УДК 541.64:54

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ НА ШИРИНУ ЛИНИИ ЯМР

В. П. Григорьев, А. И. Маклаков

О подвижности отдельных молекулярных групп и сегментов макромолекул можно судить по температурным зависимостям спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Используя соотношение Бломбергена — Парселла — Паунда [1] для ширины линии ЯМР, можно определить, в частности, энергии активации этих движений, если они описываются одним временем корреляции. Однако для движений, характеризующихся спектрами времен корреляции, применение указанного выражения приводит к ошибочным результатам.

В настоящем сообщении установлен вид уравнения для ширины линии δH с учетом распределения времен корреляции типа Фуосса — Кирквуда [2].

При наличии распределения времен корреляции выражение для ширины линии в общем случае может быть записано [3]

$$\frac{\delta H^2}{C^2} = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty G(\tau_c)\,\mathrm{arctg}\,(\alpha\gamma\delta H\tau_c)\,d\tau_c, \tag{1}$$

где C — ширина линии жесткой структуры, $G(\tau_c)$ — функция распределения времен корреляции τ_c, γ — гиромагнитное отношение $\alpha \approx 1$.

Учитывая, что

$$\int_0^\infty G(\tau_c)\,d\tau_c = 1 \tag{2}$$

и используя теорему о «среднем» интегрального исчисления, уравнение (1) можно записать

$$\frac{\delta H^2}{C^2} = \frac{2}{\pi}\,\mathrm{arctg}\,(\alpha\gamma\delta H\overset{*}{\tau}_c), \tag{3}$$

где $\overset{*}{\tau}_c$ — некоторое время корреляции, лежащее в интервале между минимальным ($\tau_{мин}$) и максимальным ($\tau_{макс}$) его значениями.

Для установления связи $\overset{*}{\tau}_c$ с наивероятным временем корреляции τ_0 воспользуемся результатами теории диэлектрической релаксации. Выражение для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ε'' при наличии распределения времен релаксации записывается с помощью времени диэлектрической релаксации $\overset{*}{\tau}_g$, аналогично введенному нами выше в (3) $\overset{*}{\tau}_c$, как

$$\frac{\varepsilon''}{2\varepsilon''_{макс}} = \frac{\omega\overset{*}{\tau}_g}{1+(\omega\overset{*}{\tau}_g)^2}, \tag{4}$$

где $\varepsilon''_{макс}$ — максимальное значение ε'', ω — частота.

Для распределения типа Фуосса — Кирквуда [2]

$$\frac{\varepsilon''}{2\varepsilon''_{макс}} = \frac{(\omega\tau_0)^\beta}{1+(\omega\tau_0)^{2\beta}}, \tag{5}$$

где β — параметр, характеризующий ширину распределения. Сравнивая (4) и (5), нетрудно видеть, что

$$\omega \overset{*}{\tau}_g = (\omega\tau_0)^\beta \tag{6}$$

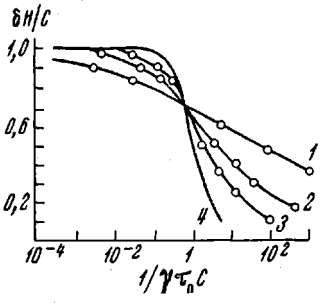
Предполагая что время корреляции $\overset{*}{\tau}_c$ связано с наивероятным временем τ_0 сходным образом, т. е.

$$\alpha\gamma\delta H\overset{*}{\tau}_c = (\alpha\gamma\delta H\tau_0)^\beta, \tag{7}$$

получим следующее выражение для ширины линии

$$\frac{\delta H^2}{C^2} = \frac{2}{\pi}\operatorname{arctg}(\alpha\gamma\delta H\tau_0)^\beta \tag{8}$$

На рисунке сплошными линиями проведены зависимости ширины линии δH от τ_0 для ряда значений β, полученные при решении уравнения (1) на



Зависимость безразмерной ширины линии $\delta H/C$ от безразмерного наивероятного времени корреляции $(\gamma\tau_0 \cdot C)^{-1}$. $\beta = 0{,}2$ (*1*), 0,4 (*2*), 0,6 (*3*) и 1,0 (*4*)

электронной вычислительной машине [4]. Кружками обозначены значения δH, вычисленные с помощью предлагаемого выражения (8). Видно, что результаты, полученные двумя методами, находятся в весьма хорошем согласии.

Выводы

1. Получено выражение для ширины линии ЯМР с учетом распределения времен корреляции типа Фуосса — Кирквуда.

2. На примере нескольких полимеров показана возможность использования уравнения Вильямса — Ланделла — Ферри для описания температурной зависимости наивероятнейшего времени корреляции.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
8 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., 73, 679, 1948.
2. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
3. A. Miyake, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
4. В. П. Григорьев, В. М. Ланцов, А. И. Маклаков, А. А. Ланцова. Физика твердого тела, 9, 3635, 1967.