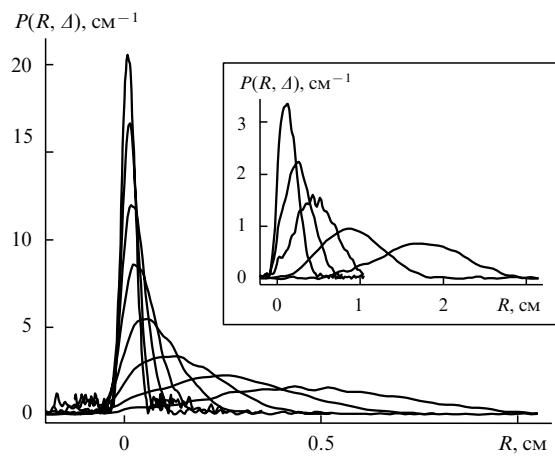


Рис. 6. Средний пропагатор для аксиального перемещения молекул бутана, текущего сквозь цилиндрическую засыпку диаметром 21 мм из стеклянных шариков (диаметр 3.2 мм) для времен наблюдения $\Delta = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 150, 300, 600$ мс (отсчет кривых сверху вниз). На вставке $\Delta = 40, 80, 150, 300, 600$ мс.

фильтрации жидкости. При малых Δ наблюдается гауссов пропагатор с центром при нулевом перемещении и значительной шириной из-за большого коэффициента диффузии газа. При увеличении Δ у пропагатора сначала появляется крыло в области больших перемещений, а затем формируется гауссов пропагатор с центром на средних перемещениях и шириной, определяемой коэффициентом газодинамической дисперсии. Несмотря на быструю диффузию газа, измеренные коэффициенты продольной и поперечной дисперсии существенно больше коэффициента самодиффузии D_0 ($D_0 = 0.03 \text{ см}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ для бутана при давлении 1 атм и комнатной температуре). Была изучена зависимость коэффициента дисперсии от времени наблюдения, скорости потока и размера шариков, а также выполнены эксперименты VEXSY, которые, несмотря на значительный вклад диффузии, позволили проследить потерю корреляции скоростей молекул газа в засыпке при увеличении времени наблюдения.

Использование гиперполаризованных газов^{369–372} позволяет существенно увеличить отношение сигнал/шум по сравнению с равновесно поляризованными газами. Это дает возможность, в частности, получать достаточно высокое пространственное разрешение при регистрации МРТ-изображений по сигналу газа в случае крупнопористых материалов. Препятствием к применению гиперполаризованных газов для изучения фильтрации во многих материалах может стать ускорение спиновой релаксации газа в порах среды, которое может свести на нет преимущества применения гиперполаризованных газов.

Для исследования течения ксенона применена система с непрерывной циркуляцией поляризованного ^{129}Xe , которая для использованного поля 4.2 Тл позволила увеличить намагниченность более чем на три порядка по сравнению с равновесной.^{217, 368} В экспериментах по динамической МРТ регистрировали двумерное изображение в смешанном k, q -пространстве (пропагатор с пространственным разрешением вдоль одной координаты). При изучении течения ксенона в трубке круглого сечения²¹⁷ путем варьирования времени наблюдения Δ установлено, что в результате дисперсии Тейлора из-за молекулярной диффузии поперек направления потока коэффициент газодинамической дисперсии с увеличением задержки сначала растет, а затем выходит на плато при задержках, больших времени диффузии молекул на расстояние порядка диаметра трубы.

Таблица П.1. Примеры использования метода МРТ.

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размерность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Ссылки
0.78	Вода в обожженной глине	Спиновое эхо	1М	0.17–1 мм, цилиндрический слой диаметром 20 мм	—	^1H	2–4
4.7	H_2O или D_2O в бетоне различного состава	Спиновое эхо или SPI	2М	64 × 128; слой 25 мм (спиновое эхо)	6 мин (SPI)	^1H (SPI), ^2H (эхо)	5
5.5	5%-ный раствор алкил-аллоксисилана в метаноле в отверженном строительном растворе	STRAFI + дипольное (твердотельное) эхо	1М	100 мкм	—	^1H	6
0.7	Вода в гипсе, известняках и строительном растворе	—	1М	< 2 мм	5 мин	^1H	9
2	Вода в известняке	Спиновое эхо	2М	128 × 128	40 с	^1H	10
0.8	Вода в отверженном строительном растворе	То же	1М	0.9 мм, цилиндрический слой диаметром 20 мм	—	^1H	11
0.78	Водный раствор NaCl в силикатном кирпиче	Спиновое эхо	1М	0.25 мм (2 мм), цилиндрический слой диаметром 20 мм	—	$^1\text{H}, ^{23}\text{Na}$	12

Для ксенона, текущего в трубке с диафрагмой, которая имеет небольшое отверстие в центре, перед диафрагмой наблюдается ускорение потока на оси трубы и течение в обратную сторону в пристеночных областях в результате завихрения потока.³⁶⁸ Аналогичные исследования выполнены при параллельном течении ксенона через два образца пенополиуретана с диаметром пор 400 и 200 мкм. Максимум распределения скоростей в этом случае сдвинут в сторону более высоких значений для менее плотного материала с более крупными порами.

Применение метода МРТ для исследования фильтрации газа позволяет определять локальную проницаемость пористых образцов. Если газ не адсорбируется пористым материалом, то амплитуда сигнала на МРТ-изображении пропорциональна локальному давлению газа, в то время как вязкость идеального газа не зависит от давления. Знание поля скоростей позволяет вычислить пространственное распределение проницаемости материала на основе уравнения Дарси. Для одномерного эксперимента в этом случае можно обойтись и без измерения скорости газа.³⁷³

* * *

При исследовании самых разнообразных процессов транспорта веществ получение достаточно детальной картины процесса возможно только при использовании современных физико-химических методов, позволяющих выполнять измерения с пространственным разрешением. Как было показано на многих примерах, МРТ является эффективным инструментом исследования таких процессов. Авторы надеются, что сведения, приведенные в обзоре, будут полезны широкому кругу исследователей, занимающихся проблемами масопереноса в разных областях науки и техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-03-32770 и 00-15-97450) и Сибирского отделения Российской академии наук (интеграционный грант № 46).

VII. Приложение

В табл. П.1 приведена некоторая дополнительная информация об исследованиях процессов транспорта вещества с использованием метода МРТ.

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
2.35	Вода в отверженном цементе с добавлением глины и ПВС	—	2М	40 мкм, слой 0.35 мм	—	¹ H	13
0.7	Вода в кернах из пес- чаника	Градиентное эхо с осциллирующими градиентами	1М	0.4 мм, цилиндрический слой диаметром 25 мм	5.5 с	¹ H	14
0.5	Декан в пероксидном вулканизате природного каучука	То же	2М	250 (400) мкм для декана, 600 мкм для каучука, слой 5 мм	20 мин	¹ H	21
2.4	Вода в цеолите 4А	SPRITE	1М	64 точки, 0.55 мм	< 2 мин	¹ H	22
0.7	Вода в цеолите 4А	Градиентное эхо с осциллирующими градиентами	1М	—	Несколько секунд	¹ H	23
2.0	<i>n</i> -Гексан в цеолите NaX	Стимулирован- ное эхо	1М	0.3 мм	2 мин	¹ H	24
1.4	Бутан в цеолитах NaCaA, вода в цеолите NaX	ССИ	1М	0.5 мм	—	¹ H	25
2.0	<i>n</i> -Гексан в цеоли- те NaX	Стимулирован- ное эхо	1М	0.3 мм	2 мин	¹ H	26
2.35	Вода в почве (гумусе)	Спиновое эхо	2М	128 × 128 или 256 × 256, (0.47 мм) ² или (0.35 мм) ² , слой 20 мм	—	¹ H	27
7.05	Ацетонитрил, бензол, дихлорметан и CCl ₄ в углеродистом адсорбенте	ССИ	—	БПР	—	¹ H	28
7.05	Вода в сополимере ГЭМА и ТГФМА	Спиновое эхо	3М	128 × 128 × 8, 78 мкм × 78 мкм × 3.75 мм	35 мин	¹ H	29
7.05	Вулканизированный цис-1,4-полибутидан + циклогексан-d ₁₂	То же	2М	256 × 256, (37 мкм) ² или (58 мкм) ² , слой 1 мм	—	—	30
7.05	Вулканизированный поли- бутидановый каучук + дейтерициклогексан	»	2М	256 × 256, (39 мкм) ² или (32 мкм) ²	—	—	31
2	Ацетон в вулканизо- ванном каучуке	»	1М	128 точек, 100 мкм, слой 0.5 см ²	32 с	¹ H	32
—	Вода при 100°C в найлоне-6,6	Стационарная прецессия (SSFP)	1М	240 мкм	—	¹ H	33
9.4	1,4-Диоксан в ПВХ	Спиновое эхо с инверсией – восста- новлением	2М	(70 мкм) ² , слой 4 мм	—	¹ H	35
9.4	Ацетон или ацетон + метанол в поликарбонате на основе бисфенола А	То же	2М	(70 мкм) ² , слой 4 мм	—	¹ H	35
2.35	Толуол в бутадиеновом каучуке, гексафторбензол в метилсиликсановом каучуке, метанол в ПЭМА, пиридин в битумном угле	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (70 мкм) ²	10 мин (¹ H), 30 мин (¹⁹ F)	¹ H, ¹⁹ F	36
2.35	Пиридин в битумном угле, метанол в ПЭМА, толуол в изобутиловом каучуке	—	2М	128 × 128, (40 мкм) ²	10 мин	¹ H	37
7	CH ₃ OD в ПММА	Градиентное эхо (FLASH)	2М, 3М	200 мкм	—	¹ H	38

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
7	Ацетон или CH ₃ OD в ПММА	Спиновое эхо	2M	256 × 256, слой 2 мм	—	¹ H	39
7	CH ₃ OD в ПММА, содержащем воду	Градиентное эхо (FLASH)	2M	256 × 256, (100 мкм) ² , слой 1 мм	10 мин	¹ H	40
—	Толуол или трихлор- этилен в ПВХ; <i>n</i> -пентан в полиэтилене высокой плотности	B ₁ -томография	—	—	—	¹ H	41
4.7	Толуол в ПВХ, уксусная кислота в целлюлозе, <i>n</i> -пентан в полистироле	То же	2M	256 × 128 точек (512 × 512)	2 ч	¹ H	42
7	Ацетон или метанол (CH ₃ OD) в ПММА	Спиновое или гради- ентное эхо (FLASH)	2M	256 × 256, (140 мкм) ² , слой 500 мкм	—	¹ H	43
9.4	Метанол в ПММА	Спиновое эхо	2M	(70 мкм) ² , слой 4 мм	—	¹ H	44
4.7	Диоксан в полистироле, приготовленном с добав- лением дивинилбензола	Градиентное эхо (FLASH)	2M	256 × 256, (115 мкм) ² , слой 1.5 мм	2 мин	¹ H	45
4.7	Резина + бензол-d ₆ , сши- тый нематический жид- кокристаллический фор- полимер + CD ₂ Cl ₂ , поли- <i>N</i> -изопропилакрил- амид + H ₂ O/D ₂ O + CH ₃ OD	Спиновое эхо	1M, 2M	Слой 500 мкм (2M)	—	¹ H	46
7	Ацетон-d ₆ + CH ₃ OD или ацетон + CD ₃ OD в поликарбонате на осно- ве бисфенола А	Градиентное эхо (FLASH)	2M	256 × 256, (100 мкм) ² , слой 1 мм	25 мин	¹ H	47
2	Ацетон + бензол в вулканизированном каучуке	Спиновое эхо с селекцией по хими- ческому сдвигу	2M	Слой 4 мм	2 мин	¹ H	48
2	Изооктан в вулканизо- ванном каучуке, насы- щенным циклогексаном	Градиентное эхо для двухквантовой когерентности	2M	Слой 8 мм	8 мин	¹ H	48
4.7	C ₆ F ₆ или C ₆ F ₆ + C ₆ H ₆ в полистироле	Градиентное эхо (FLASH)	2M	256 × 256, (120 мкм) ² , слой 1.7 мм	310 с	¹⁹ F	49
4.7	C ₆ F ₆ + вода в пористой керамике	Спиновое эхо	2M	256 × 256, (80 мкм) ² , слой 2.8 мм	34 мин	¹⁹ F	49
4.7	Фторпроизводное гли- цина + ТГФ в засыпке из сетчатого полистирола	Спиновое эхо	2M	256 × 128, 135 × 270 мкм	70 с	¹⁹ F	49
0.5	Декан в пероксидном вулканизате природного каучука	Градиентное эхо с осциллирующими градиентами поля	2M	250 (400) мкм для декана, 600 мкм для каучука, слой 5 мм	20 мин	¹ H	50
4.7	H ₂ O и/или D ₂ O в ПЭО	Спиновое эхо	1M	512 точек, 29.3 мкм	—	¹ H	51
0.1, 2.9	Вода в полиакрилате натрия	Спиновое эхо + STRAFI	1M	—	16 с или 12 мин (STRAFI)	¹ H	52
9.4	Адсорбция паров воды пленками M(CF ₃ SO ₃) ₂ (PEO) _n , M = Pb, Zn; n = 9, 16, 24	Спиновое эхо	1M, 2M	40 мкм (50–200 мкм), слой 400 мкм × 9 мм (1M), (40 мкм) ² , слой 400 мкм (2M)	1 мин (1M), 20 мин (2M)	¹ H	53
	Адсорбция паров ацетона поливинилхлоридом	Дипольное эхо + STRAFI	1M	78 мкм, слой (10 мм) ²	—	¹ H	54

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Ссыль- ки
2	Адсорбция паров CDCl ₃ , или CCl ₄ полиметилмет- акрилатом или поли- стиролом	Регистрация ампли- туды ССИ после селективного импульса	1М	0.5 мкм	—	¹ H	56
	Сорбция воды или паров воды амилозой	STRAFI	1М	80 точек, 50 мкм	20 мин	¹ H	57
9.4	Пиридин-d ₅ или ацетон-d ₆ в угле	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (78 мкм) ²	7 мин	¹ H	58
0.83	Вода при 93°C в эпоксид- ной смоле на основе бис- фенола – ацетона, арми- рованной стекловолокном	ВИПП	2М	256 × 256, слой 5–7 см	15 мин	¹ H	59
7	1,4-Диоксан в полибути- диеновом каучуке	Спиновое эхо	2М	Слой 2 мкм	—	¹ H	60
2	Вода в натуральном кау- чуке или частично эпокси- дированном каучуке, циклогексан в вулканизо- ванном каучуке	Спиновое эхо	3М	128 × 128 × 8, слой 2 мкм	—	¹ H	61
4.7	Ацетон, ДМСО или пиридин в угле	»	2М, 3М	256 × 256, (500 мкм) ² , слой 1 мкм (2М); 128 × 64 × 64, (200 мкм) ³ (3М)	2 мин (2М), 15 мин (3М)	¹ H	62
2.35	Пиридин или пири- дин-d ₆ в угле	Градиентное эхо или ВИПП	3М	128 × 128 × 128, (40 мкм) ³ (эхо); (80 мкм) ³ (ВИПП)	16 или 42 ч (эхо); 22 ч (ВИПП)	¹ H	63
7	CH ₃ OD в ПММА	Спиновое эхо	2М	256 × 256, (68 мкм) ² , слой 2 мкм	51 мин	¹ H	64
11.7	Таблетка из ПВС в воде	То же	1М	256, 29 мкм	40 с	¹ H	65
9.4	Вода в ГПМЦ	»	1М	128, 156 мкм	3 мин	¹ H	66
4.7	Вода в силиконовой матрице + NH ₄ F	»	2М	(0.25 мкм) ² , слой 0.6 мкм	3 ч	¹ H	68
9.4	Полигидроксикаланко- атная пленка	»	2М	256 × 256, (117 мкм) ²	15.5 ч	¹ H	69
2.4	Вода в портландцементе	SPI	—	128 точек, 0.7 мкм	13 мин	¹ H	70
4.7	Вулканизованная рези- на, импрегнированная алюминием и кристал- лами сульфата натрия, фенолальдегидная смола с наполнителем или трех- дневная табачная гусеница	Спиновое эхо, ВИПП	—	180 ССИ, (35 мкм) ² (ВИПП); 128 × 128, слой 1 мкм или без селекции слоя	2–17 ч	¹ H	71
2.9	Вода в портландцементе с добавлением гипса и извести	Дипольное эхо + STRAFI	1М	100 мкм	—	¹ H	78
2.4	Вода в бетоне	SPI	—	128 точек, 0.95 мкм	12 мин	¹ H	79
0.7	Композитный слоистый модельный образец или пленка из алкидной смолы	Спиновое эхо	1М	256 или 512, 13 или 6.5 мкм	17 мин	¹ H	80
0.7	Эмульсия алкидной смо- лы в воде	То же	1М	128, 8.7 мкм	—	¹ H	81
2	Вода в пленке силиката натрия	Дипольное эхо + STRAFI	1М	100 мкм	1–2 ч	¹ H	82
2.4	Вода в портландцементе	SPI	1М	0.95 мкм	—	¹ H	83
2.35	Вода в бетоне	SPRITE	1М	64; 1.6 мкм	—	¹ H	84

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
2.35	Агаровый гель, допи- рованный Mn(II), строительный раствор, бетон или полиэтилен	SPRITE	2М	$64 \times 64, (1.25 \text{ мм})^2 - (1.5 \text{ мм})^2$	—	^1H	85
7.05	Вода в белом цементе с суперпластификатором или без него	SPI	2М	64×64 или $124 \times 64,$ $101 \text{ мкм} \times 140 \text{ мкм}$	—	^1H	86
0.75	Вода в глиняном кир- пиче, силикатном кир- пиче или гипсе	Спиновое эхо	1М	0.15 мм	40 мин	^1H	87
0.1	Вода в известняке	Градиентное эхо	3М, 1М	$128 \times 128 \times 16,$ $2 \times 2 \times 8 \text{ мм} (3\text{M});$ $2 \text{ мм}, \text{слой } 10 \times 10 \text{ см} (1\text{M})$	26 мин (3М)	^1H	88
4.7	Вода в оксиде алюминия или диоксида кремния	То же	2М	Слой 1 мм	—	^1H	89
4.7	Вода в засыпке из стек- лянных шариков	Спиновое эхо (обыч- ное, EPI или PEPI)	2М, 3М	$128 \times 128; (94 \text{ мкм})^2,$ слой 0.5 мм (2М); $128 \times 128 \times 128,$ $(117 \text{ мкм})^3 (3\text{M})$	51 мин или 24 с (2М); 9 ч или 15 мин (3М)	^1H	94
2	Вода или водный рас- твор додецилсульфата натрия в засыпках из стеклянных шариков, песка, силикагеля, като- фельного крахмала	Спиновое эхо	1М	Слой 5 мм	—	^1H	95
9.4	Дисперсия акрилового или полистирольного латекса в воде	То же	2М	$512 \times 512, (43 \text{ мкм})^2$, слой 2 мм	8.5 мин	^1H	97
9.4	Эмульсия алкидной смолы в воде, дис- персия акрилового латекса в воде	»	2М	$512 \times 512, (20 \text{ мкм})^2$, слой 0.5–1 мм	7–51 мин	^1H	98
9.4	Вода в упаковочном композитном картоне	Спиновое эхо	1М, 2М	$128, 15.6 \text{ мкм}$, слой 2 мм (1М); $128 \times 16, 15.6 \times 500 \text{ мкм}$, слой 8 мм	24 с (1М); 2 мин (2М)	^1H	100
0.5	Вода в древесине бело- го дуба	То же	2М	$256 \times 256, (1.2 \text{ мм})^2$, слой 8 мм	12.8 мин	^1H	101
4.7	Вода в зернах кукурузы	»	2М	$(234 \text{ мкм})^2$, слой 1.3 мм	640 с	^1H	105
2	Солевой раствор в пес- чанике или известняке	Стимулированное эхо	—	БПР	7 ч	^1H	117
2	Вода в засыпке из стек- лянных шариков, в кернах из известняка, мела, песчаника	Инверсия–восстанов- ление сигнала или стимулированное эхо	—	»	—	^1H	118
2	Солевой раствор в карбо- натных породах и пес- чанике	Стимулированное эхо	—	»	—	^1H	121
1.9	C_2F_6 или C_4F_8 в кера- мике (оксид циркония)	Спиновое эхо	3М	—	2 ч	^{19}F	122
4.7	3 атм ^{129}Xe в стеклянном цилиндре	Стимулированное эхо	—	БПР	—	^{129}Xe	123
8.5	N_2 в цеолитах NaCaA и NaX	Спиновое эхо	—	»	—	^{15}N	124
—	Вода в засыпке из поли- стирольных шариков	Спиновое эхо	2М, БПР	$(31.5 \text{ мкм})^2$, слой 200 мкм или БПР	—	^1H	125

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Ссыл- ки
1.5	Мозг человека, мозг крысы <i>in vivo</i>	Межмолекулярная двуквантовая когерентность + ЕРІ	2М	64 × 64; (3.8 мм) ² , слой 15 мм (человек) или (0.48 мм) ² , слой 4 мм (крыса)	—	¹ H	133
2	Ионы меди или 4-амино- ТЕМПО в гелях, содер- жащих воду	Спиновое эхо с инвер- сией–восстановле- нием	1М	0.1–0.2 мм	—	¹ H	135
0.2	Ионы Fe(II) и Fe(III) в агаровом геле	То же	1М	512, 0.11 мм	28–112 с	¹ H	136
2	Ионы меди в водо- содержащем полиакрил- амидном геле	»	2М	256 × 256 (128 × 256), (0.15 мм) ²	150 с	¹ H	137
2	Ионы меди в насыщен- ном водой керне из известняка	»	2М	256 × 128, (0.47 мм) ²	2.3 мин	¹ H	137
2.35	D ₂ O в лиотропном жидком кристалле	Спиновое эхо	—	БПР	—	² H	140
1.4	0.1% CuSO ₄ + вода в капилляре	Спиновое эхо + ВИПП	2М	(20 мкм) ² , слой 1 мм	—	¹ H	141
5.9	5%-ный полиакрил- амидный гель в D ₂ O	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	145
2	Вода, ацетонитрил, ДМСО и <i>n</i> -бутанол в ампу- лах; черенок сельдерея	Спиновое эхо	2М	128 × 128; (0.34 мм) ² , слой 5 мм	—	¹ H	147
7.05, 11.7	H ₂ O/D ₂ O или этанол/H ₂ O/D ₂ O в ампуле	Спиновое или сти- мулированное эхо	1М, БПР	—	—	¹ H	148
4.7	Вода в засыпке из стеклянных или поли- стирольных шариков	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	149
4.7	Вода или полиакрил- амидный гель	Спиновое эхо	2М	64 × 64; (0.63 мм) ² , слой 4 мм (вода) или (1 мм) ² , слой 10 мм (гель)	—	¹ H	152
4.7	Вода, свиное филе <i>in vitro</i>	То же	—	БПР	—	¹ H	153
2.0	Вода между стеклянными пластинами	»	—	»	—	¹ H	155
—	Различные жидкости в горных породах или оксиде алюминия	Стимулированное эхо	—	»	—	¹ H	156
14.1	Дрожжевые клетки	То же	—	»	—	¹ H	159
2	Вода + CuSO ₄ в засыпке из стеклянных шариков	»	—	БПР, слой 3.6 см	1040–2080 с	¹ H	160
2	Вода в засыпке из поли- стирольных шариков или солевой раствор в карбонате кальция	»	—	БПР	—	¹ H	161
4.7, 7	Вода в крафт-целлюзое	»	—	»	—	¹ H	162
7	Вода в ампуле или в засыпке из гранул ионо- обменной смолы	Спиновое эхо	—	»	—	¹ H	163
2	1 mM CuSO ₄ + вода в трубке	Градиентное эхо	2М	128 × 64, слой 5 мм	—	¹ H	164
4.7	Вода или H ₂ O/D ₂ O в оксиде алюминия или диоксиде кремния	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (40 мкм) ² , слой 0.3–1 мм	—	¹ H	167

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
1.89	H ₂ O/D ₂ O в диоксиде циркония	Спиновое эхо	1М	128 точек, 184 мкм	17 с	¹ H	174
2.35	H ₂ O/D ₂ O в лапонитном геле	—	1М	—	—	¹ H	175
—	Вода в пористом полистироле, природной губке, пемзе или агломерате из стеклянных шариков	Спиновое или градиентное эхо	3М	—	—	¹ H	176
5	ДМСО + NaCl + H ₂ O + D ₂ O в искусственном заменителе кожи	Градиентное эхо	2М	128 × 128, (67 мкм) ² , слой 2 мм	20 или 40 с	¹ H	177
8.5	ДМСО, пропиленгликоль, метанол в эмбрионе рыбы	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (40 мкм) ² – (17 мкм) ² , слой 100–600 мкм	—	¹ H	178
6.3	4-гидрокси-ТЕМПО в содержащем воду геле фиброна шелка	Спиновое эхо	2М	(0.2 мм) ² , слой 2 мм	5 мин	¹ H	180
4.7	Ионы Ni ²⁺ в засыпке из песка, насыщенной водой	—	2М	—	2 мин	¹ H	181
4.7	Ионы Na ⁺ в засыпке из песка, насыщенной водой	Спиновое эхо	1М	256 точек, 0.5 мм, без селекции слоя	7 мин	²³ Na	181
0.5	Вода в засыпке из пористых шариков диоксида кремния	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	182
4.7	Вода в оксиде алюминия или диоксиде кремния	То же	—	»	—	¹ H	183
9.4	Гексадекан в засыпке из кварцевого песка или паста MgO/n-октанол с Fe ₂ O ₃ или без него	»	—	»	—	¹ H	186
2	Вода или водный раствор NaCl в засыпке из стеклянных шариков или песчанике	»	—	»	—	¹ H	187
1.4	Вода в зерне пшеницы	Стимулированное эхо + ВИПП	2М	64 × 64, (100 мкм) ²	1.6 ч	¹ H	188
3	Белое вещество мозга человека	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (2 мм) ² , слой 5 мм	—	¹ H	189
7.5	Ксилол (или толуол) + неионный детергент + вода	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	190
7.05	Суспензия эритроцитов крови человека	Спиновое или стимулированное эхо	—	»	25 мин	¹ H	193
7.05	Вода в засыпке из стеклянных шариков	Стимулированное эхо	—	»	—	¹ H	194
4.7	Вода и 20%-ный раствор желатина; мозг кошки <i>in vivo</i>	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (0.55 мм) ²	—	¹ H	195
0.5	Вода + CuSO ₄ , полиэтиленгликоль, циклогексан; яблоко, саженец растения	То же	—	БПР	—	¹ H	196
1.5	0.78 атм Xe + 0.15 атм O ₂ в стеклянной сфере	ССИ после селективной инверсии	1М	1024 точки, 0.5 мм (2 мм)	—	¹²⁹ Xe	197

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Ссыл- ки
2	9 атм ^3He + 2 атм O_2 в стеклянной сфере	Спиновое эхо	1М	1024; 0.1 мм, слой 16 мм	—	^3He	198
1.9	7 атм ^3He в цилиндре	Градиентное эхо	1М	0.8 мм	—	$^3\text{He}^*$	199
9.4	30 атм Xe с добавле- нием O_2 в аэрогеле	Спиновое эхо с селек- цией по химическому сдвигу	3М	(420 мкм) ² , слой 1 мм	—	^{129}Xe	200
7	5 атм C_2F_6 в керами- ческом композите	Спиновое эхо	2М	(100 мкм) ² , слой 0.5 мм	12 ч	^{19}F	201
4.7	1–3 атм Xe (90% ^{129}Xe) + O_2 или 3 атм Xe^* в стек- лянной ячейке или засып- ке из стеклянных шариков	Градиентное, спино- вое или стимулиро- ванное эхо	—	БПР	—	$^{129}\text{Xe}^*$, ^{129}Xe	202
1.4, 9.4	Пропан, пропен, вода, ацетон или изопропанол в цеолитах CsNaX	Спиновое эхо	—	»	—	^1H	203
1.4	Этан в цеолитах NaX и NaCaA	Стимулированное эхо	—	»	—	^1H	204
4.7, 9.4	Этан в цеолите H-ZSM-5	Спиновое эхо	—	»	—	^1H	205
9.4	<i>n</i> -Бутан или метан в цеолитах	Стимулированное эхо	—	»	—	^1H	206
7.05, 9.4	Бензол (+ Xe) в порошке цеолита, 2,3-диметил- пентан или Xe в цеолите с коксом	Спиновое эхо	1М, 2М	—	—	^1H , ^{129}Xe	207
2.1	Этан и этиен в цеоли- те NaX	То же	—	БПР	—	^1H	208
2.1	Циклопропан и пропен в цеолите NaCdX в усло- виях реакции	»	—	»	—	^1H	209
9.4	Этиен + CF_4 в силикалите или H-ZSM-5	»	—	»	15 мин	^1H , ^{13}C или ^{19}F	210
—	Этан или метан в моле- кулярных ситах AlPO_4^{5-}	Стимулированное эхо	—	»	—	^1H	211
9.4	CH_4 или CF_4 в цеолитах	Спиновое эхо	—	»	—	^1H	212
11.75	Xe + He в кристаллитах трис(<i>o</i> -фенилендиокси)- циклофосфазена	ЯМР широких линий	—	»	—	$^{129}\text{Xe}^*$	213
2.1	Вода + CuSO_4 и октанол в стеклянных капиллярах	В ₁ -томография с регистрацией псевдоэха и ВИПП	2М	60 проекций, (11 мкм) ²	—	^1H	214
8.5	Вода в капиллярах	Спиновое + гради- ентное эхо	1М, 2М	128, 9.4 мкм, слой 0.6 мм или без селекции слоя (1М); 128 × 128, (9.4 мкм) ² (2М)	2 с (1М)	^1H	215
3	Вода в узкой прорези в пластике	Спиновое эхо	1М	512, 25 мкм	—	^1H	216
4.3	Поток Xe при 0.8–1.3 атм в 4 мм трубке	Динамическая ЯМР- микротомография (PGSE, PGSTE)	2М в <i>k</i> – <i>q</i> -про- странстве	512 × 256(<i>q</i>) (256 × 32) или 1024 × 32(<i>q</i>) (512 × 16), 100 мкм, без селекции слоя	—	$^{129}\text{Xe}^*$	217
4.3	2 атм Xe (80% ^{129}Xe) в ампуле прямоугольного сечения	ССИ Градиентное эхо	1М, 2М 1М	—	—	$^{129}\text{Xe}^*$	218
0.0031	10–100 мг Rb+ 10–200 Торр N_2^+ 0.2–2.5 атм ^3He в ампуле прямоугольного сечения	ССИ	1М	—	—	$^3\text{He}^*$	219

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Ссыл- ки
—	Вода в загнутой трубе квадратного сечения	—	—	—	—	—	221
1.5	Вода в трубе с попе- речным препятствием	Градиентное эхо (EPI)	2М	1.9 × 1.8 мм, слой 2 мм	64 мс	¹ H	224
4.7	Вода в зазоре между двумя коаксиальными цилиндрами	Градиентное эхо (FLASH)	2М	512 × 512, 195 × 117 мкм или (107 мкм) ² , слой 2 мм	0.5 с	¹ H	226
1.4	Вода + CuSO ₄ в капилляре, вода в стебле растения <i>in vivo</i>	Стимулированное эхо + ВИПП	2М	128 × 128; (12 мкм) ² , слой 1 мм (капилляр), (75 мкм) ² , слой 3 мм (растение)	—	¹ H	227
—	Вода + 1 ММ CuSO ₄ в трубке	Градиентное эхо (FEER)	—	—	—	¹ H	228
—	1.5%-ный раствор карбоксиметилцеллюлозы в экструдере	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (0.39 мм) ² , слой 10 мм	—	¹ H	230
2.1	Вода + CuCl ₂ в мембранным биореакторе	Спиновое эхо	2М	—	—	¹ H	231
1.4	Вода + 0.1% CuSO ₄ в трубке с резким сужением (расширением)	Спиновое эхо + ВИПП	2М	64 × 64, слой 0.33 мм	—	¹ H	232
4.7	Вода + CuSO ₄ в трубке с сужением	Спиновое + гради- ентное эхо (EPI)	2М	64 × 64, 1.25 × 0.625 мм или 1.5 × 0.5 мм, слой 2 мм	105–115 мс	¹ H	233
1.5	Вода + глицерин в трубке с разветвлением	Градиентное эхо	2М	256 × 256, (0.5 мм) ² , слой 4 мм	—	¹ H	234
11.9, 14.1	1 mM KCl + вода в трубке со стеклянными сферами или без них	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (78 мкм) ² , слой 100 мкм	—	¹ H	235
1.5	Вода в трубке с коленом U-образной формы	Градиентное эхо	2М, 3М	128 × 256 (2М); 192 × 256 × 16, 1 × 0.8 × 1.2 мм (3М)	2 или 10 мин (2М)	¹ H	236
0.6, 2	Полиалкиленгликоль (ПГ) — или микросфера из ПММА в ПГ	—	2М	128 × 128 или 256 × 256, слой 1 см	—	¹ H	237
7, 1.4	Вода, вода + 0.1% CuSO ₄ , вода + 0.5% высоко-молекулярного ПЭО	Стимулированное + спиновое эхо (VEXSY)	—	БПР	140 мин или 4.5 ч	¹ H	238
0.5	Вода + CuSO ₄ в трубке с коленом U-образной формы	—	2М	256 × 256, (0.78 мм) ² , слой 2 или 3 мм	36 мин	¹ H	239
1.9	Жидкость в трубке	Градиентное эхо	2М	256 × 256, (0.5 мм) ² , слой 4.2 мм	—	¹ H	240
2.35	Вода в трубке с сужением/расширением	ССИ + ВИПП или спиновое эхо	2М	256 × 256, (118 мкм) ² , слой 2 мм (эхо); 128 × 32 или 256 × 64, 0.7, 0.8 или 1.6 мм, слой 0.5 см (ССИ)	8 или 23 мс (ССИ)	¹ H	244
0.5	Кровь в грудной аорте	Спиновое или гради- ентное эхо (кино)	2М	256 × 256, (1.6 мм) ² , слой 10 мм	15–20 мин	¹ H	245
1.5	Вода + MnCl ₂ или вода + альбумин человека в трубке	Сpirальные траек- тории	2М	(1.46 мм) ² –(2.4 мм) ² , слой 5–7 мм	180 мс (60 мс)	¹ H	246
7.05	Вода + CuSO ₄ в трубе или цилиндре	Спиновое эхо	2М	256 × 128, (0.27 мм) ² , слой 2 мм или 1024 × 64, 0.078 мм × 0.23 мм, слой 0.4 мм	17 или 2 мин	¹ H	249
2	Вода в трубке с перегородками	То же	2М, 3М	128 × 64 × 64 (3М)	137 мин	¹ H	250

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
1.0	Вода + CuSO ₄ в трубке	Градиентное (EPI) или спиновое эхо	2M	64 × 64, (375 мкм) ² (EPI) или 256 × 256, (94 мкм) ² (спиновое эхо); слой 2.5 мм	21.12 мс (EPI)	¹ H	251
4.7	Оплодотворенные яйца птиц	Градиентное эхо	1M, 2M	(200 мкм) ² или (300 мкм) ² , слой 2.7 мм	—	¹ H	252
1.9	Семена горчицы в горизонтальном вра- щающемся цилиндре	Спиновое эхо	2M	128 × 128; (0.8 мм) ² , слой 8 мм	15 мин	¹ H	253
1.9	То же	То же	2M	Слой 8 мм	—	¹ H	254
1.9	Вода в прямой трубке или трубке с разветв- лением	Градиентное или спиновое эхо	1M, 2M	—	—	¹ H	256
4.7	Вода в трубке	Спиновое эхо	2M	256 × 256, (78 мкм) ² или (65 мкм) ² , слой 1 или 3 мм	6.5, 13 или 80 мин	¹ H	261
7.05, 14.1	ДМСО или вода в 5 мм ампуле	Стимулированное эхо	2M	32 × 256; слой 1.4 мм	10 мин	¹ H	262
2.35	Вода в трубе с коленом U-образной формы	ССИ, радиальные траектории (RUFIS); спиновое эхо	2M	0.6–1.2 мм (RUFIS)	8–11 мс (RUFIS)	¹ H	263
2	Вода + CuSO ₄ , турбу- лентное течение в трубе	Спиновое эхо (EPI)	2M	64 × 64, (1.2 мм) ² , слой 3 мм	33 мс	¹ H	264
1.9	Пластиковые шарики с маслом в горизонталь- ном вращающемся цилиндре	Спиновое эхо	2M	(1 мм) ² , слой 20 мм	—	¹ H	265
1.9	Вода + глицерин в трубке с диафрагмой (стеноз)	То же	2M	128 × 256, (0.39 мм) ²	—	¹ H	266
1.5	Кровь в сердечной мышце	Градиентное эхо	3M, 2M	256 × 256 × 16, 1.2 × 1.2 × 8 мм (3M); 256 × 128, 1.25 × 2.5 мм, слой 7 мм (2M)	29 мин (3M), 2 мин/слой (2M)	¹ H	267
0.47	Вода + CuSO ₄ в трубке, вода в стебле помидора	Спиновое эхо (турбо)	2M	128 × 128, (315 мкм) ² или (117 мкм) ² , слой 3 мм	31 или 64 с	¹ H	270
7	Вода + глицерин + CuSO ₄ , кровь свиньи в трубке	Спиновое эхо	1M	78 мкм или 23 мкм (1M), слой 1 мм или БПР	20 мин (1M)	¹ H	272
7.05	0.1%-ный водный рас- твор ПЭО в трубке, вода и питательные вещества в стебле клещихи	То же	2M	128 × 128, (54.7 мкм) ² ; 64 × 64, (469 мкм) ² или (1.4 мм) ² (трубка); 128 × 128, (47 мкм) ² (стебель)	—	¹ H	273
—	Вода + CuSO ₄ в трубке, уложенной кольцами	Градиентное эхо	2M	64 × 64	1 мин	¹ H	274
1	Вода в трубке	Спиновое + градиент- ное эхо	2M	32 × 32, (0.75 мм) ² , слой 4 мм	20.5 мс	¹ H	276
2	Вода + CuSO ₄ в трубе с сеткой или без нее	Градиентное эхо	1M	256 или 128, 0.29 или 0.58 мм, слой 3 мм	—	¹ H	277
1.5	Вода + MnCl ₂ в трубе с сужением – расширением	То же	2M	256 × 256, (590 мкм) ² , слой 5 мм	—	¹ H	278
1.9	Пластиковые шарики с маслом в горизонталь- ном вращающемся цилиндре	Спиновое эхо	2M	(1 мм) ² , слой 20 мм	—	¹ H	279
7	Вода в трубке или в дialisной ячейке	Спиновое или стиму- лированное эхо	—	БПР	—	¹ H	280

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Ссыль- ки
7.05	Вода + CuSO ₄ в трубке или коническом конфузоре	Спиновое эхо	—	БПР	—	¹ H	281
7	C ₆ D ₅ NO ₂	То же	1M	90 мкм	—	² H	282
2	Вода + CuSO ₄ в засыпке из стеклянных шариков	Спиновое + стимули- рованное эхо	—	слой 10 мм	—	¹ H	283
11.75	Вода в трубке	Спиновое эхо	2M	128 × 128, (39 мкм) ² , слой 500 мкм	—	¹ H	285
7	Вода в трубке, гель в процессе сжатия	Спиновое эхо (PEPI)	2M	32 × 32, 125 × 250 мкм	80 мс	¹ H	286
7	0.1% CuSO ₄ + вода в трубке или в гемо- диализной ячейке	Спиновое эхо	2M	128 × 64, 94 × 190 мкм, слой 1.6 мм	—	¹ H	287
2	Течение воды, подсол- нечного масла или во- дяной эмульсии масла в трубке	Градиентное эхо	2M, 3M	64 × 64, (850 мкм) ² или (780 мкм) ² , слой 2 или 2.5 мм (2M); 64 × 64 × 64, (710 мкм) ³ (3M)	20–60 с (2M); 23 мин (3M)	¹ H	288
0.47	Вода + MnCl ₂ на стенках блочного катализатора	—	—	128 × 128, (0.4 мм) ² или 192 × 192, (78 мкм) ² , слой 4 мм	13–17 мин	¹ H	289
4.7	Пленка полидиметил- силиксана на вертикаль- ной поверхности	Спиновое эхо	2M	—	—	¹ H	290
0.7	Вода + MnCl ₂ в трубке, стебель кукурузы, цветоножка помидора	Стимулированное + (турбо) спиновое эхо	2M	128 × 128, (0.16 мм) ² или (0.12 мм) ² , слой 3 или 4 мм	17–19 мин	¹ H	291
1.5	Вода + MnCl ₂ в трубке, кровь в бедренной артерии человека	Градиентное эхо или спиральные траек- тории	2M	256 × 256, (0.63 мм) ² или 205 × 205, (0.88 мм) ² , слой 10 мм	—	¹ H	292
1.5	Вода в трубке, окружен- ной агаровым гелем	Градиентное эхо	2M	256 × 256, (2.44 мм) ² , слой 5 мм	—	¹ H	293
7, 11.7	Конвекция в ДМСО, воде или хлороформе	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	294
7, 11.7	ДМСО, вода или хлороформ	ССИ	1M	170 мкм	—	¹ H	294
2	Конвекция в силико- новом масле	Спиновое эхо	2M	256 × 256, слой 1 см	4 мин	¹ H	295
7.05	5%-ный полистирол в циклогексане	То же	2M, БПР	—	—	¹ H	296
4.7	Падающая капля воды или воды + ПАВ	—	2M, 3M	—	10 ч (3M)	¹ H	297
7	1 mM KCl + вода в трубке	Стимулированное эхо	2M	128 × 128, (78 мкм) ² , слой 4 мм	—	¹ H	298
2	Вода + CuSO ₄ в трубке с U-образным коленом	Спиновое эхо	2M	256, слой 5 мм	—	¹ H	299
1	Желатин во врачаю- щейся трубке, вода в трубке	Градиентное + спи- новое эхо	2M	32 × 32, (0.75 мм) ²	20.48 мс	¹ H	300
2.35	Вода в трубке с сужением	ССИ + ВИПП или спиновое эхо	2M	24 мм FOV (32 проекции на по- ловину круга), слой 5 мм (ССИ); слой 2 мм (эхо)	11 мс (ССИ)	¹ H	301
1.5	Вода + GdCl ₃ (EDTA) в трубке или трубке с расширением	Градиентное эхо	2M	256 × 256, (1.25 мм) ² или (0.94 мм) ² , слой 1 см	263 с	¹ H	302
2	5 mM CuSO ₄ + вода между двумя коакси- альными цилиндрами	Градиентное эхо, спиновое эхо	2M 1M	512 × 512, (50 мкм) ² , слой 5 мм (2M); 512, 50 мкм, слой 1 мм × 1 см	2 мин (2M); 3.2 с (1M)	¹ H	303

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
4.7	50% H ₃ PO ₄ /D ₂ O между двумя коаксиальными цилиндрами	Спиновое эхо	1М	—	—	³¹ P	304
4.7	Водная эмульсия масла (5 или 20%) + детергент и CuSO ₄ в трубке или трубчатом мембранном фильтре	Спиновое или стиму- лированное эхо	2М	128 × 128, (94 мкм) ² или 256 × 256, (47 мкм) ² , слой 1 мм	—	¹ H	305
0.6	1%-ный раствор карб- оксиметилцеллюлозы в трубке	Спиновое эхо	1М	147 мкм	192 с	¹ H	306
0.6	Расплав полиэтилена низкой плотности в трубке	То же	1М	256; 0.25 мм	—	¹ H	307
7.05	Вода или полидиметил- силоксан в ЯМР-реомет- рах различной конструкции	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (20 мкм) ² , 35 × 78 мкм или 96 × 32 мкм, слой 2 мм или без селекции	30 мин	¹ H	308
7.05	Водный раствор хлорида цетилипридиния + сали- цилат натрия, томатный соус, мицеллярный раствор СТАВ/D ₂ O, полиакрил- амид/D ₂ O	Спиновое эхо	2М	—	—	¹ H, ² H	309
1.9	Шарики из ПММА + » смесь жидкостей в трубке с сужением и расширением	»	2М	128 × 128 или 256 × 128, (200 мкм) ² , слой 0.5 см	2 или 4 мин	¹ H	311
2	Композит из уретанового каучука или почка собаки в желатине	Стимулированное эхо	2М	128 × 128 или 256 × 256; (0.8 мм) ² или (0.6 мм) ² , слой 10 или 5 мм	—	¹ H	312
1.5	Агаровый гель	Градиентное эхо (FLASH)	2М	256 × 256; (0.55 мм) ²	12 с	¹ H	313
1.5	Агаровый гель или почка свиньи в геле	Градиентное или спи- новое эхо	2М	128 × 128 или 256 × 256, слой 10 мм	10–120 с	¹ H	314
1.5	Агаровый гель	Градиентное эхо (FLASH)	2М	128 × 128 или 256 × 256	20–120 с	¹ H	315
1.5	Ткани <i>ex vivo</i> , агаровый гель, грудь женщины	Градиентное или спи- новое эхо	2М	256 × 128; 0.63 × 1.25 мм, слой 10 мм	—	¹ H	317
7	Вода в засыпке из латекс- ных микросфер	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (31.5 мкм) ² , слой 200 мкм или 64 × 64, (63.5 мкм) ² , слой 1 мм	—	¹ H	318
2	D ₂ O + гексадекан в известняке	—	1М	—	—	¹ H	319
4.7	Вода или вода + воздух в засыпке из гранул оксида алюминия	Спиновое эхо	3М	256 × 256 × 32, (156 мкм) ³	—	¹ H	320
4.7	Вода в засыпке из стеклянных шариков	То же	2М, 3М	256 × 256, (195 мкм) ² , слой 1 мм (2М); 256 × 256 × 256, (195 мкм) ³ (3М)	—	¹ H	321
2	Вода или <i>n</i> -гекса- декан + D ₂ O в пес- чанике или известняке	Спиновое эхо	1М	0.6 мм	—	¹ H	322
2	Вода или D ₂ O + <i>n</i> -окта- декан или <i>n</i> -гексадекан в песчанике или известняке	То же	1М	0.42 или 0.19 мм, слой 4 мм	2 мин или 16 с	¹ H	323
2	D ₂ O и <i>n</i> -додекан в известняке	»	1М, 2М	128 точек, 783 мкм (1М)	—	¹ H	324

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
1.9	Смесь алифатических углеводородов в пес- чанике	Стимулированное эхо	2М	(1.2 мм) ² , слой 14 мм	—	¹ H	325
0.5	Вода в трубке, вода или 3%-ный солевой раствор в песчанике	Спиновое эхо	2М	(1 мм) ² или (3 мм) ² , слой 1 см	—	¹ H	326
0.5	Вода в трубке или вода в засыпке из стеклянных шариков	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	327
1.9	Вода + контрастный агент в засыпке из пластико- вых шариков	Спиновое эхо	2М	128 × 128 или 128 × 256, (0.4 мм) ² , слой 5 или 20 мм	4 мин	¹ H	328
—	Вода в песчанике	Спиновое эхо (PEPI)	2М	Слой 18 мм	—	¹ H	329
2	1% KCl + вода в песчанике	Спиновое эхо	3М	64 × 64 × 16, 1 × 1 × 8 мм	—	¹ H	330
0.5	Вода в засыпке из шариков	Спиновое или стиму- лированное эхо	—	БПР	—	¹ H	331
2	3%-ный водный раствор NaCl в песчанике	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	333
2	Вода или 3%-ный рас- твор NaCl + додекан в песчанике	То же	—	БПР	—	¹ H	334
—	Вода в засыпке из поли- стирольных шариков	Спиновое эхо	—	БПР	—	¹ H	336
1.89	Вода + контрастный агент на основе Gd в засыпке из стеклянных шариков	Спиновое эхо, модифицированное стимулированное эхо	1М 2М	128 (1М), 1.39 мм; 128 × 128, 0.91 мм × 1.16 мм, слой 5 мм (2М)	300 мс (1М)	¹ H	337
1.5	Вода + CuSO ₄ или вода + CuSO ₄ + NaCl в засыпке из шариков плавленого кварца	Спиновое эхо	2М	128 × 128, (2.36 мм) ² , слой 5 или 10 мм	0.5–3 мин	¹ H	338
5	GdCl ₃ в заполненной водой засыпке из стек- лянных шариков	Спиновое эхо, стиму- лированное эхо	2М	128 × 16, 1 × 3 мм, слой 4 мм	—	¹ H	339
1.5, 4.7	Водный раствор Gd(DTPA) в хромато- графической колонке (¹ H); свободные ионы Na ⁺ в ионообменной колонке	Градиентное эхо (FLASH)	2М (¹ H), 3М (²³ Na)	256 × 256 или 128 × 128, (300–1000) × (300–1000) мкм, слой 2–5 мм (1H)	0.4–6 с (¹ H), 4 мин (²³ Na)	¹ H, ²³ Na	340
0.5	Вода в засыпке из порис- тых шариков диоксида кремния	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	342
—	Вода в засыпке из стек- лянных шариков	Спиновое эхо (PEPI)	2М	16 × 32, слой 10–50 мм	—	¹ H	343
0.1	Комплекс Mn ₂ (EDTA) в заполненной водой за- сыпке из стеклянных шариков	Спиновое эхо	3М, 1М	256 × 128 × 32, 1 × 2 × 3 мм (3М); 256 точек, 1 мм (1М)	13 мин (3М), 9 с (1М)	¹ H	344
0.5	Вода в засыпке из пористых шариков диоксида кремния	—	БПР	—	—	¹ H	345
2	3%-ный солевой раствор или вода + CuSO ₄ в упаковке из стеклянных шариков, стеклянных или полиамидных волокон или в песчанике	Стимулированное эхо	—	БПР	—	¹ H	347

Таблица П.1 (продолжение).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыпли- ки
348	Буровой раствор (сус- пензия бентонита в воде с добавками) в известняке или песчанике	Спиновое эхо	1М	128; 0.48–2.4 мм	—	¹ H	2
2	Водная взвесь глины (бентонит) в известняке	Градиентное эхо (FLASH) или спиново- ное эхо	2М	128 × 64 или 128 × 128, слой 10 или 5 мм	1.9 с (FLASH)	¹ H	349
2	Бентонит + вода + NaOH + лигносульфонат- ный дисперсант (+ барит) в песчанике или известняке	Спиновое эхо	1М	128	—	¹ H	350
2	Суспензия глины в воде	Спиновое эхо с инвер- сией – восстановле- нием	1М	0.54 мм	—	¹ H	351
1.5	Масло + водный рас- твор CaCl ₂ + изопро- панол-d ₈ в песчанике, масло + водный рас- твор NaI в доломите	Спиновое эхо с се- лекцией по химичес- кому сдвигу	2М	128 × 256, (0.5 мм) ² , слой 5 мм	20 мин	¹ H	352
1.89	Масло + вода в доломите	То же	1М, 2М	128 точек, 0.8 мм (1М), 128 × 128, 0.3 × 0.8 мм (2М)	5 мин (1М), 2.5 ч (2М)	¹ H	353
2	n-Октадекан + D ₂ O в известняке	Спиновое эхо	1М	—	7.5 с	¹ H	354
1.9	Вода + NiSO ₄ или смесь углеводородов в засыпке из толченого стекла	То же	2М	256 × 256, (0.45 мм) ² , слой 1.7 мм	26.5 мин	¹ H	355
—	Гексадекан и D ₂ O в песчанике	—	1М	—	—	¹ H	356
4.7	n-Гексанол и вода в песке	Спиновое эхо	1М	400 мкм	—	¹ H	358
4.7	Октанол и вода в засыпке из стеклянных шариков	То же	2М, 3М	256 × 256 × 256, 195 × 195 × 195 мкм или 128 × 128 × 128, (390 мкм) ³ (3М), 256 × 256, (195 мкм) ² , слой 1 мм (2М)	—	¹ H	359
1.9	Вода + Cu(II) в ион- обменной колонке	Градиентное эхо	3М	16 × 16 × 512, слой 0.13 мм	20 мин	¹ H	362
1.9	Фармацевтические гра- нулы в горизонтальном вращающемся цилиндре	Спиновое эхо	2М	(0.8 мм) ² , слой 8 мм	—	¹ H	363
2	Семена горчицы + стек- лянные или сахарные ша- рики во вращающемся цилиндре или узком барабане	—	3М	128 × 128 × 128	—	¹ H	364
1.9	Пластиковые шарики с маслом в вибрирующем контейнере	Градиентное эхо	1М (2М)	Слой 4 × 2.5 мм	—	¹ H	365
2	Зерна мака во встряхи- ваемом вертикальном цилиндре	—	2М	Слой 1 или 2 мм	—	¹ H	366
4.2	0.4 атм Xe + 0.27 атм N ₂ + He при давлении смеси 4 атм в капиллярах, в трубке, поток через трубку с диафрагмой или пенополиуретан	Градиентное эхо (PGSE)	2М	256 × 128, 110 × 340 мкм, слой 5 мм	51 мин	¹²⁹ Xe*	368
			2М в сме- шанном <i>k</i> – <i>q</i> -про- странстве	256 × 32, слой 4 мм	—	¹²⁹ Xe*	368

Таблица П.1 (окончание).

Поле, Тл	Объект, процесс	Метод	Размер- ность	Параметры, характеризующие пространственное разрешение	Время регистрации	Ядро	Сыл- ки
4.3	1 – 3 атм Xe (80% ^{129}Xe) в коаксиальных трубках или в пучке капилляров	Градиентное эхо (FLASH)	2М	128 × 64, 0.1 мм	—	$^{129}\text{Xe}^*$	370
4.3	1 – 3 атм Xe (80% ^{129}Xe) в аэрогеле	То же	1М	0.1 мм	—	$^{129}\text{Xe}^*$	370
9.4	10^{19} см^{-3} Xe (70% ^{129}Xe) в легких мыши <i>in vitro</i> в ампуле	»	2М	128 × 128, (0.37 мм) ²	600 мс	$^{129}\text{Xe}^*$	371
2.35	2 атм C ₃ F ₇ H в модельном объекте или песчанике	Градиентное эхо	1М	0.5 мм	21 мин	—	373

Примечание. Приняты следующие обозначения: ПВС — поливиниловый спирт, ПВХ — поливинилхлорид, ПЭМА — полиэтилметакрилат, ПММА — полиметилметакрилат, ПЭО — полиэтиленоксид, ДМСО — диметилсульфоксид; ВИПП — восстановленное изображение по проекциям, БПР — без пространственного разрешения, ССИ — спад свободной индукции; EPI (echo-pharar imaging) — эхо-планарная томография, PEPI (echo-planar imaging with pi-pluses) — эхо-планарная томография с 180-градусными импульсами, STRAFI (stray field imaging) — томография в поле рассеяния (сверхпроводящего магнита), FLASH (fast low-angle shot) — быстрое повторение (последовательности) с малым углом поворота.

Литература

1. И.В.Коптиог, Р.З.Сагдеев. *Успехи химии*, **71**, 672 (2002)
2. L.Pel, K.Kopinga, H.Brocken. *Magn. Reson. Imaging*, **14**, 931 (1996)
3. K.Kopinga, L.Pel. *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 3673 (1994)
4. L.Pel, K.Kopinga, G.Bertram, G.Lang. *J. Phys. D*, **28**, 675 (1995)
5. J.Kaufmann, W.Studer, J.Link, K.Schenker. *Mag. Concr. Res.*, **49**, 157 (1997)
6. S.Black, D.M.Lane, P.J McDonald, D.J.Hannant, M.Mulheron, G.Hunter, M.R.Jones. *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1175 (1995)
7. I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev, L.Yu.Khitrina, V.N.Parmon. *Appl. Magn. Reson.*, **18**, 13 (2000)
8. И.В.Коптиог, Л.Ю.Ильина, А.В.Матвеев, В.Н.Пармон, Р.З.Сагдеев. *Хим. физика*, **21**, 68 (2002)
9. R.J.Gummerson, C.Hall, W.D.Hoff, R.Hawkes, G.N.Holland, W.S.Moore. *Nature (London)*, **281**, 56 (1979)
10. T.A.Carpenter, E.S.Davies, C.Hall, L.D.Hall, W.D.Hoff, M.A.Wilson. *Mater. Struct.*, **26**, 286 (1993)
11. L.Pel, K.Hazrati, K.Kopinga, J.Marchand. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 525 (1998)
12. L.Pel, K.Kopinga, E.F.Kaasschieter. *J. Phys. D*, **33**, 1380 (2000)
13. G.Papavassiliou, F.Milia, M.Fardis, R.Rumm, E.Laganas, O.Jarh, A.Sepe, R.Blinc, M.M.Pintar. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2109 (1993)
14. P.J.McDonald, T.Pritchard, S.P.Roberts. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 439 (1996)
15. Yu.I.Aristov, G.Restuccia, M.M.Tokarev, G.Cacciola. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **69**, 345 (2000)
16. М.М.Токарев, С.Г.Козлова, С.П.Габуда, Ю.И.Аристов. *Журн. структ. химии*, **39**, 259 (1998)
17. Ю.И.Аристов, М.М.Токарев, Г.ДиМарко, Г.Каччиола, Д.Рестучча, В.Н.Пармон. *Журн. физ. химии*, **71**, 253 (1997)
18. I.V.Koptyug, L.Yu.Khitrina, Yu.I.Aristov, M.M.Tokarev, K.T.Iskakov, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1695 (2000)
19. S.I.Kabanikhin, I.V.Koptyug, K.T.Iskakov, R.Z.Sagdeev. *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, **1**, 29 (2000)
20. I.V.Koptyug, L.Yu.Khitrina, V.N.Parmon, R.Z.Sagdeev. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 531 (2001)
21. M.R.Halse. *Magn. Reson. Imaging*, **14**, 745 (1996)
22. P.J.Prado, B.J.Balcom, M.Jama. *J. Magn. Reson.*, **137**, 59 (1999)
23. P.D.M.Hughes, P.J.McDonald, E.G.Smith. *J. Magn. Reson. A*, **121**, 147 (1996)
24. J.Karger, G.Seiffert, F.Stallmach. *J. Magn. Reson. A*, **102**, 327 (1993)
25. W.Heink, J.Karger, H.Pfeifer. *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1019 (1978)
26. J.Karger, H.Pfeifer. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 235 (1994)
27. S.M.Belliveau, T.L.Henselwood, C.H.Langford. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2439 (2000)
28. R.S.Drago, D.C.Ferris, D.S.Burns. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6914 (1995)
29. P.Y.Ghi, D.J.T.Hill, A.K.Whittaker. *Biomacromolecules*, **2**, 504 (2001)
30. S.R.Smith, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **24**, 3496 (1991)
31. M.A.Rana, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **27**, 3727 (1994)
32. A.G.Webb, L.D.Hall. *Polym. Commun.*, **31**, 422 (1990)
33. S.Blackband, P.Mansfield. *J. Phys. C*, **19**, L49 (1986)
34. P.Mansfield, R.Bowtell, S.Blackband. *J. Magn. Reson.*, **99**, 507 (1992)
35. M.Ercken, P.Adriaensens, D.Vanderzande, J.Gelan. *Macromolecules*, **28**, 8541 (1995)
36. G.D.Cody, R.E.Botto. *Macromol.*, **27**, 2607 (1994)
37. G.D.Cody, R.E.Botto. *Energy Fuels*, **7**, 561 (1993)
38. L.A.Weisenberger, J.L.Koenig. *J. Polym. Sci. C*, **27**, 55 (1989)
39. L.A.Weisenberger, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **23**, 2445 (1990)
40. R.A.Grinsted, L.Clark, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **25**, 1235 (1992)
41. M.Valtier, P.Tekely, L.Kiene, D.Canet. *Macromolecules*, **28**, 4075 (1995)
42. P.Maffei, L.Kiene, D.Canet. *Macromolecules*, **25**, 7114 (1992)
43. L.A.Weisenberger, J.L.Koenig. *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1117 (1989)
44. M.Ercken, P.Adriaensens, G.Reggers, R.Carleer, D.Vanderzande, J.Gelan. *Macromolecules*, **29**, 5671 (1996)
45. M.Ilg, B.Pfleiderer, K.Albert, W.Rapp, E.Bayer. *Macromolecules*, **27**, 2778 (1994)
46. M.Knorgen, K.-F.Arndt, S.Richter, D.Kuckling, H.Schneider. *J. Mol. Struct.*, **554**, 69 (2000)
47. R.A.Grinsted, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **25**, 1229 (1992)
48. A.G.Webb, L.D.Hall. *Polym. Commun.*, **31**, 425 (1990)
49. M.Ilg, K.Albert, W.Rapp, E.Bayer. *J. Magn. Reson.*, **90**, 370 (1990)
50. M.R.Halse, H.J.Rahman, J.H.Strange. *Physica B*, **203**, 169 (1994)
51. T.M.Hyde, L.F.Gladden. *Polymer*, **39**, 811 (1998)
52. T.G.Nunes, G.Guillot, J.M.Bordado. *Polymer*, **41**, 4643 (2000)
53. A.Lauenstein, J.Tegenfeldt, W.Kuhn. *Macromolecules*, **31**, 3886 (1998)
54. K.L.Perry, P.J.McDonald, E.W.Randall, K.Zick. *Polymer*, **35**, 2744 (1994)
55. R.E.Gerald, R.J.Klinger, J.W.Rathke, G.Sandi, K.Woelk. In *Spatially Resolved Magnetic Resonance Methods, Materials, Medicine, Biology, Rheology, Geology, Ecology, Hardware*. (Eds B.Blümich, P.Blümller, R.Botto, E.Fukushima). Wiley VCH, Weinheim, 1998. P. 109
56. F.Tabak, M.Corti. *J. Chem. Phys.*, **92**, 2673 (1990)

57. I.Hopkinson, R.A.L.Jones, S.Black, D.M.Lane, P.J.McDonald. *Carbohyd. Polym.*, **34**, 39 (1997)
58. Z.Ma, P.Zhang, G.Ding, L.Li, C.Ye. *Fuel Sci. Technol. Int.*, **14**, 1391 (1996)
59. W.P.Rothwell, D.R.Holecek, J.A.Kershaw. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 241 (1984)
60. R.S.Clough, J.L.Koenig. *J. Polym. Sci. C, Polym. Lett.*, **27**, 451 (1989)
61. A.G.Webb, P.Jezzard, L.D.Hall, S.Ng. *Polym. Commun.*, **30**, 363 (1989)
62. A.G.Webb, K.Motsegood, R.B.Clarkson. *Fuel*, **72**, 1235 (1993)
63. D.C.French, S.L.Dieckman, R.E.Botto. *Energy Fuels*, **7**, 90 (1993)
64. L.A.Weisenberger, J.L.Koenig. *Macromolecules*, **23**, 2454 (1990)
65. B.Narasimhan, J.E.M.Snaar, R.W.Bowtell, S.Morgan, C.D.Melia, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **32**, 704 (1999)
66. C.A.Fyfe, A.I.Blazek. *Macromolecules*, **30**, 6230 (1997)
67. B.J.Balcom. In *Spatially Resolved Magnetic Resonance. Methods, Materials, Medicine, Biology, Rheology, Geology, Ecology, Hardware*. (Eds B.Blümich, P.Blümler, R.Botto, E.Fukushima). Wiley VCH, Weinheim, 1998. P. 75
68. P.D.Riggs, P.Kinchesh, M.Braden, M.P.Patel. *Biomaterials*, **22**, 419 (2001)
69. A.Spyros, R.Kimmich, B.H.Briese, D.Jendrossek. *Macromolecules*, **30**, 8218 (1997)
70. M.Bogdan, B.J.Balcom, T.W.Bremner, R.L.Armstrong. *J. Magn. Reson. A*, **116**, 266 (1995)
71. J.M.Listerud, S.W.Sinton, G.P.Drobny. *Anal. Chem.*, **61**, 23A (1989)
72. B.Blumich. *Concepts Magn. Reson.*, **10**, 19 (1998)
73. B.Blumich, P.Blumler, L.Gasper, A.Guthausen, V.Gobbels, S.Laukemper-Ostendorf, K.Unseld, G.Zimmer. *Macromol. Symp.*, **141**, 83 (1999)
74. P.Blumler, B.Blumich. *NMR Basic Principles Prog.*, **30**, 209 (1994)
75. P.Blumler, B.Blumich. *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 468 (1997)
76. P.Jezzard, J.J.Attard, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *Progr. NMR Spectrosc.*, **23**, 1 (1991)
77. J.B.Miller. *Prog. NMR Spectrosc.*, **33**, 273 (1998)
78. T.Nunes, E.W.Randall, A.A.Samoilenko, P.Bodart, G.Feio. *J. Phys.*, **29**, 805 (1996)
79. S.D.Beyea, B.J.Balcom, T.W.Bremner, P.J.Prado, D.P.Green, R.L.Armstrong, P.E.Grattan-Bellew. *Cement Concrete Res.*, **28**, 453 (1998)
80. P.M.Glover, P.S.Aptaker, J.R.Bowler, E.Ciampi, P.J.McDonald. *J. Magn. Reson.*, **139**, 90 (1999)
81. J.-P.Gorce, J.L.Keddie, P.J.McDonald. *MR Profiling of Drying in Alkyd Emulsions: Origins of Skin Formation*. NATO Advanced Studies Institute, St Petersburg, Russia, 2001
82. P.D.M.Hughes, P.J.McDonald, N.P.Rhodes, J.W.Rockliffe, E.G.Smith, J.Wills. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 208 (1996)
83. S.D.Beyea, B.J.Balcom, T.W.Bremner, P.J.Prado, A.R.Cross, R.L.Armstrong, P.E.Grattan-Bellew. *Solid State NMR*, **13**, 93 (1998)
84. C.Choi, B.J.Balcom, S.D.Beyea, T.W.Bremner, P.E.Grattan-Bellew, R.L.Armstrong. *J. Appl. Phys.*, **88**, 3578 (2000)
85. S.D.Beyea, B.J.Balcom, P.J.Prado, A.R.Cross, C.B.Kennedy, R.L.Armstrong, T.W.Bremner. *J. Magn. Reson.*, **135**, 156 (1998)
86. J.Tritt-Goc, N.Pislewski, S.Koscielski, F.Milia. *Cement Concrete Res.*, **30**, 931 (2000)
87. L.Pel, H.Brocken, K.Kopinga. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **39**, 1273 (1996)
88. G.Guillot, A.Trokiner, L.Darrasse, H.Saint-Jalmes. *J. Phys. D*, **22**, 1646 (1989)
89. M.P.Hollewand, L.F.Gladden. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 291 (1994)
90. I.V.Koptyug, V.B.Fenelonov, L.Yu.Khitrina, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3090 (1998)
91. I.V.Koptyug, S.I.Kabanikhin, K.T.Iskakov, V.B.Fenelonov, L.Yu.Khitrina, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 1559 (2000)
92. S.I.Kabanikhin, I.V.Koptyug, K.T.Iskakov, R.Z.Sagdeev. *J. Inv. Ill-Posed Problems*, **6**, 335 (1998)
93. I.V.Koptyug, L.Yu.Ilyina, A.V.Matveev, R.Z.Sagdeev, V.N.Parmon, S.A.Allobelli. *Catal. Today*, **69**, 385 (2001)
94. B.Manz, P.S.Chow, L.F.Gladden. *J. Magn. Reson.*, **136**, 226 (1999)
95. B.P.Hills, K.M.Wright, J.J.Wright, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 1053 (1994)
96. И.В.Коптыг, Л.Ю.Ильина, В.Б.Фенелонов, А.Ю.Деревянкин, Р.З.Сагдеев, В.Н.Пармон. *Докл. АН*, **376**, 1 (2001)
97. J.M.Salamanca, E.Ciampi, D.A.Faux, P.M.Glover, P.J.McDonald, A.F.Routh, A.C.I.A.Peters, R.Satguru, J.L.Keddie. *Langmuir*, **17**, 3202 (2001)
98. E.Ciampi, U.Goerke, J.L.Keddie, P.J.McDonald. *Langmuir*, **16**, 1057 (2000)
99. M.Wallin, P.M.Glover, A.-C.Hellgren, J.L.Keddie, P.J.McDonald. *Macromolecules*, **33**, 8443 (2000)
100. S.G.Harding, D.Wessman, S.Stenstrom, L.Kenne. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 5269 (2001)
101. J.R.Olson, S.J.Chang, P.C.Wang. *Can. J. Forest Res.*, **20**, 586 (1990)
102. R.S.Menon, A.L.Mackay, J.R.T.Hailey, M.Bloom, A.E.Burgess, J.S.Swanson. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1141 (1987)
103. Б.Н.Глазнев, И.В.Коптыг, Ю.Г.Коробейников. *Инженерно-физический журнал*, **72**, 437 (1999)
104. V.N.Glaznev, I.V.Koptyug, Yu.G.Korobeinikov. *J. Eng. Phys. Thermophys.*, **72**, 409 (1999)
105. H.Song, J.R.Litchfield. *Trans. ASAE*, **33**, 1286 (1990)
106. A.J.Kovacs, M.Nemenyi. *Magn. Reson. Imaging*, **17**, 1077 (1999)
107. J.Leisen, L.Hou, H.W.Beckham, W.W.Carr. In *Spatially Resolved Magnetic Resonance. Methods, Materials, Medicine, Biology, Rheology, Geology, Ecology, Hardware*. (Eds B.Blümich, P.Blümler, R.Botto, E.Fukushima). Wiley VCH, Weinheim, 1998. P. 265
108. E.L.Hahn. *Phys. Rev.*, **80**, 580 (1950)
109. E.O.Stejskal, J.E.Tanner. *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965)
110. C.S.Johnson. *Prog. NMR Spectrosc.*, **34**, 203 (1999)
111. K.F.Morris, C.S.Johnson. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4291 (1993)
112. D.Wu, A.Chen, C.S.Johnson. *J. Magn. Reson. A*, **115**, 260 (1995)
113. H.Barjat, G.A.Morris, S.Smart, A.Swanson, S.C.R.Williams. *J. Magn. Reson. B*, **108**, 170 (1995)
114. D.P.Hinton, C.P.Johnson. *J. Phys. Chem.*, **97**, 9064 (1993)
115. J.Körger, D.M.Ruthven. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*. Wiley, New York, 1992
116. P.T.Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991
117. M.D.Hurlimann, K.G.Helmer, L.L.Latour, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **111**, 169 (1994)
118. H.-K.Liaw, R.Kulkarni, S.Shen, A.A.Watson. *AIChE J.*, **42**, 538 (1996)
119. P.P.Mitra, P.N.Sen, L.M.Schwartz. *Phys. Rev. B*, **47**, 8565 (1993)
120. L.L.Latour, P.P.Mitra, R.L.Kleinberg, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **101**, 342 (1993)
121. L.L.Latour, R.L.Kleinberg, P.P.Mitra, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **112**, 83 (1995)
122. A.Capravian, C.F.M.Clewett, D.O.Kuethe, E.Fukushima, S.J.Glass. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 311 (2001)
123. S.Peled, C.-H.Tseng, A.A.Sodickson, R.W.Mair, R.L.Walsworth, D.G.Cory. *J. Magn. Reson.*, **140**, 320 (1999)
124. P.L.McDaniel, C.G.Coe, J.Karger, J.D.Moyer. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16263 (1996)
125. J.D.Seymour, P.T.Callaghan. *J. Magn. Reson. A*, **122**, 90 (1996)
126. X.Gong, A.Bandis, A.Tao, G.Meresi, Y.Wang, P.T.Inglefield, A.A.Jones, W.-Y.Wen. *Polymer*, **42**, 6485 (2001)
127. R.L.Kleinberg. *Magn. Reson. Imaging*, **12**, 271 (1994)
128. Э.Бакс. *Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости*. Наука, Новосибирск, 1989

129. P.Mutzenhardt, D.Canet. *J. Chem. Phys.*, **105**, 4405 (1996)
130. L.van Dam, B.Andreasson, L.Nordenskiold. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 737 (1996)
131. R.R.Ernst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **31**, 805 (1992)
132. I.Ardelean, R.Kimmich. *J. Magn. Reson.*, **143**, 101 (2000)
133. J.Zhong, Z.Chen, E.Kwok, S.Kennedy. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 33 (2001)
134. P.T.Callaghan, D.MacGowan, K.J.Packer, F.O.Zelaya. *J. Magn. Reson.*, **90**, 177 (1990)
135. B.J.Balcom, A.E.Fischer, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3300 (1993)
136. B.J.Balcom, T.J.Lees, A.R.Sharp, N.S.Kulkarni, G.S.Wagner. *Phys. Med. Biol.*, **40**, 1665 (1995)
137. A.E.Fischer, B.J.Balcom, E.J.Fordham, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *J. Phys. D*, **28**, 384 (1995)
138. N.-K.Bar, J.Karger, H.Pfeifer, H.Schafer, W.Schmitz. *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 289 (1998)
139. W.Heink, J.Karger, G.Seiffert, G.Fleischer, J.Rauchfuss. *J. Magn. Reson. A*, **114**, 101 (1995)
140. I.Furo, H.Johannesson. *J. Magn. Reson. A*, **119**, 15 (1996)
141. P.T.Callaghan, Y.Xia. *J. Magn. Reson.*, **91**, 326 (1991)
142. M.H.Blees. *J. Magn. Reson. A*, **109**, 203 (1994)
143. L.Z.Wang, A.Caprihan, E.Fukushima. *J. Magn. Reson. A*, **117**, 209 (1995)
144. P.P.Mitra, B.I.Halperin. *J. Magn. Reson. A*, **113**, 94 (1995)
145. S.J.Gibbs, C.S.Johnson. *J. Magn. Reson.*, **93**, 395 (1991)
146. G.Wider, V.Dotsch, K.Wuthrich. *J. Magn. Reson. A*, **108**, 255 (1994)
147. S.J.Gibbs, A.Carpenter, L.D.Hall. *J. Magn. Reson.*, **98**, 183 (1992)
148. W.S.Price, P.Stilbs, B.Jonsson, O.Soderman. *J. Magn. Reson.*, **150**, 49 (2001)
149. J.G.Seland, G.H.Sorland, K.Zick, B.Hafskjold. *J. Magn. Reson.*, **146**, 14 (2000)
150. R.M.Cotts, M.J.R.Hoch, T.Sun, J.T.Markert. *J. Magn. Reson.*, **83**, 252 (1989)
151. L.L.Latour, L.Li, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. B*, **101**, 72 (1993)
152. J.Mattiello, P.J.Basser, D.LeBihan. *J. Magn. Reson. A*, **108**, 131 (1994)
153. P.J.Basser, J.Mattiello, D.LeBihan. *J. Magn. Reson. B*, **103**, 247 (1994)
154. R.I.Shrager, P.J.Basser. *Magn. Reson. Med.*, **40**, 160 (1998)
155. M.D.Hurlimann, K.G.Helmer, T.M.de Swiet, P.N.Sen, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **113**, 260 (1995)
156. P.Callaghan, D.MacGowan, K.J.Packer, F.O.Zelaya. *Magn. Reson. Imaging*, **9**, 663 (1991)
157. P.T.Callaghan, S.L.Codd, J.D.Seymour. *Concepts Magn. Reson.*, **11**, 181 (1999)
158. O.Soderman, B.Jonsson. *J. Magn. Reson. A*, **117**, 94 (1995)
159. Y.Cheng, D.Cory. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7935 (1999)
160. M.H.G.Amin, S.J.Gibbs, R.J.Chorley, K.S.Richards, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *Proc. R. Soc. London A*, **453**, 489 (1997)
161. P.P.Mitra, L.L.Latour, R.L.Kleinberg, C.H.Sotak. *J. Magn. Reson. A*, **114**, 47 (1995)
162. T.-Q.Li, M.Haggkvist, L.Odberg. *Langmuir*, **13**, 3570 (1997)
163. P.T.Callaghan, J.Stepisnik. *J. Magn. Reson. A*, **117**, 118 (1995)
164. D.Xing, S.J.Gibbs, J.A.Derbyshire, E.J.Fordham, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *J. Magn. Reson. B*, **106**, 1 (1995)
165. K.Raghavan, J.C.Park, G.E.Pavlovskaya, S.J.Gibbs. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 697 (2001)
166. J.Stepisnik. *J. Magn. Reson.*, **131**, 339 (1998)
167. S.P.Rigby, L.F.Gladden. *J. Catal.*, **173**, 484 (1998)
168. M.J.D.Mallett, J.H.Strange. *Appl. Magn. Reson.*, **12**, 193 (1997)
169. P.Robyr, R.Bowtell. *J. Magn. Reson. A*, **121**, 206 (1996)
170. E.Mischler, F.Humbert, B.Diter, D.Canet. *J. Magn. Reson. B*, **106**, 32 (1995)
171. K.Woelk, R.E.Gerald II, R.J.Klinger, J.W.Rathke. *J. Magn. Reson. A*, **121**, 74 (1996)
172. Y.-Q.Song. *J. Magn. Reson.*, **143**, 397 (2000)
173. Y.-Q.Song. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 417 (2001)
174. P.D.Majors, D.M.Smith, P.J.Davis. *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 3037 (1991)
175. F.P.Duval, P.Porion, H.Van Damme. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5730 (1999)
176. A.Klemm, H.-P.Muller, R.Kimmich. *Physica A*, **266**, 242 (1999)
177. N.P.Bidault, B.E.Hammer, A.Hubel. *Bio technol. Prog.*, **17**, 530 (2001)
178. M.Hagedorn, E.W.Hsu, U.Pilatus, D.E.Wildt, W.F.Rall, S.J.Blackband. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **93**, 7454 (1996)
179. H.Van As, D.van Dusschoten. *Geoderma*, **80**, 389 (1997)
180. T.Asakura, M.Demura, H.Ogawa, K.Matsushita, M.Imanari. *Macromolecules*, **24**, 620 (1991)
181. Z.Pearl, M.Magaritz, P.Bendel. *J. Magn. Reson.*, **95**, 597 (1991)
182. U.Tallarek, D.van Dusschoten, H.Van As, E.Bayer, G.Guiochon. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3486 (1998)
183. M.P.Hollewand, L.F.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 309 (1995)
184. F.Junker, W.S.Veeman. *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 39 (1999)
185. A.Noda, K.Hayamizu, M.Watanabe. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603 (2001)
186. S.Vasenkov, P.Galvosas, O.Geier, N.Nestle, F.Stallmach, J.Karger. *J. Magn. Reson.*, **149**, 228 (2001)
187. J.J.Tessier, K.J.Packer, J.-F.Thovert, P.M.Adler. *AICHE J.*, **43**, 1653 (1997)
188. C.F.Jenner, Y.Xia, C.D.Eccles, P.T.Callaghan. *Nature (London)*, **336**, 399 (1988)
189. J.H.Gillard, N.G.Papadakis, K.Martin, C.J.S.Price, E.A.Warburton, N.M.Antoun, C.L.-H.Huang, T.A.Carpenter, J.D.Pickard. *Br. J. Radiol.*, **74**, 642 (2001)
190. M.L.Johns, K.Hollingsworth, G.M.Davies, L.F.Gladden. *Robust Characterisation of Flowing Emulsions Using Regularisation and Velocity-Compensating Pulsed Field Gradient (PFG). Techniques*, NATO Advanced Studies Institute, St Petersburg, Russia, 2001
191. M.L.Johns, L.F.Gladden. *J. Magn. Reson.*, **154**, 142 (2002)
192. P.T.Callaghan, A.Coy, D.MacGowan, K.J.Packer, F.O.Zelaya. *Nature (London)*, **351**, 467 (1991)
193. P.W.Kuchel, A.Coy, P.Stilbs. *Magn. Reson. Med.*, **37**, 637 (1997)
194. J.E.M.Snaar, B.P.Hills. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 983 (1997)
195. D.van Dusschoten, C.T.W.Moonen, P.A.de Jager, H.Van As. *Magn. Reson. Med.*, **36**, 907 (1996)
196. D.van Dusschoten, P.A.de Jager, H.Van As. *J. Magn. Reson. A*, **116**, 22 (1995)
197. M.Pfeffer, O.Lutz. *J. Magn. Reson. A*, **113**, 108 (1995)
198. I.E.Dimitrov, S.R.Charagundla, R.Rizi, R.Reddy, J.S.Leigh. *Magn. Reson. Imaging*, **17**, 267 (1999)
199. D.M.Schmidt, J.S.George, S.I.Penttila, A.Caprihan, E.Fukushima. *J. Magn. Reson.*, **129**, 184 (1997)
200. D.M.Gregory, R.E.Gerald II, R.E.Botto. *J. Magn. Reson.*, **131**, 327 (1998)
201. M.J.Lizak, M.S.Conradi, C.G.Fry. *J. Magn. Reson.*, **95**, 548 (1991)
202. R.W.Mair, D.G.Cory, S.Peled, C.-H.Tseng, S.Patz, R.L.Walsworth. *J. Magn. Reson.*, **135**, 478 (1998)
203. H.B.Schwarz, H.Ernst, S.Ernst, J.Karger, T.Roser, R.Q.Snurr, J.Weitkamp. *Appl. Catal. A*, **130**, 227 (1995)
204. J.Karger, W.Heink. *J. Magn. Reson.*, **51**, 1 (1983)
205. G.H.Sorland, D.Aksnes, L.Gjerdaker. *J. Magn. Reson.*, **137**, 397 (1999)
206. S.Vasenkov, W.Bohlmann, P.Galvosas, O.Geier, H.Liu, J.Karger. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5922 (2001)
207. J.-L.Bonardet, T.Domeniconi, P.N'Gokoli-Kekele, M.-A.Springuel-Huet, J.Fraissard. *Langmuir*, **15**, 5836 (1999)
208. U.Hong, J.Karger, H.Pfeifer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4812 (1991)
209. U.Hong, J.Karger, B.Hunger, N.N.Feoktistova, S.P.Zhdanov. *J. Catal.*, **137**, 243 (1992)
210. R.Q.Snurr, A.Hagen, H.Ernst, H.B.Schwarz, S.Ernst, J.Weitkamp, J.Karger. *J. Catal.*, **163**, 130 (1996)
211. V.Gupta, S.S.Nivarthi, A.V.McCormick, H.T.Davis. *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 596 (1995)

212. V.Kukla, J.Kornatowski, D.Demuth, I.Girnus, H.Pfeifer, L.V.C.Rees, S.Schunk, K.K.Unger, J.Karger. *Science*, **272**, 702 (1996)
213. T.Meersmann, J.W.Logan, R.Simonutti, S.Caldarelli, A.Comotti, P.Sozzani, L.G.Kaiser, A.Pines. *J. Phys. Chem. A*, **104**, 11665 (2000)
214. F.Humbert, M.Valtier, D.Canet. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 1 (1999)
215. D.Barsky, B.Putz, K.Schulten, J.Schoeniger, E.W.Hsu, S.Blackband. *Chem. Phys. Lett.*, **200**, 88 (1992)
216. J.Stepisnik, A.Duh, A.Mohoric, I.Sersa. *J. Magn. Reson.*, **137**, 154 (1999)
217. L.G.Kaiser, J.W.Logan, T.Meersmann, A.Pines. *J. Magn. Reson.*, **149**, 144 (2001)
218. Y.-Q.Song, B.M.Goodson, B.Sheridan, T.M.de Swiet, A.Pines. *J. Chem. Phys.*, **108**, 6233 (1998)
219. B.Saam, N.Drukker, W.Happer. *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 481 (1996)
220. B.Putz, D.Barsky, K.Schulten. *J. Magn. Reson.*, **97**, 27 (1992)
221. E.Fukushima. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **31**, 95 (1999)
222. J.M.Pope, S.Yao. *Concepts Magn. Reson.*, **5**, 281 (1993)
223. A.Capihan, E.Fukushima. *Phys. Rep.*, **198**, 195 (1990)
224. M.Paley, R.Hose, I.Marzouqa, J.Fenner, I.Wilkinson, Y.Noguchi, P.Griffiths. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 473 (2000)
225. *Chem. Eng. Sci.* (Special Issue on Process Tomography), **52**, 13 (1997)
226. K.W.Moser, L.G.Raguin, A.Harris, H.D.Morris, J.Georgiadis, M.Shannon, M.Philpott. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 199 (2000)
227. Y.Xia, P.T.Callaghan. *Magn. Reson. Med.*, **23**, 138 (1992)
228. D.N.Firmin, G.L.Nayler, P.J.Kilner, D.B.Longmore. *Magn. Reson. Med.*, **14**, 230 (1990)
229. J.Ding, R.W.Lyczkowski, W.T.Sha, S.A.Altobelli, E.Fukushima. *Powder Technol.*, **77**, 301 (1993)
230. C.K.Agemura, R.J.Kauten, K.L.McCarthy. *J. Food Eng.*, **25**, 55 (1995)
231. C.A.Heath, G.Belfort, B.E.Hammer, S.D.Mirer, J.M.Pimbley. *AIChE J.*, **36**, 547 (1990)
232. Y.Xia, P.T.Callaghan, K.R.Jeffrey. *AIChE J.*, **38**, 1408 (1992)
233. K.W.Moser, J.G.Georgiadis, R.O.Buckius. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 1115 (2000)
234. R.Botnar, G.Rappitsch, M.B.Scheidegger, D.Liepsch, K.Perktold, P.Boesiger. *J. Biomech.*, **33**, 137 (2000)
235. B.R.Locke, M.Acton, S.J.Gibbs. *Langmuir*, **17**, 6771 (2001)
236. A.Franck, L.-D.Jou, R.van Tyen, D.Salonier. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 1097 (2000)
237. A.L.Corbett, R.J.Philips, R.J.Kauten, K.L.McCarthy. *J. Rheol.*, **39**, 907 (1995)
238. P.T.Callaghan, B.Manz. *J. Magn. Reson. A*, **106**, 260 (1994)
239. S.J.Weston, N.B.Wood, G.Tabor, A.D.Gosman, D.N.Firmin. *J. Magn. Reson. Imaging*, **8**, 1158 (1998)
240. M.B.Robertson, U.Kohler, P.R.Hoskins, I.Marshall. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 685 (2001)
241. M.J.Graves. *Br. J. Radiol.*, **70**, 6 (1997)
242. J.R.Singer. *Science*, **130**, 1652 (1959)
243. J.R.Singer, L.E.Crooks. *Science*, **221**, 654 (1983)
244. H.M.Gach, I.J.Lowe. *Magn. Reson. Med.*, **40**, 559 (1998)
245. H.G.Bogren, R.H.Mohiaddin, P.J.Kilner, L.J.Jimenez-Borreguero, G.Z.Yang, D.N.Firmin. *J. Magn. Reson. Imaging*, **7**, 784 (1997)
246. K.S.Nayak, J.M.Pauly, A.B.Kerr, B.S.Hu, D.G.Nishimura. *Magn. Reson. Med.*, **43**, 251 (2000)
247. D.N.Firmin, G.L.Nayler, R.H.Klipstein, S.R.Underwood, R.S.Rees, D.B.Longmore. *J. Comput. Assist. Tomogr.*, **11**, 751 (1987)
248. M.F.Walker, S.P.Souza, C.P.Dumoulin. *J. Comput. Assist. Tomogr.*, **12**, 304 (1988)
249. K.Ogawa, M.Tobo, N.Iriguchi, S.Hirai, K.Okazaki. *Magn. Reson. Imaging*, **18**, 209 (2000)
250. M.Tyszka, R.C.Hawkes, L.D.Hall. *J. Magn. Reson.*, **97**, 391 (1992)
251. K.Kose. *J. Magn. Reson.*, **98**, 599 (1992)
252. U.Gorke, R.Kimmich, J.Weis. *J. Magn. Reson. B*, **111**, 236 (1996)
253. M.Nakagawa, S.A.Altobelli, A.Capihan, E.Fukushima, E.-K.Jeong. *Exp. Fluids*, **16**, 54 (1993)
254. K.Yamane, M.Nakagawa, S.A.Altobelli, T.Tanaka, Y.Tsuji. *Exp. Fluids*, **10**, 1419 (1993)
255. J.Stepisnik. *Prog. NMR Spectrosc.*, **17**, 187 (1985)
256. A.Capihan, S.A.Altobelli, E.Benitez-Read. *J. Magn. Reson.*, **90**, 71 (1990)
257. N.J.Pelc, R.J.Herfkens, A.Shimakawa, D.R.Enzmann. *Magn. Reson. Q*, **7**, 229 (1991)
258. P.Moran. *Magn. Reson. Imaging*, **1**, 197 (1982)
259. A.Capihan, M.V.Icenogle. *Magn. Reson. Med.*, **29**, 512 (1993)
260. D.F.Arola, G.Barrall, R.L.Powell, M.J.McCarthy. *J. Magn. Reson. A*, **123**, 26 (1997)
261. D.Bourgeois, M.Decorps. *J. Magn. Reson.*, **94**, 20 (1991)
262. A.Jerschow. *J. Magn. Reson.*, **145**, 125 (2000)
263. H.M.Gach, I.J.Lowe. *Magn. Reson. Med.*, **41**, 1258 (1999)
264. J.C.Gatenby, J.C.Gore. *J. Magn. Reson. A*, **121**, 193 (1996)
265. A.Capihan, J.D.Seymour. *J. Magn. Reson.*, **144**, 96 (2000)
266. M.V.Icenogle, A.Capihan, E.Fukushima. *J. Magn. Reson.*, **100**, 376 (1992)
267. L.Wigstrom, T.Ebbers, A.Fyrenius, M.Karlsson, J.Engvall, B.Wranne, A.F.Bolger. *Magn. Reson. Med.*, **41**, 793 (1999)
268. C.L.Dumoulin, H.R.Hart. *Radiology*, **161**, 717 (1986)
269. H.Bosmans, G.Wilms, S.Dymarkowski, G.Marchal. *Eur. J. Radiol.*, **38**, 2 (2001)
270. T.W.J.Scheenen, D.van Dusschoten, P.A.de Jager, H.Van As. *J. Magn. Reson.*, **142**, 207 (2000)
271. R.A.Damion, K.J.Packer, K.S.Sorbie, S.R.McDougall. *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 5981 (2000)
272. S.-I.Han, O.Marseille, C.Gehlen, B.Blumich. *J. Magn. Reson.*, **152**, 87 (2001)
273. P.T.Callaghan, W.Kockenberger, J.M.Pope. *J. Magn. Reson. B*, **104**, 183 (1994)
274. T.W.Redpath, D.G.Norris, R.A.Jones, J.M.S.Hutchison. *Phys. Med. Biol.*, **29**, 891 (1984)
275. D.O.Kuethe, J.-H.Gao. *Phys. Rev. E*, **51**, 3252 (1995)
276. K.Kose. *J. Magn. Reson.*, **96**, 596 (1992)
277. J.C.Gatenby, J.C.Gore. *J. Magn. Reson. A*, **110**, 26 (1994)
278. J.C.Gatenby, J.C.Gore. *J. Magn. Reson. B*, **104**, 119 (1994)
279. J.D.Seymour, A.Capihan, S.A.Altobelli, E.Fukushima. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 266 (2000)
280. S.-I.Han, B.Blumich. *Appl. Magn. Reson.*, **18**, 101 (2000)
281. S.-I.Han, S.Stapf, B.Blumich. *J. Magn. Reson.*, **146**, 169 (2000)
282. S.A.Riley, M.P.Augustine. *J. Magn. Reson.*, **144**, 288 (2000)
283. S.Stapf, R.A.Damion, K.J.Packer. *J. Magn. Reson.*, **137**, 316 (1999)
284. B.Blumich, P.T.Callaghan, R.A.Damion, S.Han, A.A.Khrapitchev, K.J.Packer, S.Stapf. *J. Magn. Reson.*, **152**, 162 (2001)
285. A.Haase, M.Brandl, E.Kuchenbrod, A.Link. *J. Magn. Reson. A*, **105**, 230 (1993)
286. S.-I.Han, P.T.Callaghan. *J. Magn. Reson.*, **148**, 349 (2001)
287. S.Laukemper-Ostendorf, H.D.Lemke, P.Blumler, B.Blumich. *J. Membr. Sci.*, **138**, 287 (1998)
288. B.Newling, S.J.Gibbs, L.D.Hall, D.E.Haycock, W.J.Frith, S.Ablett. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2059 (1997)
289. A.K.Heibel, T.W.J.Scheenen, J.J.Heiszwolf, H.Van As, F.Kapteijn, J.A.Moulijn. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 5935 (2001)
290. C.Heine, K.Kupferschlager, S.Stapf, B.Blumich. *J. Magn. Reson.*, **154**, 311 (2002)
291. T.W.J.Scheenen, F.J.Vergeldt, C.W.Windt, P.A.de Jager, H.Van As. *J. Magn. Reson.*, **151**, 94 (2001)
292. C.-M.Tsai, E.W.Olcott, D.G.Nishimura. *Magn. Reson. Med.*, **42**, 682 (1999)
293. J.A.Polzin, M.T.Alley, F.R.Korosec, T.M.Grist, Y.Wang, C.A.Mistretta. *J. Magn. Reson. Imaging*, **5**, 129 (1995)
294. N.M.Loening, J.Keeler. *J. Magn. Reson.*, **139**, 334 (1999)
295. S.J.Gibbs, T.A.Carpenter, L.D.Hall. *J. Magn. Reson. A*, **105**, 209 (1993)
296. B.Manz, J.D.Seymour, P.T.Callaghan. *J. Magn. Reson.*, **125**, 153 (1997)

297. S.-I.Han, S.Stapf, B.Blumich. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 144501 (2001)
298. B.Manz, P.Stilbs, B.Jonsson, O.Soderman, P.T.Callaghan. *J. Phys. Chem.*, **99**, 11297 (1995)
299. K.Y.Chung, G.Belfort, W.A.Edelstein, X.Li. *AICHE J.*, **39**, 1592 (1993)
300. K.Kose. *J. Magn. Reson.*, **92**, 631 (1991)
301. D.P.Madio, H.M.Gach, I.J.Lowe. *Magn. Reson. Med.*, **39**, 574 (1998)
302. D.O.Kuethe. *Phys. Rev. A*, **40**, 4542 (1989)
303. A.D.Hanlon, S.J.Gibbs, L.D.Hall, D.E.Haycock, W.J.Frith, S.Abbett. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 953 (1998)
304. J.A.Hopkins, R.E.Santini, J.B.Grutzner. *J. Magn. Reson. A*, **117**, 150 (1995)
305. S.Yao, A.G.Fane, J.M.Pope. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 235 (1997)
306. D.F.Arola, G.A.Barrall, R.L.Powell, K.L.McCarthy, M.J.McCarthy. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2049 (1997)
307. Y.Uludag, M.J.McCarthy, G.A.Barrall, R.L.Powell. *Macromolecules*, **34**, 5520 (2001)
308. M.M.Britton, P.T.Callaghan, M.L.Kilfoil, R.W.Mair, K.M.Owens. *Appl. Magn. Reson.*, **15**, 287 (1998)
309. P.T.Callaghan, U.Fischer. *Bruker Rep.*, **149**, 34 (2001)
310. L.Jossic, A.Briguet, A.Magnin. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 409 (2002)
311. S.A.Altobelli, E.Fukushima, L.A.Mondy. *J. Rheol.*, **41**, 1105 (1997)
312. T.L.Chenevert, A.R.Skvorodna, M.O'Donnell, S.Y.Emelianov. *Magn. Reson. Med.*, **39**, 482 (1998)
313. J.Braun, G.Buntkowsky, J.Bernarding, T.Tolxdorff, I.Sack. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 703 (2001)
314. R.Muthupillai, D.J.Lomas, P.J.Rossman, J.F.Greenleaf, A.Manduca, R.L.Ehman. *Science*, **269**, 1854 (1995)
315. R.Muthupillai, P.J.Rossman, D.J.Lomas, J.F.Greenleaf, S.J.Reiderer, R.L.Ehman. *Magn. Reson. Med.*, **36**, 266 (1996)
316. C.J.Lewa, J.D.de Certaines. *J. Magn. Reson. Imaging*, **5**, 242 (1995)
317. J.Bishop, G.Poole, M.Leitch, D.B.Plewes. *J. Magn. Reson. Imaging*, **8**, 1257 (1998)
318. J.D.Seymour, P.T.Callaghan. *AICHE J.*, **43**, 2096 (1997)
319. R.Kulkarni, A.T.Watson, J.-E.Nordtvedt. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 707 (1998)
320. M.D.Mantle, A.J.Sederman, L.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 523 (2001)
321. A.J.Sederman, M.L.Johns, A.S.Bramley, P.Alexander, L.F.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 2239 (1997)
322. S.Chen, F.Qin, A.T.Watson. *AICHE J.*, **40**, 1238 (1994)
323. S.Chen, F.Qin, K.-H.Kim, A.T.Watson. *AICHE J.*, **39**, 925 (1993)
324. E.J.Fordham, L.D.Hall, T.S.Ramakrishnan, M.R.Sharpe, C.Hall. *AICHE J.*, **39**, 1431 (1993)
325. R.A.Waggoner, E.Fukushima. *Magn. Reson. Imaging*, **14**, 1085 (1996)
326. D.N.Guilfoyle, P.Mansfield, K.J.Packer. *J. Magn. Reson.*, **97**, 342 (1992)
327. J.E.M.Snaar, H.Van As. *J. Magn. Reson.*, **87**, 132 (1990)
328. A.Feinauer, S.A.Altobelli, E.Fukushima. *Magn. Reson. Imaging*, **15**, 479 (1997)
329. P.Mansfield, B.Issa. *J. Magn. Reson. A*, **122**, 137 (1996)
330. M.R.Merrill. *AICHE J.*, **40**, 1262 (1994)
331. H.Van As, W.Palstra, U.Tallarek, D.Van Dusschoten. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 569 (1998)
332. T.J.Schaafsma, H.Van As, W.D.Palstra, J.E.M.Snaar, P.A.de Jager. *Magn. Reson. Imaging*, **10**, 827 (1992)
333. K.J.Packer, J.J.Tessier. *Mol. Phys.*, **87**, 267 (1996)
334. K.J.Packer, S.Stapf, J.J.Tessier, R.A.Damion. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 463 (1998)
335. D.Candela, A.Ding, X.Yang. *Physica B*, **279**, 120 (2000)
336. J.Stepisnik, P.T.Callaghan. *Physica B*, **292**, 296 (2000)
337. N.C.Irwin, S.A.Altobelli, R.A.Greenkorn. *Magn. Reson. Imaging*, **17**, 909 (1999)
338. S.Oswald, W.Kinzelbach, A.Greiner, G.Brix. *Geoderma*, **80**, 417 (1997)
339. Y.E.Kutsovsky, V.Alvarado, H.T.Davis, L.E.Scriven, B.E.Hammer. *Magn. Reson. Imaging*, **14**, 833 (1996)
340. M.Ilg, J.Maier-Rosenkranz, W.Muller, K.Albert, E.Bayer, D.Hopfel. *J. Magn. Reson.*, **96**, 335 (1992)
341. U.Tallarek, T.W.J.Scheenen, H.Van As. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8591 (2001)
342. U.Tallarek, D.van Dusschoten, H.Van As, G.Guiochon, E.Bayer. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 699 (1998)
343. P.Mansfield, M.Bencsik. *Magn. Reson. Imaging*, **16**, 451 (1998)
344. G.Guillot, G.Kassab, J.P.Hulin, P.Rigord. *J. Phys. D*, **24**, 763 (1991)
345. U.Tallarek, D.van Dusschoten, H.Van As, G.Guiochon, E.Bayer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1882 (1998)
346. U.Tallarek, F.J.Vergeldt, H.Van As. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7654 (1999)
347. S.Stapf, K.J.Packer. *Appl. Magn. Reson.*, **15**, 303 (1998)
348. E.J.Fordham, M.A.Horsfield, L.D.Hall, G.C.Maitland. *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 253 (1993)
349. E.J.Fordham, T.P.L.Roberts, T.A.Carpenter, L.D.Hall, C.Hall. *AICHE J.*, **37**, 1900 (1991)
350. E.J.Fordham, A.Sezginer, L.D.Hall. *J. Magn. Reson. A*, **113**, 139 (1995)
351. M.A.Horsfield, E.J.Fordham, C.Hall, L.D.Hall. *J. Magn. Reson.*, **81**, 593 (1989)
352. J.J.Dechter, R.A.Komoroski, S.Ramaprasad. *J. Magn. Reson.*, **93**, 142 (1991)
353. P.D.Majors, J.L.Smith, F.S.Kovarik, E.Fukushima. *J. Magn. Reson.*, **89**, 470 (1990)
354. S.S.Mandava, A.T.Watson, C.M.Edwards. *AICHE J.*, **36**, 1680 (1990)
355. J.-D.Chen, M.M.Dias, S.Patz, L.M.Schwartz. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 1489 (1988)
356. A.T.Watson, R.Kulkarni, J.-E.Nordtvedt, A.Sylte, H.Urkedal. *Meas. Sci. Technol.*, **9**, 898 (1998)
357. J.J.Tessier, K.J.Packer. *Phys. Fluids*, **10**, 75 (1998)
358. C.A.Baldwin, L.F.Gladden. *AICHE J.*, **42**, 1341 (1996)
359. M.L.Johns, L.F.Gladden. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 261 (1999)
360. A.J.Sederman, L.F.Gladden. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2615 (2001)
361. E.Bayer, W.Muller, M.Ilg, K.Albert. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **28**, 1029 (1989)
362. L.D.Hall, R.Vasanthan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 499 (1985)
363. M.Nakagawa, S.A.Altobelli, A.Caprihan, E.Fukushima. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4423 (1997)
364. G.Metcalf, M.Shattuck. *Physica A*, **233**, 709 (1996)
365. A.Caprihan, E.Fukushima, A.D.Rosato, M.Kos. *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 4217 (1997)
366. E.E.Ehrichs, H.M.Jaeger, G.S.Karczmar, J.B.Knight, V.Yu.Kuperman, S.R.Nagel. *Science*, **267**, 1632 (1995)
367. I.V.Koptyug, S.A.Altobelli, E.Fukushima, A.V.Matveev, R.Z.Sagdeev. *J. Magn. Reson.*, **147**, 36 (2000)
368. E.Brunner, M.Haake, L.Kaiser, A.Pines, J.A.Reimer. *J. Magn. Reson.*, **138**, 155 (1999)
369. W.Happer, E.Miron, S.Schaefer, D.Schreiber, W.A.van Wijngaarden, X.Zeng. *Phys. Rev. A*, **29**, 3092 (1984)
370. Y.-Q.Song, H.C.Gaede, T.Pietrass, G.A.Barrall, G.C.Chingas, G.C.Ayers, A.Pines. *J. Magn. Reson. A*, **115**, 127 (1995)
371. M.S.Albert, G.D.Cates, B.Driehuys, W.Happer, B.Saam, C.S.Springer, A.Wishnia. *Nature (London)*, **370**, 199 (1994)
372. M.S.Albert, D.Balamore. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **402**, 441 (1998)
373. M.Bencsik, C.Ramanathan. *Magn. Reson. Imaging*, **19**, 379 (2001)

THE USE OF NMR TOMOGRAPHY FOR THE STUDY OF THE TRANSPORT OF SUBSTANCES

I.V.Koptyug, R.Z.Sagdeev

*International Tomography Centre, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3A, Ul. Institutskaya, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax + 7 (383)233–1399*

Modern physicochemical applications of NMR tomography to the study of transport processes of substances are described. The mass transfer involved in the sorption of gases, liquids and solutes, polymer swelling, and drying of various materials is considered. Various methods of investigation of the isotropic, anisotropic, and limited diffusion in porous media are discussed. The approaches to the investigation of liquid flows, filtration, and the flow of granulated materials and gases are presented.

Bibliography — 373 references.

Received 20th June 2002