

На правах рукописи



Лоскутов Валентин Валентинович

**САМОДИФфуЗИЯ МОЛЕКУЛ ЖИДКОСТИ
В ПРОНИЦАЕМЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2011

Работа выполнена на кафедре физики и методики обучения физике
Марийского государственного университета

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор,
Севрюгин Вячеслав Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Маленков Георгий Георгиевич
ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

доктор физико-математических наук,
профессор Волков Виталий Иванович,
ИПФХ РАН.

Ведущая организация: Казанский (Приволжский)
Федеральный Университет

Защита диссертации состоится 7 апреля 2011 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 в конференц-зале Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы ИОНХ РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

Автореферат разослан 27 февраля 2011 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
кандидат химических наук:



Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Системы, которые обычно представляются под обобщающим определением пористые среды, широко представлены как природными неорганическими и органическими системами (глины, пески, минералы, нефтесодержащие породы, водоносные пласты, биологические ткани и костные образования), так и системами искусственного происхождения (пористые сорбенты, катализаторы, фильтры, мембраны, строительные материалы, керамика, композиты и т.д.). Их изучение, так же как исследование иных систем со стерическими ограничениями, таких, как частично-кристаллические высокомолекулярные соединения, весьма актуально и вызывает в последнее время значительный интерес исследователей.

Несмотря на долгую историю изучения физико-химических и транспортных свойств пористых систем, их исследование интенсивно продолжается как в рамках поисков фундаментальных закономерностей, так и в прикладных аспектах, включая геофизику, гидрологию, промышленный инжиниринг и направления создания и исследования композитных материалов. Существует ряд методик, с помощью которых удастся проводить исследования подобных объектов. При этом весьма ценная информация может быть получена посредством исследования самодиффузии.

Исследования самодиффузии в насыщенных пористых средах и других неоднородных системах содействуют, прежде всего, более глубокому пониманию таких фундаментальных вопросов, как структура порового пространства, его геометрические и транспортные характеристики, взаимодействие жидкости с поверхностью твердой фазы. С другой стороны, такие исследования необходимы для решения практических задач, как, например, миграция нефти, газа и воды в природных резервуарах, создание и производство новых видов сорбентов и катализаторов с заранее заданными свойствами и т.п.

К решению вышеперечисленных задач в последние годы все чаще привлекается метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Нельзя не отметить весьма значительные успехи в исследовании как однородных, так и гетерогенных систем, в частности, методом ЯМР-диффузометрии (см. работы Воесснера, Стейскала и Таннера, Маклакова, Скирды и Фаткуллина, Вартапетяна, Волкова). Однако целый ряд проблем описания пористых систем остается открытым. Так, например, остается нерешенным вопрос о поведении коэффициентов самодиффузии (КСД) при варьировании времени диффузии, а также теоретическая интерпретация величины КСД в пределе больших времен экспозиции, то есть диффузионной проницаемости пористых сред.

Цель работы состояла в построении и решении модели самодиффузии молекул жидкости в гетерогенных системах, в частности, в пористых средах, а именно, в определении зависимости коэффициента самодиффузии жидкости от времени диффузии и геометрии среды во всем интервале наблюдаемых времени диффузии, и экспериментальной проверке полученного решения в модельном эксперименте.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие конкретные задачи:

- сформулирована модель самодиффузии молекул жидкости в гетеро-

генной системе и найдено аналитическое выражение для КСД в пористой среде в зависимости от геометрии пористой среды;

- проведен эксперимент по измерению зависимости КСД от времени диффузии различных жидкостей в модельных пористых средах;

- проведен анализ результатов диффузионных экспериментов для широкого ряда пористых систем.

В качестве объектов исследования выбраны модельные (система случайно упакованных стеклянных шариков) пористые среды, полностью заполненные диффузантом. В качестве диффузанта использовались жидкости из ряда предельных углеводородов. При исследовании самодиффузии измерялись диффузионные затухания стимулированного спинового эхо в зависимости от квадрата амплитуды импульса градиента поля. КСД определялся из начального наклона диффузионного затухания.

Научная новизна работы.

1. Получено аналитическое решение для временной зависимости КСД $D(t)$ для всего интервала диффузионных времен t .

2. Показана методика представления зависимости КСД от времени диффузии в виде экспоненциальной зависимости от величины \sqrt{t} и определения характеристики проницаемости среды $D_\infty = D(t \rightarrow \infty)$. Основное преимущество предлагаемой методики заключается в том, что она позволяет определять параметры временной зависимости КСД жидкости в пористой среде без необходимости ее измерения с выходом на большие времена диффузии.

3. Показана возможность количественной интерпретации результата диффузионного эксперимента, в частности, определение среднего размера поры, и предложено аналитическое выражение, позволяющие определять геометрические характеристики пористой среды из значения КСД в пределе больших диффузионных времен $t \rightarrow \infty$.

4. Исходя из полученного решения, продемонстрирована возможность перехода к известному решению в пределе коротких времен диффузии, как к частному случаю разложения по степеням диффузионных перемещений.

5. Проведено систематическое исследование процессов самодиффузии различных жидкостей в модельной пористой системе, сформированных случайно упакованными стеклянными шариками известного диаметра, то есть, в пористых средах с известной структурой и геометрическими параметрами порового пространства. Установлено, что полученные зависимости КСД от времени для всего ряда исследуемых жидкостей и пористых сред могут быть описаны предложенной аналитической зависимостью.

6. Проведен анализ зависимости показателя экспоненты от основных параметров исследуемых систем: КСД диффузанта и характеристик пористой среды. Показано, что зависимость приведенного КСД жидкости $(D(t) - D_\infty) / (D_0 - D_\infty)$ от времени диффузии определяется как экспоненциальная функция отношения диффузионного смещения $\sqrt{D_0 t}$ (где D_0 - КСД объемной жидкости) частицы, диффундирующей в среде со стерическими ограничениями, к размерам стерических ограничений.

7. В рамках предложенной методики показана возможность определения геометрических характеристик пористых сред с бимодальным распределением размеров пор.

8. Проведено исследование формы диффузионных затуханий при определении КСД жидкости, заключенной в пористую среду. Экспериментально показано, что некорректный учет вклада в диффузионное затухание постоянного градиента магнитного поля приводит к неоднозначному определению значения КСД. Показана возможность определения величины вклада постоянного градиента магнитного поля в диффузионное затухание и устранения искажения диффузионного затухания.

Практическая и научная значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов для анализа процессов самодиффузии жидкости в пористых средах. Результаты работы представляют самостоятельный научный, а также практический интерес, и могут быть использованы при анализе водо- и нефтесодержащих пластов, в создании новых видов адсорбентов и катализаторов, решении экологических проблем.

Автор выносит на защиту:

- общее выражение для зависимости КСД жидкости в пористой среде от времени диффузии, включающее в себя экспоненциальную зависимость от величины диффузионного смещения и длины свободной диффузии, то есть расстояния, проходимого молекулой между двумя последовательными контактами со стericкими ограничениями и аналитическое выражение, определяющее зависимость величины D_{∞} от отношения площади поверхности поры к ее объему S/V .

- методику интерпретации временной зависимости КСД молекул жидкости в пористой среде;

- данные диффузионных экспериментов, выполненных методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля;

- методику учета вклада постоянного градиента в диффузионное затухание и однозначного определения значения КСД.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах:

VI-XIV конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола – Казань – Москва – Уфа, 1999-2007), II-IV Международном симпозиуме «Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter, (Санкт-Петербург, 2005-2007), VIII международной конференции «Magnetic resonance in porous media» (Болонья, Италия, 2006), XVI международной конференции «Chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007)» (Суздаль, 2007), международном симпозиуме «Magnetic Resonance In Condensed Matter» (Кишинев, 2007), IV международной конференции «Physics of liquid matter: Modern problem» (Киев, Украина, 2008).

Публикации. Содержание работы опубликовано в 26 печатных работах, включающих в себя 6 журнальных статей, из них 5 в научных журналах, рекомендованных ВАК, 9 статей в сборниках, 11 тезисов в трудах научных конференций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и за-

ключения, представленного в виде выводов, изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 3 таблицы. Список используемой литературы содержит 107 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы и определена цель диссертационного исследования. В аннотированном изложении глав приведены научная новизна и практическая значимость работы, кратко изложено содержание работы.

Первая глава посвящена обзору исследования пористых систем. В первую очередь дан обзор существующих представлений о структуре пористых сред и их основных характеристик, таких как пористость, проницаемость, извилистость. Рассмотрены основные закономерности процессов самодиффузии жидкости в объемной фазе и в гетерогенных системах. Дается краткое описание применения метода ЯМР для исследования динамики молекул в гетерогенных системах. Кроме того, рассматриваются вопросы, связанные с интерпретацией экспериментальных результатов, соответствующих различным диффузионным режимам: режимам коротких и длинных времен.

Во второй главе описаны объекты и методы экспериментального исследования. Глава содержит изложение основ ЯМР диффузометрии и его классических подходов к исследованию пористых материалов. Приведено описание исследуемых систем, их характеристики и методика приготовления образцов. Описывается используемая аппаратура и методика проведения эксперимента. Основные характеристики использованных диффузантов и пористых сред приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Основные характеристики используемых жидкостей
(значения плотности приведены при температуре 20°C,
значения коэффициентов самодиффузии при 22°C)

Жидкость	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	T _{кип} , °C	КСД, 10 ⁻⁹ м ² /с
Вода	H ₂ O	18	1,0	100	2,3
Бензол	C ₆ H ₆	78	0,877	80	2,3
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	84	0,774	81	1,3
Декан	C ₁₀ H ₂₂	142	0,727	174	1,2
Ацетонитрил	CH ₃ CN	41	0,783	82	4,3
Дибромметан	CH ₂ Br ₂	173	2,597	97	0,7
Гексан	C ₆ H ₁₄	86	6,655	69	3,4
Октан	C ₈ H ₁₈	114	0,703	126	2,5

Все пористые материалы перед исследованиями были очищены от поверхностных парамагнитных примесей путем выдерживания их в кислотной среде. Жидкости в избытке вводились непосредственно в ампулу образца пористой системы и, после естественной пропитки системы, доводились до кипения с целью удаления из порового пространства пустот и его полного за-

полнения жидкостью. После этого избыток жидкости удалялся, а ампула образца герметизировалась.

Исследования процессов самодиффузии в пористых средах проводились на ЯМР-диффузомере с рабочей частотой на протонах 64 МГц и с максимальной величиной импульса градиента магнитного поля 30 Тл · м⁻¹.

Таблица 2

Основные характеристики исследуемых пористых сред

	Размер частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм	S/V *, мкм ⁻¹	Эффективный диаметр пор d_{sv} **, мкм
Стеклянные шарики	44-53	49	0,208	14
	53-63	59	0,173	17
	63-74	69	0,148	20
	74-88	81	0,126	23
	100-200	150	0,068	43
	200-300	250	0,041	71

*Отношение S/V рассчитывалось в соответствии с соотношением $\frac{S}{V} = \frac{6(1-\phi)}{d\phi}$, где $\phi = 0,37$ - пористость для случайной упаковки шариков.

**Эффективный диаметр пор d_{sv} определяется как диаметр поры, имеющей то же отношение площади поверхности к объему, что и сфера: $d_{sv} = 0,2836d$.

В третьей главе представлено аналитическое решение для зависимости КСД жидкости от времени диффузии и геометрии пористой среды.

В основе вывода временной зависимости КСД лежит условие того, что для любого диффузионного режима результат диффузионного ЯМР эксперимента представляет собой диффузионное затухание (ДЗ) сигнала спинового эхо $\Psi(q, t)$:

$$\Psi(q_x, t) = \int F(x, t) \cos(q_x \cdot x) dx \quad (1)$$

где $F(x, t)$ - есть функция плотности распределения вероятностей величин x - компонент диффузионного смещения молекул диффузанта за время диффузии t , $\vec{q} = \gamma \vec{g} \delta$, где γ - гиромагнитное отношение резонирующих ядер, а $g\delta$ - действующая величина импульсного градиента магнитного поля магнитудой g и длительностью δ .

Если функция $F(x, t)$ является плотностью гауссового распределения, то ДЗ (1) представляет собой экспоненциальные зависимости вида

$$\Psi(q, t) = \exp(-q^2 Dt),$$

где D - КСД молекул диффузанта. Если функция $F(x, t)$ негауссова, то $\Psi(q, t)$ уже не являются простыми экспонентами, и их интерпретация предполагает наличие информации об исследуемой системе. В рамках предложенного подхода неизвестная функция $F(x, t)$ может быть представлена как сумма гауссовых компонент $f_i(x, t)$ со своими весами p_i

$$F(x,t) = \sum_i f_i(x,t) p_i . \quad (2)$$

При рассмотрении процессов самодиффузии в пористых системах будем считать, что молекула диффузанта движется в среде, имеющей стерические ограничения, и в результате диффузионного движения происходит ее взаимодействие со стенками пористой среды. Для любого времени диффузии из системы диффундирующих молекул можно выделить совокупность молекул, испытавших ровно i актов взаимодействия со стенками пор ($i=0,1,2,\dots$). В этом случае величины p_i имеют смысл вероятности обнаружить молекулу диффузанта, испытавшую за время t ровно i взаимодействий, а функции $f_i(x,t)$ будут представлять собой функции плотности вероятности совершить в пористой среде диффузионное перемещение величиной x , испытав при этом ровно i взаимодействий. Тогда вероятность p_0 и функция $f_0(x,t)$ будут относиться к тем молекулам, которые за время диффузии t ни разу не провзаимодействовали со стенками пористой среды, а сумма $\sum_{i \geq 1} f_i(x,t) p_i$ – к молекулам, хотя бы раз испытавшим такое взаимодействие.

Поскольку функция $f_0(x,t)$ характеризует трансляционные перемещения свободных от взаимодействия молекул, то она соответствует функции плотности вероятности диффузионных перемещений x молекул в неограниченном объеме, то есть имеет вид

$$f_0(x,t) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_0 t}\right). \quad (3)$$

При больших временах диффузии молекула будет диффундировать с некоторым эффективным коэффициентом D_∞ и, с соответствующей плотностью вероятности $f_\infty(x,t)$, как и (3), гауссова вида, но с заменой D_0 на D_∞ , где D_∞ – предельный для данной пористой среды КСД.

Из всей совокупности молекул, испытавших взаимодействие со стенкой поры, можно выделить, во-первых, молекулы диффузанта, которые в течение данного времени диффузии хотя бы один раз перешли из одной поры в другую. Эти молекулы можно рассматривать как диффундирующие в объеме порового пространства системы и отражающие диффузионную проницаемость среды. Поэтому диффузию таких молекул можно рассматривать как стационарный процесс с некоторым характерным для данной системы КСД D_∞ . Вклад таких молекул определяется членом $f_\infty(x,t) p_\infty$ суммы $\sum_{i \geq 1} f_i(x,t) p_i$.

Во-вторых, оставшиеся члены суммы

$$\sum_i f_i(x,t) p_i - f_0(x,t) p_0 - f_\infty(x,t) p_\infty,$$

будут соответствовать молекулам, которые за время диффузионного процесса не покинули пору, но претерпели $i > 1$ взаимодействий со стенками поры. Таким образом, эффективный КСД в проницаемой пористой среде может

быть записан как

$$D(t) = D_0 p_0 + D_{1 \leq i < \infty} p_{1 \leq i < \infty} + D_\infty p_\infty.$$

На малых и больших временах диффузии вкладом слагаемого $D_{1 \leq i < \infty} p_{1 \leq i < \infty}$ можно пренебречь, поскольку при малых временах диффузии стремиться к нулю вероятность обнаружит молекулы, совершившие большое количество столкновений со стенкой поры, а при больших временах – стремиться к нулю вероятность $p_{1 < i < \infty}$, которая соответствует вероятности обнаружить молекулы, диффундирующие в течение всего времени диффузии внутри одной поры.

Величина $D_{1 \leq i < \infty}$ имеет смысл «коэффициента ограниченной диффузии» и здесь, исходя из условий реального эксперимента, можно провести оценку вклада ограниченной диффузии в измеряемый КСД на промежуточных временах, которая показывает, что минимальное время диффузии, достижимое в эксперименте, оказывается достаточным для того, чтобы молекулы диффузанта перешли в соседнюю пору, даже без учета высокой проницаемости среды. Кроме того, значение объемного КСД D_0 является самым большим из всего спектра коэффициентов самодиффузии, поэтому его вклад в наблюдаемый КСД будет значим и в области перехода из режима коротких времен к значению D_∞ , что нивелирует вклад слагаемого $D_{1 \leq i < \infty} p_{1 \leq i < \infty}$ и при рассмотрении временной зависимости КСД можно ограничиться вкладом только слагаемых $D_0 p_0$ и $D_\infty p_\infty$. Поскольку $\sum_{i \geq 1} p_i(t) = 1 - p_0(t)$, то получаемая в диффузионном эксперименте ЯМР зависимость КСД в проницаемой пористой среде от времени диффузии может быть представлена в виде

$$D(t) \approx D_0 p_0(t) + D_\infty (1 - p_0(t)).$$

Основной вывод представленного этапа исследования заключается в том, что определение явного вида временной зависимости КСД сводится к расчету вероятности взаимодействия молекул диффузанта со стенками поры.

Определение явного вида функции $p_0(t)$ основывается на предположении, что диффузионные смещения молекул диффузанта в пористой среде между двумя последовательными взаимодействиями со стенками пор являются случайными величинами, и взаимодействия молекул со стенкой может рассматриваться как пуассоновский поток событий с вероятностью совершить n взаимодействий при перемещении на расстояние l , откуда следует, что величины случайных перемещений распределены по показательному закону $e^{-l/\lambda}$, где λ - средняя величина диффузионного смещения молекул между двумя последовательными взаимодействиями со стенками пор.

Если полагать, что в системе «пористая среда - жидкость» отсутствуют специфические взаимодействия, то величину λ можно трактовать как длину свободной диффузии, характерную для рассматриваемой пористой среды.

Величина l диффузионного смещения молекул за время t есть случайная величина, определяемая функцией плотности

$$F(l) = \frac{4\pi l^2}{\sqrt{(4\pi D_0 t)^3}} \exp\left(-\frac{l^2}{4D_0 t}\right).$$

со средним значением

$$\langle l \rangle = \frac{4\sqrt{D_0 t}}{\sqrt{\pi}}.$$

Тогда

$$p_0(t) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{D_0 t}}{\sqrt{\pi\lambda}}\right),$$

и временная зависимость КСД во всем интервале диффузионных времен может быть представлена в виде

$$D(t) = (D_0 - D_\infty) \exp\left(-\frac{4\sqrt{D_0 t}}{\sqrt{\pi\lambda}}\right) + D_\infty. \quad (4)$$

Полагая на данном этапе, что информация о величинах D_0 и D_∞ может быть получена из эксперимента, можно констатировать, что КСД определяется единственным параметром – λ , который напрямую связан с распределением стерических ограничений или их размером и формой.

Для количественной оценки величины длины свободной диффузии в работе рассматривается идеализированная пористая среда, сформированная системой четырех плотноупакованных сфер (рис.1). Геометрические характеристики рассматриваемой поры описываются единственным линейным размером – диаметром d порообразующих шариков. Характеристика размеров поры произвольной формы может быть введена через эффективные размеры некоторой эквивалентной сферической поры, как, например, d_{SV} – эффективный диаметр поры, имеющей то же отношение площади поверхности к объему, что и сфера: $d_{SV} = 0,2836d$. Для данной поры расчет длины свободной диффузии дает значение $\lambda_0 = 0,142d$.

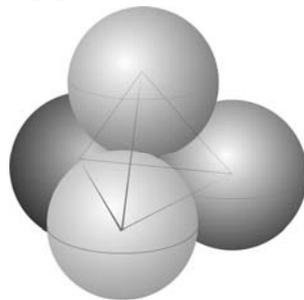


Рисунок 1. Представление модельной поры, сформированной из четырех сфер радиуса R , расположенных в вершинах тетраэдра.

Поскольку расчет всех геометрических характеристик поры основан на идеализированной модели поры, необходимо ввести поправку на «неплотность» упаковки. Это можно сделать из сравнения отношения S/V для плотной и случайной упаковки сфер. Линейная поправка составит:

$$\delta = \frac{(S/V)_{close\ pack}}{(S/V)_{random\ pack}} = 2,16,$$

тогда $\lambda = 2,16\lambda_0 = 0,31d$ и, исходя из (4), окончательное выражение для временной зависимости КСД принимает вид

$$D(t) = (D_0 - D_\infty) \exp\left(-\frac{4\sqrt{D_0 t}}{0,31\sqrt{\pi}d}\right) + D_\infty. \quad (6)$$

При малых временах диффузии можно провести разложение зависимости (6) по степеням $\sqrt{D_0 t}$. С учетом того, что

$$d = \frac{6(1-\phi)V}{\phi S},$$

где ϕ - пористость среды (для системы случайно упакованных сфер $\phi = 0,37$), можно записать:

$$\left.\frac{D(t)}{D_0}\right|_{t \rightarrow 0} = 1 - \frac{4S}{8,7\sqrt{\pi}V} \sqrt{D_0 t}, \quad (7)$$

что прекрасно согласуется с решением [1] (рис.2). В (7) учтено предельное значение относительного КСД $D_\infty / D_0 = 0,63$ (на рис.2 показано горизонтальной линией).

На данном этапе остается открытым вопрос о величине D_∞ , поскольку его значение определялось как асимптота к графику $D(t)$ при $t \rightarrow \infty$. Поэтому в четвертой главе определяется зависимость КСД от геометрии среды в пределе больших диффузионных времен.

В методе ЯМР-ИГМП непосредственно определяется среднеквадратичная величина диффузионного перемещения. В связи с этим можно полагать, что характерная величина S/V должна входить в выражение для КСД некоторым опосредованным образом, через эффективные линейные параметры пористых систем. Рис.3 иллюстрирует такое представление реальной пористой среды:

рис.3а – фотография среза песчаника Вегеа, (светлые области соответствуют областям, доступным для диффузанта); рис.3б представляет собой модельную идеализацию реальной среды, а рис.3в – описание этой модели при помощи эффективных параметров. При этом величина отношения S/V может быть представлена в виде отношения эффективных диаметров, а именно

$$\frac{S}{V} = \frac{6d_s^2}{d_v^3} = \frac{6\alpha}{d_v},$$

где величину $\alpha = d_s^2 / d_v^2$ можно рассматривать как параметр, характеризующий отклонение пористой системы от системы сферических пор, поскольку для сферических пор $\alpha = 1$.

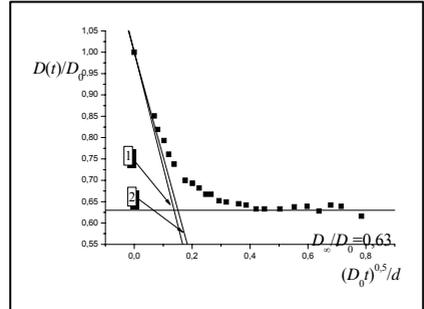
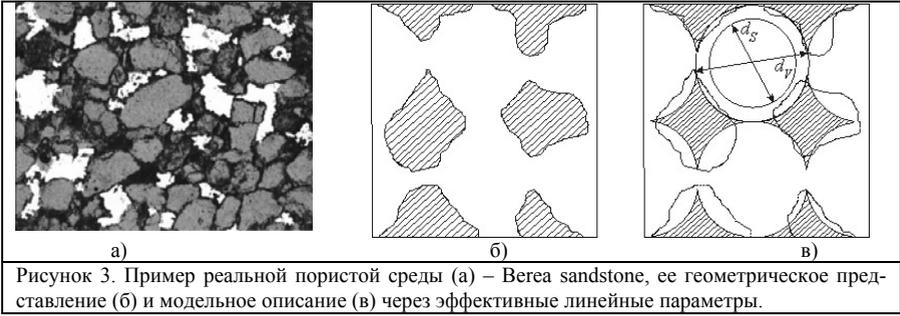


Рисунок 2. Временная зависимость КСД ксенона в пористой среде, сформированной стеклянными шариками диаметром 2 мм при давлении 1 бар [2] в зависимости от диффузионного смещения $\sqrt{D_0 t}$, нормированного на диаметр сфер d . Кривая 1 соответствует уравнению (8), кривая 2 – решению [1].



Пусть за интервал времени t молекула диффузанта совершает в проницаемой пористой среде некоторое диффузионное перемещение L , квадрат которого можно представить как сумму квадратов $L^2 = \sum_i l_i^2$ диффузионных перемещений l_i^2 , которые совершает молекула за случайные интервалы τ_i времени пребывания молекулы в i -й поре. Введем величину $k \gg 1$ как среднее число диффузионных переходов молекул диффузанта из поры в пору. Тогда для средней величины квадрата диффузионного перемещения молекул в пористой среде можно записать:

$$\langle L^2 \rangle = k \langle l^2(R) \rangle = 6D(R)t,$$

где $\langle l^2(R) \rangle$ – средняя величина квадрата диффузионных смещений молекул диффузанта за среднее время $\langle \tau(R) \rangle$ «жизни» в поре, $D(R)$ – измеряемый КСД, причем $k = t / \langle \tau(R) \rangle$, откуда

$$D(R) = \frac{\langle l^2(R) \rangle}{6 \langle \tau(R) \rangle}.$$

За время жизни в поре молекула $n(R)$ раз взаимодействует со стенкой поры. Число взаимодействий за некоторый интервал времени t является случайной величиной и, можно полагать, подчиняется распределению Пуассона. Тогда среднее число $\langle n(R, t) \rangle$ взаимодействий с граничной поверхностью поры:

$$\langle n(R, t) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(R, t),$$

куда войдут взаимодействия диффундирующих молекул как со стенками самих пор, так и с границей межпоровых каналов. Здесь $P_n = P_n(R, t)$ – вероятность того, что молекула диффузанта за время t ровно n раз «провзаимодействует» со стенками пористой среды.

Взаимодействие молекулы диффузанта с граничной поверхностью эффективной поры будет иметь два возможных исхода: остаться в этой же поре или перейти в смежную пору. Этим двум возможностям будут соответство-

вать вероятность P_{st} стерического взаимодействия со стенкой поры, и вероятность P_{σ} перехода в смежную пору. Тогда среднее число взаимодействий произвольно выбранной молекулы с граничной поверхностью равно

$$\langle n(R, k) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(R, k) = \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(R, k) P_{st}(R) + \sum_{n=0}^{\infty} n P_n(R, k) P_{\sigma}(R).$$

За время, равное времени жизни в поре (или при $k=1$) последнее слагаемое равно единице, и для среднего числа взаимодействий:

$$\frac{\partial}{\partial R} \langle n(R) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \left\{ [P_{n-1}(R) - P_n(R)] P_{st}(R) + P_n(R) \frac{\partial P_{st}(R)}{\partial R} \right\}. \quad (8)$$

При больших n разностью $P_{n-1}(R) - P_n(R)$ в (8) можно пренебречь, следовательно,

$$\langle n(R) \rangle = n_0 \exp(P_{st}(R)).$$

Значение предэкспоненциального множителя в определяется из условия $P_{st}(R) = 0: n_0 = 1$. В итоге для КСД молекул диффузанта в пористой среде получим выражение:

$$D_{\infty}(R) = \frac{\langle l^2(R) \rangle}{6\langle \tau(R) \rangle} \exp[-P_{st}(R)] = D_0 \exp[-P_{st}(R)], \quad (9)$$

где D_0 – объемный КСД.

Для того чтобы перейти от общего вида выражения (9) к зависимости КСД от геометрических параметров пористой среды, необходимо найти явный вид вероятности P_{st} . Используя среднюю величину длины свободной диффузии λ , всю совокупность трансляционных перемещений молекулы диффузанта в поре можно рассматривать как $\langle n(R, t) \rangle$ диффузионных перемещений длиной λ , а вероятность P_{st} определить через величину отношения S/V как вероятность молекуле, диффундирующей в поровом пространстве, оказаться в пристеночном слое. Тогда

$$P_{st} = 0,021 \frac{S}{V} \delta d,$$

и выражение для предельного КСД

$$D_{\infty} = D_0 \exp\left(-6 \frac{1-\phi}{\phi} \delta d\right) = 0,62 D_0.$$

Полученное значение можно сопоставить с имеющимися экспериментальными результатами для величины КСД ксенона в среде случайно упакованных стеклянных шариков [2]: при больших временах диффузии значение относительного КСД выходит на предельное значение равное 0,63 (рис.3).

Следует отметить, что приведенные выше рассуждения и результаты, вытекающие из них, справедливы при условии, когда толщина «диффузионного слоя» и характерная длина трансляции молекул диффузанта много меньше линейных размеров пор. В противном случае вероятность P_{st} будет

определяться числом молекул, непосредственно контактирующих с поверхностью поры и для величины КСД жидкости в таком пористом пространстве можно записать

$$D_{\infty} = D_0 \exp \left\{ -6\alpha \frac{d_m}{d_v} \right\}.$$

где d_m - диаметр молекулы диффузанта.

В пятой главе представлены основные экспериментальные результаты исследования процессов самодиффузии жидкости в модельных пористых системах.

Одной из особенностей пористых сред, которую необходимо учитывать в диффузионном эксперименте, является наличие внутреннего градиента магнитного поля, который возникает как следствие разности магнитных восприимчивостей твердотельной матрицы и жидкости в пористой среде [3]. Наличие внутреннего градиента приводит к тому, что при малых значениях импульсного градиента g происходит искажение ДЗ, обусловленное вкладом некоторого постоянного эффективного градиента g_{eff} , являющегося результа-

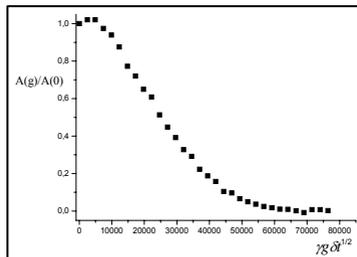


Рисунок 4. Зависимость величины ДЗ $A(g)/A(0)$ от значения импульсного градиента g магнитного поля.

том наложения постоянного g_0 и внутреннего g_{int} градиентов магнитного поля, причем градиент g_{eff} действует на систему в течение интервала времени τ между первым и вторым 90° зондирующими РЧ импульсами. Подобное «искажение» ДЗ иллюстрирует рис.4, полученный при $t = 7$ мс, $\tau = 2$ мс, $\delta = 0,11$ мс, что соответствует условию $\delta g \sim g_0 \tau$. Определение величины КСД по начальному наклону ДЗ при различных значениях постоянного градиента приводит к тому, что КСД не может быть определен однозначно: при изменении величины постоянного градиента значения КСД для одной и той же исследуемой системы может отличаться практически в 4 раза.

Подобный произвол можно устранить изменением шкалы независимых значений так, чтобы можно было учесть вклад в диффузионное затухание эффективного градиента g_{eff} . Тогда анализ спада сигнала спинового эхо про-

водится в координатах $\log \left[\frac{A(2\tau, \tau_1, g^2)}{A(2\tau, \tau_1, 0)} \right] vs \left(\gamma^2 (g\delta - g_{eff}\tau)^2 t_d \right)$.

Таким образом, подбор функциональной зависимости устраняет неоднозначность определения КСД и позволяет исключить вклады постоянного и внутреннего градиентов.

На рис.5 представлены результат измерений временной зависимости КСД различных жидкостей в пористой системе случайно упакованных шариков со средним диаметром 81 мкм.

На рис.6 в полулогарифмическом масштабе показаны зависимости приведенного КСД $D(t) - D_\infty$ ряда жидкостей, заключенных в пористые среды, сформированные шариками различного диаметра, от времени диффузии в координатах

$$\left\{ \frac{(D(t) - D_\infty)}{(D_0 - D_\infty)} vs \sqrt{t} \right\}.$$

На рис.6а представлены временные зависимости приведенного КСД гексана

$$(D(t) - D_\infty)/(D_0 - D_\infty),$$

полученные в пористых средах, сформированных шариками диаметром 44-53, 100-200 и 200-300 мкм; на рис.6б – временные зависимости приведенного КСД различных жидкостей в пористой среде из стеклянных шариков диаметром 74-88 мкм. Величина $(D_0 - D_\infty)$ в данном случае используется как нормировочный параметр. Прямые линии на рис.8 соответствуют аналитической зависимости вида

$$\frac{D(t) - D_\infty}{D_0 - D_\infty} = \exp(-A\sqrt{t}).$$

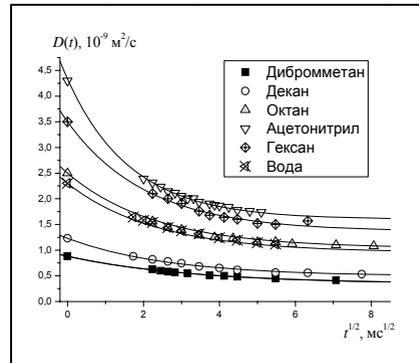
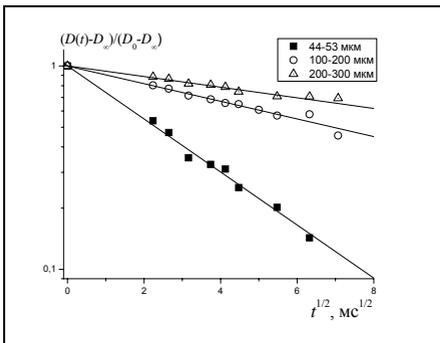
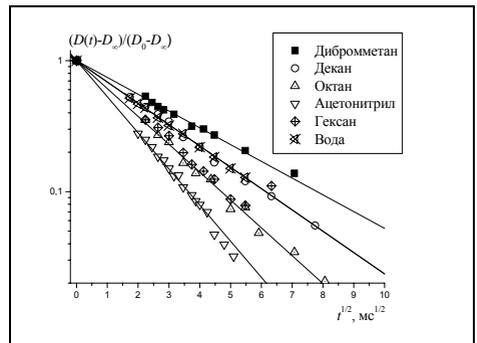


Рисунок 5. Зависимости коэффициента $D(t)$ самодиффузии декана, воды, октана, гексана, ацетонитрилла и дибромметана от времени диффузии t , полученные в пористой системе случайно упакованных шапиков (74-88 мкм).



а)



б)

Рисунок 6. Экспоненциальная зависимость приведенного КСД $(D(t) - D_\infty)/(D_0 - D_\infty)$ от времени диффузии: а) КСД гексана в различных пористых средах; б) КСД различных жидкостей в пористой среде, сформированной шариками диаметром 74-88 мкм.

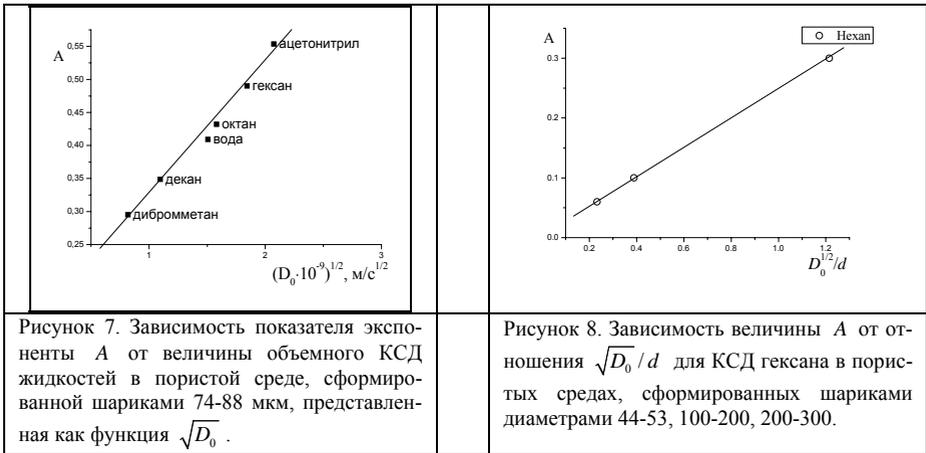
Зависимость показателя экспоненты A от величины объемного КСД D_0 представлена на рис.7, который показывает явную линейную зависимость

вида $A \sim \sqrt{D_0}$, а количественный анализ экспоненциальных зависимостей, представленных на рис.8, показывает, что величина показателя экспоненты обратно пропорциональна размеру шариков: $A \sim d^{-1}$.

Таким образом, экспериментально показано, что явный вид зависимости КСД от времени диффузии имеет вид

$$\frac{D(t) - D_\infty}{D_0 - D_\infty} = \exp\left(-F \cdot \frac{\sqrt{D_0 t}}{d}\right), \quad (10)$$

где величина F определяется геометрией отдельной поры, причем в общем случае F может иметь смысл формфактора. Зависимость вида (10) для всех диффузантов показана на рис.5 сплошными линиями.

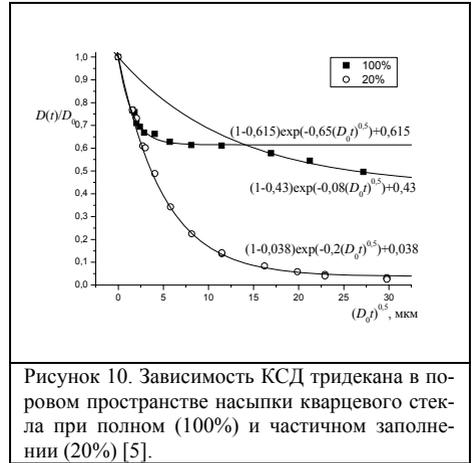
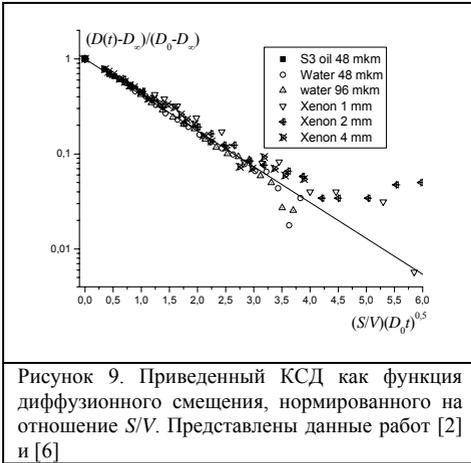


Результатом нашего экспериментального исследования является подтверждение вывода о том, что временная зависимость КСД жидкости в пористых средах может быть описана выражением (6). Это выражение определяет координаты, в которых временная зависимость КСД жидкости в пористой среде с высокой проницаемостью может быть обобщена для сред с одинаковой геометрией независимо от типа диффузанта и размера пор.

Для оценки адекватности аналитического решения в этой же главе анализируются результаты независимых экспериментов по измерению временной зависимости КСД жидкостей и газов в различных пористых системах. На рис.9 представлены временные зависимости приведенных КСД: ксенона в пористой среде, сформированной стеклянными шариками диаметром 1, 2, 3, 4 мм [2]; КСД воды в среде, сформированной шариками диаметром 48 и 96 мкм; жидкости S3 oil в шариках диаметром 48 мкм [6]. Таким образом можно сделать вывод о возможности обобщения результатов измерения зависимости КСД от времени для диффузантов различной природы (жидкости и газы) в идентичных нашим пористых средах.

На рис.10 представлена временная зависимость КСД тридекана, полностью (100%) и частично (20%) заполняющего поровое пространство насыпки

кварцевого песка [5]. Сплошными линиями на рис.10 приведены зависимости вида (6) с соответствующими числовыми значениями.

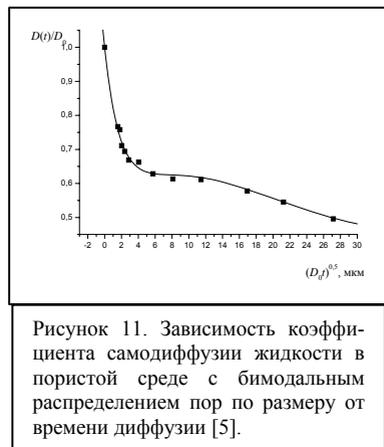


В первую очередь можно отметить, что предложенное выражение для зависимости КСД от времени диффузии может применяться как для пористых сред с высокой проницаемостью, так и для низкопроницаемых пористых сред (при частичном заполнении величина проницаемости $D_\infty / D_0 = 0,038$).

Во-вторых, при полном заполнении явно прослеживается бимодальное распределение пор по размерам, так же, как отмечалось в [5]. Расчет размера пор в насыпке кварцевого стекла в соответствии с выражением (7) дает характерные значения диаметров пор $d_1 = 4$ и $d_2 = 31,8$ мкм (для сравнения результат [5]: $d_1 = 5,6 \pm 0,6$ и $d_2 = 29 \pm 3$ мкм).

Поскольку зависимость КСД $D(t)$ жидкости в пористой среде с бимодальным распределением размеров пор позволяет выделить две различных временных зависимости, то можно говорить о двух подсистемах и рассматривать жидкость в данной системе как двухфазную. Первая фаза соответствует жидкости, молекулы которой диффундируют в системе пор меньшего размера, вторая фаза – жидкости, находящейся в больших порах. Очевидно, что при этом происходит обмен между фазами, причем населенность $P_i(t)$ каждой фазы зависит от времени:

$$D_{eff}(t) = P_1(t)D_1(t) + P_2(t)D_2(t). \quad (11)$$



На рис.11 показана аналитическая зависимость вида (11), аппроксимирующая

результат работы [5], причем зависимость населенности $P_1(t)$ от времени диффузии t определяется выражением

$$P_1(t) = \exp(-0,003D_0t).$$

Значение показателя экспоненты может быть интерпретировано как величина, пропорциональная среднему квадрату линейного размера локализации пор, что дает значение порядка 20 мкм.

Другой иллюстрацией может служить анализ работы [7], в которой методом молекулярной динамики трансляционной подвижности молекул моделировалась временная зависимость КСД жидкости в пористой среде, сформированной сферами, расположенными в виде трехмерной кубической решетки при различных значениях пористости ϕ (рис.12). Как видно из рис.12, изменение значения пористости ϕ приводит к значительному изменению предельного КСД D_∞ (значения D_∞ для данной пористости ϕ показано в легенде графика), в то время как показатель экспоненты, то есть характерный размер пор, остается без изменений для всех значений ϕ . Следовательно, начальный участок зависимости КСД жидкости в пористой среде от времени диффузии не несет информации о проницаемости пористой среды. Поэтому возникает вопрос о возможности определения этих величин из значения предельного КСД D_∞ .

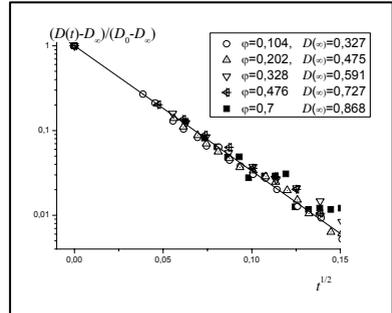


Рисунок 12. Временная зависимость приведенных КСД жидкости, рассчитанных в рамках моделирования методом молекулярной динамики трансляционной подвижности молекул в пористой среде [7] при различных значениях пористости ϕ .

В качестве примера нами проанализирован результат работы [8] по измерению предельного КСД D_∞ циклодекана и циклогексана в пористой среде, сформированной из стеклянных частиц размером $10^{-9} \div 10^{-8}$ м, где минимальный размер пор составлял величину порядка 50 \AA .

Как показал анализ, полученный авторами [8] КСД может быть описан экспоненциальной зависимостью вида

$$D_\infty = D_0 \exp \left\{ -1,2 \frac{6d_m}{d_p} \right\}, \quad (12)$$

которая показана на рис. 13 сплошной линией. Рис.13 представляет зависимость относительного КСД D_∞ / D_0 от величины, обратной размеру поры. Здесь d_p - диаметр поры, d_m - диаметр молекулы диффузанта (диаметр циклодекана и циклогексана можно полагать соответственно $8,9 \text{ \AA}$ и $5,8 \text{ \AA}$).

При малых значениях показателя экспоненты (12) можно получить ре-

шение работы [8],

$$\frac{D_\infty}{D_0} = \left(1 + \frac{1}{\wp d} \right)^{-1}, \quad (13)$$

(где \wp есть некий эмпирический «параметр проницаемости» пористой среды), положив в (12) $\wp = (6\alpha d_m)^{-1}$. В связи с этим выражение (13) можно рассматривать как первый член разложения выражения (12), который описывает зависимость КСД молекул диффузанта от размеров пор только на начальном участке такой зависимости.

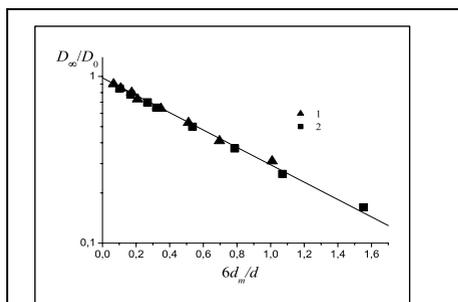


Рисунок 13. Зависимость относительного КСД D_∞/D_0 циклогексана – 1 и циклодекана – 2 в пористой среде от отношения диаметра молекул d_m к среднему диаметру пор d [8].

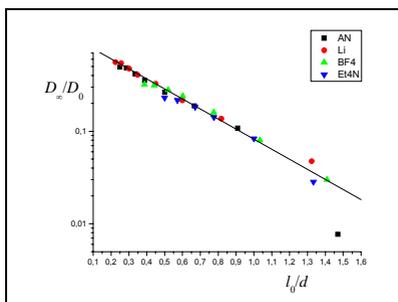


Рисунок 14. Относительные КСД ацетонитрила, ионов Li^+ , BF_4^- и Et_4N^+ , растворенные в ацетонитриле в углеродной нанотрубке.

В рамках возможности подобного описания предельного КСД нами был проведен анализ результатов моделирования методами молекулярной динамики самодиффузии молекул жидкости внутри углеродных нанотрубок (УНТ). На рис. 14 представлены КСД ацетонитрила, который являлся растворителем, и ионов Li^+ , BF_4^- и Et_4N^+ , помещенных в УНТ, как функция от обратного диаметра УНТ d , умноженного на длину трансляционного скачка молекулы жидкости l_0 .

Таким образом, можно отметить, что для совершенно разных систем, таких как пористая среда и углеродная нанотрубка, зависимость КСД от геометрических параметров стерических ограничений может быть описана в рамках единой идеологии.

ВЫВОДЫ

1. Предложено общее выражение для зависимости КСД жидкости в пористой среде от времени диффузии, включающее в себя экспоненциальную зависимость от величины диффузионного смещения и длины свободной диффузии, то есть расстояния, проходимого молекулой между двумя последовательными контактами со стерическими ограничениями. Показано, каким образом экспериментальное определение значения длины свободной диффузии может быть использовано для определения эффективного размера пор.

2. Предложено аналитическое выражение определяющее зависимость

величины D_∞ от отношения площади поверхности поры к ее объему S/V .

3. Методом ЯМР с ИГМП проведены исследования процессов трансляционной подвижности молекул жидкости в модельных пористых средах. Обнаружено, что экспериментально полученные зависимости приведенного ко-

эффициента самодиффузии $\frac{(D(t) - D_\infty)}{(D_0 - D_\infty)}$ от времени диффузии могут быть

описаны экспоненциальной функцией от \sqrt{t} .

4. Проведенный анализ полученных зависимостей $D(t)$ для исследуемых модельных пористых систем, представляющих собой насыпку стеклянных шариков, позволил установить, что показатель экспоненты определяется величиной диффузионного смещения молекул жидкости $\sqrt{D_0 t}$ и обратно пропорционален диаметру порообразующих сфер d .

5. На основе анализа независимых измерений КСД, проведенных на кафедре физики молекулярных систем КГУ и другими исследователями, показана возможность применения предложенного подхода к описанию временной зависимости КСД жидкости в модельных пористых средах с высокой проницаемостью, песчаниках и в частично заполненных жидкостью средах, характерной особенностью которых является очень низкая величина проницаемости.

6. На основе анализа независимых экспериментальных данных показано, что в общем случае информацию о пористости среды несет значение предельного коэффициента самодиффузии D_∞ .

7. На основе анализа формы диффузионных затуханий в зависимости от величины постоянного градиента магнитного поля, полученных при исследовании пористых сред, показано наличие искажения начального участка диффузионного затухания, обусловленного вкладом постоянного градиента. Предложена методика, позволяющая исключить вклад постоянного градиента в сигнал спинового эхо и однозначно определить значение КСД.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Mitra, P.P. Short-time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media / P.P. Mitra, P.N. Sen, L.M. Schwartz // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 47. – P. 8565-8574.

2. Mair, R. W. The Narrow Pulse Approximation and Long Length Scale Determination in Xenon Gas Diffusion NMR Studies of Model Porous Media / R. W. Mair, P. N. Sen, M. D. Hurlimann, S. Patz, D. G. Cory, R. L. Walsworth // Journal of Magnetic Resonance. – 2002. – V. 156. – P. 202–212.

3. Skirda, .D. Pulsed field gradient NMR study of the translational mobility in porous media: Restricted Diffusion, Internal magnetic fields, flows and Molecular Exchange / V.D. Skirda, A.R. Mutina, R.V. Archipov // Ученые записки казанского госуниверситета. – 2005. – Т. 147. – кн. 2. – С. 68 – 79.

4. Hurlimann, M.D. Restricted diffusion in sedimentary rocks. Determination of surface-area-to-volume ratio and surface relaxivity / M.D. Hurlimann, K.G.

Helmer, L.L. Latour, C.H. Sotak // J. Magn. Reson. – 1994. – Ser. A. – V. 111. – P. 169-178.

5. Mutina, A.R., Porous media characterization by PFG and IMFG NMR / A.R Mutina, V.D. Skirda // J. Magn. Reson. – 2007. - V. 188. – No. 1. – P. 122 – 128

6. Latour, L. L. Time-dependent diffusion coefficient of fluids in porous media as a probe of surface-to-volume ratio / L. L. Latour, P.P. Mitra, R.L. Kleinberg, C.H. Sotak // J. Magn. Reson. – 1993. – Ser. A. – V. 101. – P. 342-346.

7. Bergman, D.J. Self-diffusion in a periodic porous medium with interface absorption / D.J. Bergman, K.J. Dunn // Phys Rev. E. – 1995. – V. 51. – P. 3401-3416.

8. Mitzithras, A. Diffusion of Fluids in Confined Geometry / A. Mitzithras, J.H. Strange. // Magn. Res. Im. – 1994. – V. 12. – P. 261-263.

Результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Севрюгин В.А. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии в разбавленных растворах / В.А. Севрюгин, В.В.Лоскутов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск VI. – 1999. Казань: УНИПРЕСС, 1999. – С. 95-98.

2. Севрюгин В.А. Самодиффузия малых молекул в пористой среде / В.А. Севрюгин, В.В.Лоскутов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск VIII. – 2001. Йошкар-Ола 2001. – С. 104-107.

3. Севрюгин В.А. Зависимость коэффициента самодиффузии от параметров пористой среды / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов, В.Д. Скирда // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск IX. Т.2. – 2002. Уфа 2002. С. – 126-131.

4. Севрюгин В.А. Зависимость коэффициента самодиффузии молекул жидкости в пористой среде от ее геометрических параметров / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов, В.Д. Скирда // Коллоидный журнал. – 2003. – Т.65. – №5. – С.657-661.

5. Севрюгин В.А. Самодиффузия молекул различной геометрии в пористой среде / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов, Н.В. Каширин // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск X. Ч.3. – 2003. Казань: КГУ 2003. – С. 80-84.

6. Севрюгин В.А. Временная зависимость коэффициента самодиффузии молекул диффузанта в пористой среде / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск XI. Ч.3. – 2004. Казань: КГУ 2004. – С. 52-57.

7. Loskutov V.V. Self-Diffusion coefficient of liquid in porous media in longtime regime / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin // International Symposium and Summer School in Saint Peterburg. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. 2nd Meeting “NMR in Life Science”. 10-15 Juli 2005. Book of Abstracts. Saint Peterburg, Petrodvorets 2005. – Saint Peterburg: “Solo” Publisher, 2005. – P. 44.

8. Sevriugin V.A. Manifestation of hydration effect and dynamics of the structure of electrolytes water solutions in the NMR experiments with magnetic

field gradient / V.A. Sevriugin, N.E. Zhuravlyova, V.V. Loskutov, A.V. Kuznetsov // International Symposium and Summer School in Saint Peterburg. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. 2nd Meeting “NMR in Life Science”. 10-15 Juli 2005. Book of Abstracts. Saint Peterburg, Petrodvorets 2005. – Saint Peterburg: “Solo” Publisher, 2005. – P. 52.

9. Севрюгин В.А. Самодиффузия молекул в пористой среде: длинно-временной режим / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск XII. Ч.2. – 2005. Йошкар-Ола: МарГТУ 2005. – С. 176-180.

10. Sevriugin V.A. Concentration Dependences of Solvent Self-Diffusion Coefficients in Solutions and Heterogeneous Systems / V. A. Sevriugin, V.V. Loskutov, N. E. Zhuravlyova // Applied Magnetic Resonance. – 2005. – V.29. - №3. – P.10-17.

11. Sevriugin V.A. Dependence of self-diffusion coefficient on geometrical parameters of porous media / V. A. Sevriugin, V.V. Loskutov, V.D. Skirda // NATO Science Series. Fluid Transport in Nanoporous Materials. W.C. Conner and J. Fraissard (eds.). – Springer. 2006. – P. 671-676.

12. Loskutov V.V. Time Dependencies of Self-Diffusion Coefficient In Porous Media From NMR Experiments // V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin // International Symposium and Summer School in Saint Peterburg. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. 3rd Meeting “NMR in Heterogeneous Systems”. 9-14 Juli 2006. Book of Abstracts. Saint Peterburg, Petrodvorets 2006. – Saint Peterburg: “Solo” Publisher, 2006. – P. 37.

13. Loskutov V.V. Analytical solution for self-diffusion coefficient of a liquid in a porous media / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin // 8 International Bologna conference on magnetic resonance in porous media. Bologna, Italy. Book of Abstracts. – Bologna. 2006. – P.80.

14. Севрюгин В.А. Определение геометрических параметров пористой среды по временной зависимости коэффициента самодиффузии / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник статей. Выпуск XIII. Ч.1. – 2005. Уфа 2006. – С. 485-491.

15. Loskutov V.V. Analytical solution for the time-dependent self-diffusion coefficient of a liquid in a porous media / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin, // Magnetic Resonance Imaging. – V.25. – N.4. – 2007. – P.569.

16. Севрюгин В.А. Проявление сольватации (гидратации) в концентрационных зависимостях коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в разбавленных молекулярных растворах / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов, Н.Е. Журавлева // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007), X international conference on the problems of salvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia, 2007. – Book of abstracts. – P.550.

17. Loskutov V.V. Self-diffusion of molecules in carbon nanotubes / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007), X international conference on the problems of salvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia, 2007. – Book of abstracts. – P.480.

18. Loskutov V.V. Diffusion decays on internal magnetic field gradient in porous media / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin // International Symposium and Summer School in Saint Peterburg. Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter. 4-th Meeting "NMR in Live Science". 11-16 Juli 2007. Book of Abstracts. Saint Peterburg, Petrodvorets 2007. – Saint Peterburg: "Solo" Publisher, 2007. – P. 86.
19. Loskutov V.V. Analytical solution for the time dependent self-diffusion coefficient of a liquid in a porous medium / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin, // Diffusion Fundamentals. – V.3. – 2007. – P.3.1-3.5.
20. Sevriugin V.A. The analytical describing of diffusion decays on the internal magnetic field gradient in porous medium / V.A. Sevriugin, V.V. Loskutov, N.E. Zhuravleva // International symposium "Magnetic resonance in condensed matter", Chisinau, 11-12 October 2007. – Book of Abstract. – Center for Metrology and Analytical Methods of Research: Chisinau, 2007. – P.54.
21. Чабан В.В. Самодиффузия молекул и ионов в неводных растворах внутри углеродных нанотрубок / В.В. Чабан, В.В. Лоскутов // Материалы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – М.: Издательство МГУ. – СП МЫСЛЬ. – 2008.
22. Чабан В.В. Самодиффузия неводных жидкостей внутри углеродных нанотрубок/ В.В. Чабан, В.В. Лоскутов, О.Н. Калугин. // Наукова конференція "Каразінські читання-2008": Тези доповідей. - Х.: ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2008, С. 15-16.
23. Loskutov V.V. Generalized description of self-diffusion coefficient of liquid molecules in heterogeneous systems / V.V. Loskutov, V.A. Sevriugin // Physics of liquid matter: Modern problem. Abstracts of the IV International Conference. – Kyiv, Ukraine. – May 23-26. – 2008. – p.75.
24. Севрюгин В.А. Особенности методик исследования самодиффузии молекул жидкостей в пористых системах / В.А. Севрюгин, В.В. Лоскутов // Материалы региональной научно-практической конференции (под. ред. В.А. Белянина). – Йошкар-Ола. – 2008, Мар. гос. ун-т. – С. 132-143.
25. Kalugin O.N. Uniform Diffusion of Acetonitrile inside Carbon Nanotubes Favours Supercapacitor Performance / O.N. Kalugin, V.V. Chaban, V.V. Loskutov, O.V. Prezhdo // Nano Lett. – 2008. – Vol. 8(8). – P. 2126–2130.
26. Loskutov V. V. Influence of Geometry on Self-Diffusion of Liquid Molecules in Porous Media in Long Time Regime / V. V. Loskutov, V. A. Sevriugin // Journal of Porous Media. – 2009. – Vol. 12. – P. 29-41.

Отпечатано с оригинал-макетов,
предоставленных автором в типографии
Тираж 100 экз.