Том (А) XV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1973 № 11

УДК 541.64:543.422.23

ШИРИНА ЛИНИИ ЯМР С УЧЕТОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ

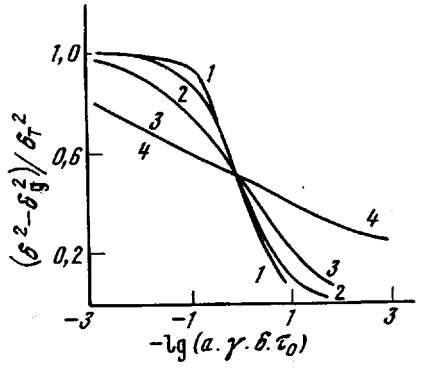
Григорьев В. П., Маклаков А. И.

Теоретически получены выражения для ширины линии поглощения ЯМР на основе теории Кубо – Томиты с учетом распределения времен корреляции молекулярного движения в полимерах, описываемого кривыми Фуосса – Кирквуда, Коула – Коула, Коула – Давидсона, Гаврильяка – Негами.

Известно, что наличие спектра времен корреляции τ молекулярного движения в полимерах влияет на температурную зависимость ширины δ линии поглощения ЯМР.

Характер распределения τ определяется из данных по диэлектрической релаксации. В зависимости от природы полимера спектры времен корреляции описываются кривыми Гаусса [1], Фуосса – Кирквуда [2], Коула — Коула [3], Коула — Давидсона [4] и Гаврильяка — Негами [5].

Однако влияние спектра τ на δ установлено теоретически лишь для распределения Фуосса – Кирквуда [6, 7], причем недостаточно строго



Зависимости безразмерной ширины линии $(\delta^2-\delta_д^2)/\delta_т^2$ от логарифма безразмерного наивероятнейшего времени $(a\cdot\gamma\cdot\delta\cdot\tau_0)$ корреляции для распределения Коула – Коула при $\alpha=1$ (*1*); 0,8 (*2*); 0,5 (*3*) и 0,2 (*4*); $\delta_д=0$, $\delta_т=6{,}8$ *э*; $a\sim1$

математически. В данной работе проводится учет этого влияния на δ для указанных выше функций распределения τ, за исключением гауссовой.

Уравнение, связывающее δ со спектром τ, записывается в общем виде [8] как

$$\delta^2=\frac{2}{\pi}\delta_т^2\int_0^\infty F(\tau)\,\mathrm{arctg}(a\gamma\tau\delta)\,d\tau, \qquad (1)$$

где $\delta_т$ — ширина линии ЯМР для жесткой решетки, γ — гиромагнитное отношение ядра, a* — постоянная порядка единицы, $F(\tau)$ — функция распределения τ.

Однако соотношение (1), записанное в интегральной форме, не дает возможности использовать его при обработке экспериментальных данных.

* Как следует из рассмотрения рис. 2 работы [9], a должна зависеть от τ. Однако эта зависимость очень слабая и ею обычно пренебрегают.

Для получения уравнения (1) в более удобной форме попытаемся упростить правую часть уравнения (1). Обозначим

$$\frac{2}{\pi}\delta_\tau^2\int_0^\infty F(\tau)\operatorname{arctg}(a\gamma\tau\delta)\,d\tau=I(\delta)$$

Тогда результат дифференцирования $I(\delta)$ по δ, как параметру, записывается

$$\frac{dI(\delta)}{d\delta}=\frac{2}{\pi}\frac{\delta_\tau^2}{\delta}\int_0^\infty\frac{F(\tau)a\gamma\delta\tau\,d\tau}{1+(a\gamma\delta\tau)^2} \tag{2}$$

Значения последнего интеграла для различных $F(\tau)$ получены в работах по диэлектрической релаксации [10], в которых, однако, вместо величины $a\cdot\gamma\cdot\delta$, имеющей размерность циклической частоты, входит круговая частота переменного электрического поля ω. Это позволяет получить выражение (1) в удобной для использования форме. Рассмотрим их для различных функций распределения $F(\tau)$.

Распределение Фуосса — Кирквуда. В этом случае из [2] следует

$$\int_0^\infty\frac{F(\tau)a\gamma\delta\tau\,d\tau}{1+(a\gamma\delta\tau)^2}=\frac{\beta(a\gamma\delta\tau_0)^\beta}{1+(a\gamma\delta\tau_0)^{2\beta}}, \tag{3}$$

где β — параметр, характеризующий ширину спектра τ, а τ_0 — наивероятнейшее время корреляции. Подставляя (3) в (2), интегрируя последнее по δ и учитывая, что $I(\delta)\equiv\delta^2$, получим

$$\delta^2=\frac{2}{\pi}\delta_\tau^2\operatorname{arctg}(a\gamma\delta\tau_0)^\beta+C,$$

где C — постоянная интегрирования. При условии, что при $\tau_0\to\infty$, $\delta=\delta_\tau$, имеем $C=0$, а

$$\delta^2=\frac{2}{\pi}\delta_\tau^2\operatorname{arctg}(a\gamma\delta\tau_0)^\beta, \tag{4}$$

которое совпадает с выражением, полученным ранее, интуитивным методом [7]. Графики зависимости ширины линии от наивероятнейшего времени корреляции для различных β приведены в [6].

Распределение Коула — Коула. Из [3] известно, что

$$\int_0^\infty\frac{F(\tau)a\gamma\delta\tau\,d\tau}{1+(a\gamma\delta\tau)^2}=\frac{(a\gamma\delta\tau_0)^\alpha\sin\frac{\pi}{2}\alpha}{1+2(a\gamma\delta\tau_0)^\alpha\cos\frac{\pi}{2}\alpha+(a\gamma\delta\tau_0)^{2\alpha}},$$

где α — параметр распределения.

Проведя вычисления, аналогичные указанным выше, получим (рисунок)

$$\delta^2=\delta_\tau^2\left\{\frac{2}{\pi\alpha}\operatorname{arctg}\left[\frac{(a\gamma\delta\tau_0)^\alpha+\cos\frac{\pi}{2}\alpha}{\sin\frac{\pi}{2}\alpha}\right]+\frac{\alpha-1}{\alpha}\right\} \tag{5}$$

Распределение Коула — Давидсона. В данном случае [4]

$$\int_0^\infty\frac{F(\tau)a\gamma\delta\tau\,d\tau}{1+(a\gamma\delta\tau)^2}=(\cos\varphi)^{\beta'}\sin\beta'\varphi,$$

где β' — параметр распределения, а $\varphi = \mathrm{arctg}\,(a\cdot\gamma\cdot\delta\cdot\tau_0)$. Общее выражение, связывающее δ, τ_0 и β', для этого распределения τ получить не удается. Поэтому, пользуясь описанным выше методом, были записаны соотношения для двух предельных случаев: для больших времен корреляции (медленное движение), когда $a\cdot\gamma\cdot\delta\cdot\tau_0 \gg 1$,

$$\delta^2 = \delta_\tau^2 \left[1 - \frac{2}{\pi} \frac{\sin\frac{\pi}{2}\beta'}{\beta'} \frac{1}{(a\gamma\delta\tau_0)^{\beta'}} \right] \tag{6а}$$

и для коротких τ_0 (быстрое движение), когда $a\cdot\gamma\cdot\delta\cdot\tau_0 \ll 1$,

$$\delta^2 = \frac{2}{\pi}\delta_\tau^2 \beta' a\gamma\delta\tau_д \tag{6б}$$

При определении постоянной интегрирования в выражении (6б) полагали, что при $\tau_0 = 0$, $\delta = 0$.

Распределение Гаверильяка — Негами. Для этого распределения имеем [5]

$$\int_0^\infty \frac{F(\tau)\, a\gamma\delta\tau\, d\tau}{1+(a\gamma\delta\tau)^2} = r^{-\beta'/2} \sin\beta'\theta,$$

где

$$r = \left[1 + (a\gamma\delta\tau_0)^{1-\alpha} \sin\frac{\pi}{2}\alpha \right]^2 + \left[(a\gamma\delta\tau_0)^{1-\alpha} \cos\frac{\pi}{2}\alpha \right]^2,$$

$$\theta = \mathrm{arctg} \left[\frac{(a\gamma\delta\tau_0)^{1-\alpha} \sin\frac{\pi}{2}\alpha}{1+(a\gamma\delta\tau_0)^{1-\alpha} \cos\frac{\pi}{2}\alpha} \right],$$

а α и β' — параметры распределения, введенные выше. Как и в случае распределения Коула — Давидсона, общее выражение для δ получить невозможно. Однако для предельных ситуаций, когда $a\cdot\gamma\cdot\delta\cdot\tau_0 \gg 1$ (медленное движение), имеем

$$\delta^2 = \delta_\tau^2 \left\{ 1 - \frac{2}{\pi} \frac{\sin\left[\frac{\pi}{2}(1-\alpha)\beta'\right]}{(1-\alpha)\beta'(a\gamma\delta\tau_0)^{(1-\alpha)\beta'}} \right\},$$

при $a\cdot\gamma\cdot\delta\cdot\tau_0 \ll 1$ (быстрое движение), можно записать

$$\delta^2 = \frac{2}{\pi}\delta_\tau^2 \beta' (a\gamma\delta\tau_0)^{1-\alpha} \cos\frac{\pi}{2}\alpha$$

В заключение авторы благодарят В. М. Ланцова за замечания, высказанные при обсуждении работы.

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

Поступила в редакцию
27 VIII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Jager, Physica, 7, 434, 1936.
2. R. A. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
3. R. H. Cole, K. S. Cole, J. Chem. Phys., 9, 341, 1941.
4. O. W. Dawidson, R. H. Cole, J. Chem. Phys., 19, 1484, 1951.
5. С. Гаврильяк, С. Негами, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968, стр. 118.
6. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, В. М. Ланцов, А. А. Ланцова, Физика твердого тела, 9, 3635, 1967.
7. В. П. Григорьев, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., Б13, 652, 1971.
8. A. Mijake, J. Polymer Sci., 28, 476, 1958.
9. R. Kubo, K. Tomita, J. Phys. Soc. Japan, 9, 888, 1954.
10. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.