

ны соответствующие методические рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимофеев Э.И., Чурадзе М.В. Состояние и перспективы применения способов предотвращения внезапных выбросов угля и газа //Геотехнічна механіка: Між від. Зб. Наук. Праць / Ін-т геотехнічної механіки НАН України. – Дніпропетровськ, 2001.- Вип.. 29. - С.126-130.
2. Инструкция по безопасному ведению горных работ на пластах, опасных по внезапным выбросам угля, породы и газа. – М.: ИГД им. А.А. Скочинского, 1989. – 219с.
3. Потураев В.Н., Минеев С.П. Использование волновых и вибрационных эффектов при отработке выбросоопасных пластов.- Киев: Наук. думка, 1992- 219с.
4. Софийский К.К., Калфакчян А.П., Воробьев Е.А. Нетрадиционные способы предотвращения выбросов и добычи угля. – М.: Недра, 1994. – 192с.
5. Минеев С.П., Рубинский А.А., Горягин Л.Ф. Рыхление выбросоопасных углей в зонах геологических нарушений //Повышение эффективности разрушения горных пород. –Киев: Наук. думка, 1991. – С. 68-72.

УДК 622.7:552.57

Д-р геол.-мин. наук В.В. Лукинов,
д-р техн. наук В.А. Гончаренко,
инж. Д.А. Суворов
(ИГТМ НАН Украины)

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В УГОЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ

В роботі розглянуті механізми взаємодії парамагнітних центрів (ПМЦ) з магнітними полями, які використовуються в методі електронного парамагнітного резонансу, а також вплив геологічних процесів на фізичні та хімічні властивості ПМЦ.

TO A QUESTION ON A NATURE OF OCCURRENCE PARAMAGNETIC OF THE CENTRES IN COAL SUBSTANCE.

In work considered mechanisms of interaction paramagnetic of the centres (PMC) with magnetic fields, which are used in a method electronic paramagnetic of a resonance, and also influence of geological processes on physical and chemical properties PMC.

Исследование угля методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволяют на практике весьма эффективно определять его структурные особенности, сорбционную способность, качественные характеристики и др. параметры, которые дают возможность смоделировать процессы, происходящие в горном массиве на молекулярном уровне [1-3]. Однако теоретические проблемы, связанные с объяснением природы возникновения парамагнитных центров в угольном веществе, остаются и требуют своего решения [4,5]

Рассмотрим электронный парамагнитный резонанс в угольном веществе с позиции возникновения парамагнитных центров, в результате катагенетических изменений его структуры. Изменения структуры угля приводят к динамическому процессу возникновения и разрушения молекулярных кластеров, в результате которого возникают области с повышенной концентрацией электронов [6]. Это означает, что изменение электронной плотности в угле приведет к по-

явлению спинового парамагнетизма квазисвободных электронов [7]. При исследованиях угольного вещества методом воздействия на образец угля магнитным полем, возникает электронный парамагнитный резонанс, который регистрируется соответствующими приборами (РЭ-1301). Этот резонанс определяется разрушением молекулярных образований, и в свою очередь приводит к появлению спинового резонанса свободных электронов [8]. При исследованиях угля методом ЭПР электроны очевидно активируются двумя магнитными полями: постоянным по времени и однородным в пространстве \vec{H}_0 и переменным \vec{H}' .

В случае наличия свободного электрона определяющим фактором во взаимодействии собственного магнитного поля электрона с магнитным полем является величина его магнитного момента $\mu_{\text{эл.}}$, которая без учета теоретико-полевых поправок имеет значение:

$$\mu_{\text{эл.}} = e\hbar/2mc,$$

где e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона, c – скорость света в вакууме.

При исследовании сложной структуры угольного вещества необходимо рассматривать парамагнитные свойства уже не отдельного электрона, а парамагнитных центров, содержащих свободные электроны с концентрацией n . В этом случае взаимодействие каждого парамагнитного центра с магнитным полем складывается из взаимодействия свободных валентных электронов с внешними магнитными полями \vec{H}_0 и \vec{H}' , а также взаимодействия электронов друг с другом и с внутренним полем той структуры угольного вещества, которая соответствует данной стадии катагенитических изменений в исследуемом образце [9].

Рассмотрим взаимодействие отдельного электрона с внешними магнитными полями. Для этого направим постоянное магнитное поле \vec{H}_0 по оси Z , а переменное поле \vec{H}' будем рассматривать как вращающееся в плоскости xu с частотой ω . В этом случае мы имеем следующие компоненты, в координатах x , y и z магнитных полей \vec{H}_0 и \vec{H}' :

$$\vec{H}_0 = \{0, 0, H_0\},$$

где $H_x = 0$; $H_y = 0$; $H_z = H_0$.

$$\vec{H}' = \{H' \cos \omega t, H' \sin \omega t, 0\},$$

где $H'_x = H' \cos \omega t$, $H'_y = H' \sin \omega t$, $H'_z = 0$.

Таким образом гамильтониан имеет вид:

$$H = \mu(\sigma_z H_0 + \sigma_x H'_x + \sigma_y H'_y),$$

где $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$ (без учета теоретико-полевых поправок и

$$\mu\vec{\sigma} - \text{оператор собственного магнитного момента электрона.} \quad (1)$$

Уравнение Шредингера, описывающее поведение электронов парамагнитных центров, примет вид:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mu \left\{ H_0 \sigma_z + \frac{1}{2} H' \left(e^{-i\omega t} \sigma_+ + e^{i\omega t} \sigma_- \right) \right\} \Psi.$$

Решение этого уравнения можно выразить через собственные функции оператора σ_z :

$$\Psi(t) = u(t)\alpha + v(t)\beta,$$

Используя матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

единичные координатные векторы $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$,

а также соотношения

$$\begin{array}{lll} \sigma_z \alpha = \alpha & \sigma_+ \alpha = 0 & \sigma_- \alpha = 2\beta \\ \sigma_z \beta = -\beta & \sigma_+ \beta = 2\alpha & \sigma_- \beta = 0 \end{array}$$

получим:

$$-\frac{\hbar}{i} (\dot{u}\alpha + \dot{v}\beta) = \mu H_0 (u\alpha - v\beta) + \mu H' (e^{-i\omega t} v\alpha + e^{i\omega t} u\beta).$$

Введя обозначения

$$\frac{\mu H_0}{\hbar} = \omega_0 \quad \text{и} \quad \frac{\mu H'}{\hbar} = \omega'$$

приходим к системе уравнений:

$$\begin{aligned}i\ddot{u} &= \omega_0 u + \omega' e^{i\omega t} v \\i\dot{v} &= -\omega_0 v + \omega'' e^{i\omega t} u\end{aligned}$$

Решение этой системы в конечном счете имеет вид:

$$u = A e^{-i(\Omega+1/2\omega)t}, \quad v = B e^{(\Omega-1/2\omega)t}.$$

При этом возможны два случая:

$$\Omega_1 = +\Omega \quad \text{и} \quad \Omega_2 = -\Omega,$$

где $\Omega = \sqrt{\left(\omega_0 - \frac{1}{2}\omega\right)^2 + \omega'^2}$

Соответствующие этим случаям амплитуды обозначаются посредством: A_1, B_1 и A_2, B_2 [9]. Окончательный результат можно записать в виде:

$$\Psi(t) = \left(A_1 e^{-i\Omega t} + A_2 e^{i\Omega t}\right) e^{-\frac{i\omega}{2}t} \alpha + \left(B_1 e^{-i\Omega t} + B_2 e^{i\Omega t}\right) e^{\frac{i\omega}{2}t} \beta, \quad (2)$$

при этом:

$$B_{1,2} = A_{1,2} \frac{\pm \Omega - \left(\omega_0 - \frac{1}{2}\omega\right)}{\omega'}.$$

Если потребовать, чтобы решение (2) удовлетворяло начальному условию $\psi(0) = \alpha$ или условию: $A_1 + A_2 = 1, B_1 + B_2 = 0$, то тогда имеем:

$$\Psi(t) = \left\{ \cos \Omega t - \frac{\omega_0 - \frac{1}{2}\omega}{\Omega} i \sin \Omega t \right\} e^{-\frac{i\omega}{2}t} \alpha - \frac{\omega'}{\Omega} i \sin \Omega t e^{\frac{i\omega}{2}t} \beta.$$

Таким образом вероятность обнаружения электронов парамагнитных центров с противоположным направлением спина в момент времени t равна:

$$P = \left(\frac{\omega'}{\Omega}\right)^2 \sin^2 \Omega t.$$

После усреднения по времени получим:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \frac{\omega'^2}{\Omega^2} = \frac{1}{2} \frac{\omega'^2}{\left(\omega_0 - \frac{1}{2}\omega\right)^2 + \omega'^2}.$$

Наличие в системе постоянного магнитного поля H_0 означает, что электрон в атоме прецессирует с ларморовой частотой $\omega_0 = \frac{\mu H_0}{\hbar}$ и соответственно медленно изменяя значение H_0 мы изменяем и величину ω_0 . Тогда при значении $\omega_0 = \frac{1}{2}\omega$ величина магнитного поля имеет значение:

$$H_0 = \frac{\hbar\omega}{2\mu}.$$

При таком значении постоянного магнитного поля вероятность обнаружения электрона с противоположным направлением спина (так называемый спин-флип) будет максимальна.

Наличие при данном значении H_0 максимального количества электронов с перевернутыми спинами означает, что при данном и неизменном во времени направлении H_0 релаксационные процессы в системе, в конечном счете, «перевернет» спин электрона по полю. Это значит, что присутствует всплеск энергии, выделяемой системой и, соответственно, обнаружится всплеск (изменение) в регистрируемом спектре ЭПР.

Если теперь перейти от частот к величине амплитуд постоянного и переменного магнитных полей, то для значения вероятности имеем выражение:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \frac{H'^2}{(H_0 - H_{рез})^2 + H'^2},$$

где $H_{рез}$ - значение постоянного магнитного поля, при котором наступает резонанс; H_0 - амплитуда постоянного магнитного поля; H' - амплитуда переменного магнитного поля.

При $H_0 = H_{рез}$ величина $\bar{P} = \frac{1}{2}$, т.е. вероятность обнаружить электроны с противоположными спинами максимальна и не зависит от напряженности переменного магнитного поля H' . При этом следует отметить, что ширина резонансной области определяется значением H' .

Таким образом, при проведении исследований методами ЭПР особое значение имеют величины как постоянной \vec{H}_0 , так и переменной составляющих \vec{H}' магнитного поля. Величина резонансного поля $H_{рез}$ обратно пропорционально

зависит от значения магнитного момента μ . Резонанс наступает в том случае, если величина постоянной составляющей магнитного поля H_0 будет определяться магнитным моментом μ и частотой переменного магнитного поля \vec{H}' , т.е. $H_{рез.} = \frac{\hbar\omega}{2\mu}$. В ходе проведения исследования мы можем изменять величину

H_0 до тех пор, пока ларморова частота ω_0 не станет равной $\frac{1}{2}\omega$.

Угольное вещество представляет собой сложную молекулярную систему, содержащую области с повышенной концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ). Для каждой марки угля имеются два параметра, определяющих наличие парамагнитного резонанса в системе. Это значение ларморовой частоты прецессии магнитного момента вокруг постоянного магнитного поля $\vec{H}_0 : \omega_0$ (рис 1) и величиной магнитного момента $\vec{\mu}$ (рис 1). В этом случае задача является двухпараметрической. Однако при резонансном значении постоянной составляющей магнитного поля \vec{H}_0 величина ларморовой частоты ω_0 определяется значением частоты переменного поля $\vec{H}' : \omega$. Таким образом, в резонансной области физика процесса ЭПР будет определяться значением μ . Это означает, что задача превращается из двухпараметрической в однопараметрическую.

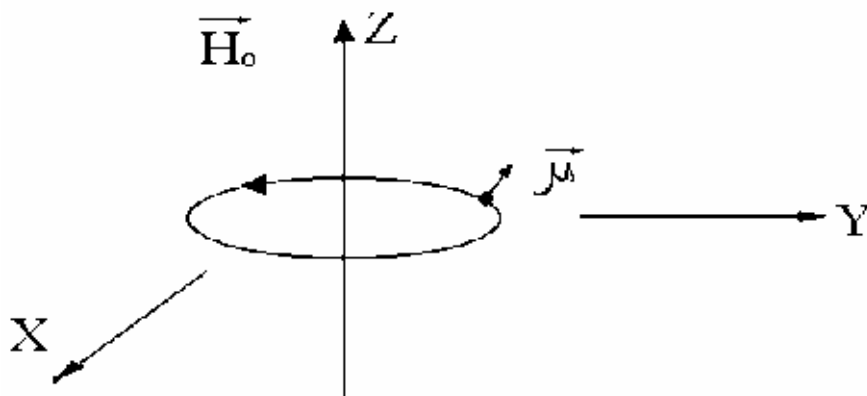


Рис. 1 - Прецессия магнитного момента ПМЦ вокруг постоянного магнитного поля.

Собственный магнитный момент электрона, определяемый равенством (2) является чисто квантовой характеристикой частицы.[10]. В случае большого числа частиц практически невозможно вычислить теоретически мгновенное значение μ , однако можно ввести среднее значение $\bar{\mu}$, рассматривая парамагнитный центр как сложное молекулярное образование с данным значением собственного магнитного момента. Это означает, что необходимо перейти от рассмотрения взаимодействия магнитных моментов электронов с полем в ЭПР прежде всего к физико-химическим условиям формирования парамагнитных центров в угольном веществе и характеру их взаимодействия со структурными образованиями в нем.

Изменения угольного вещества, в процессе его метаморфизма, определяют

концентрацию парамагнитных центров и соответственно характер их взаимодействия, как с внешними, так и с внутренними магнитными полями. Исследование структуры угля методами электронного парамагнитного резонанса включает в себя использование внешних магнитных полей, которые определяют вид энергетического спектра. Однако без знания горно-геологических условий формирования ПМЦ, невозможно корректно описать результаты этих исследований.

Теоретическое рассмотрение условий и природы формирования парамагнитных центров в угольном веществе показывает, что задача взаимодействия ПМЦ с магнитными полями в методе электронного парамагнитного резонанса по сути дела определяется значением среднего магнитного момента парамагнитных центров, величину которого можно определить, если учесть все геологические процессы, которые приводят к формированию структуры данного угольного вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукинов В.В., Гончаренко В.А., Бурчак А.В. О возможности оценки сорбции выбросоопасных углей Донбасса методом электронного парамагнитного резонанса / Сб. "Геотехническая механика". – Днепропетровск: ИГТМ НАН Украины, 2000. – Вып.17. – С.104 –109.
2. Артемов А.В., Фролков Г.Д. Прогноз выбросоопасности по концентрации парамагнитных центров // Уголь. – 1977. – №5. – С.22–24.
3. Гончаренко В.О. Петрофізичні основи технології прогнозування викидонебезпечності вугільних пластів: Автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.15.11 / ИГТМ НАН Украины. – Дніпро-петровськ, 2000. – 33с.
4. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192с.
5. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Б., Синолицкий В.В. и др. Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра. – 1992. – 183с.
6. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. – М.: Мир. – 1970. – 572с.
7. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. – М.: Физматгиз, 1961. – 239с.
8. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. – М.: Мир, 1967. – 318с.
9. Ржевский В.В., Новик Г.Я. Основы физики горных пород. – М.: Недра, 1973. – 285с.
10. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. – М.: Иностранная литература, 1962. – 451с.