

УДК 541.64:543.422.23

**ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВО ВРАЩАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ  
КООРДИНАТ И ДИНАМИКА СПИН-СИСТЕМЫ  
В ТВЕРДЫХ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

**Федотов В. Д., Чернов В. М.**

Исследована форма спада продольной намагниченности во вращающейся системе координат в спин-локинг ЯМР эксперименте в твердых аморфных полимерах. Исследовали образцы атактического ПС и аморфизованного ПЭТФ при температурах 223 и 298° К. Показано, что спад намагниченности в этих образцах состоит из трех компонент: затухающих осцилляций и двух экспонент. Анализ эксперимента проведен в терминах двухрезервуарной термодинамической модели. Показано, что форма спада намагниченности полностью определяется процессами спин-решеточной релаксации и спиновой динамики. Изучены и проанализированы зависимости измеряемых времен релаксаций и их интенсивностей от величины поля  $H_1$ . Обнаружена линейная зависимость величины логарифма зеемая-дипольной кросс-релаксации от поля  $H_1$ . Установлено, что в гомогенных аморфных полимерах при малых полях  $H_1$ , сравнимых со средними локальными полями, только наиболее длинная компонента определяется спин-решеточной релаксацией, тогда как короткая экспоненциальная и осциллирующая компоненты определяются процессами спиновой динамики.

В последнее время большое распространение получили исследования времен ядерной спин-решеточной релаксации  $T_{1\rho}$  во вращающейся системе координат (ВСК) с целью получения информации о молекулярных движениях и структуре твердых тел. Особенно большое развитие этот метод получил при исследовании твердых полимеров [1], поскольку измерения  $T_{1\rho}$  оказались наиболее чувствительны к гетерогенности системы благодаря тому, что в очень широком диапазоне температур в частично-кристаллических твердых телах каждая фаза имеет свое время релаксации  $T_{1\rho}$ , и, следовательно, возникает возможность получения информации о молекулярной подвижности в каждой фазе и о количественном соотношении этих фаз. Однако получение такой информации несколько затрудняется наличием в гетерогенных системах процесса межфазовой спиновой диффузии [2, 3]. В работе [3] показано, что для уменьшения влияния процессов спиновой диффузии измерения  $T_{1\rho}$  необходимо проводить в малых полях  $H_1$ , соизмеримых с локальными полями  $H_L'$ . Однако при измерениях в слабых полях спад намагниченности определяется не только спин-решеточной релаксацией, но и процессами спиновой динамики [4, 5], которые могут обусловить появление дополнительной релаксационной компоненты. Действительно, в работах [6, 7] было обнаружено, что даже в образцах, не обладающих ярко выраженной неоднородностью (аморфные полимеры), спад намагниченности в спин-локинг эксперименте при  $H_1 \sim H_L$  описывается суммой двух экспонент.

Данная работа посвящена изучению проявления процессов спиновой динамики в экспериментах по спин-локингу в твердых телах с достаточно короткими временами спин-решеточной релаксации в ВСК. В качестве объектов исследования были выбраны аморфный ПЭТФ и атактический ПС.

Эти полимеры обладают достаточно короткими временами релаксации  $T_{1\rho}$ , обусловленными диполь-дипольным взаимодействием, модулированным локальным движением цепей макромолекул, и сравнительно однородной структурой. Критерием гомогенности структуры этих твердых аморфных полимеров с точки зрения ЯМР является гауссова форма линии и однокомпонентный спад намагниченности, наблюдаемый при измерении времени дипольной спин-решеточной релаксации  $T_{1D}$ .

Измерения проводили на импульсном релаксометре [8] при температурах 223 и 298°К, что на 50–100° ниже температуры стеклования этих полимеров. Параметры спин-систем исследуемых полимеров, полученные в дополнительных экспериментах, приведены в таблице.

Параметры спин-систем полимеров

Образец	$T$ , К	$T_1$ , мсек	$T_{1D}$ , мсек	$T_2$ , мсек	$H'_L$ , Г
ПЭТФ	223	350	2,9	15	2,0
»	298	170	0,73	23	1,3
ПС	298	1500	0,83	18	1,7

Величины  $T_2$  и  $H'_L$ , соответствующие секулярной части дипольного взаимодействия, определялись из спада свободной индукции, который в обоих образцах был гауссовым. Времена  $T_1$  измерялись импульсной последовательностью, 90°–τ–90°, времена  $T_{1D}$  – методом, предложенным в [9].

В спин-локинг эксперименте равновесная намагниченность  $M \parallel H_0$  с помощью 90° импульса поворачивается до оси  $x$ , врачающейся с резонансной частотой  $\omega_0 = \gamma H_0$  системы координат. После окончания 90° импульса вдоль этой же оси прикладывается резонансное поле  $H_1$  так, что намагниченность  $M$  принимает направление, параллельное полю  $H_1$ . Измерение намагниченности в каждый момент времени  $t$  производится фиксированием начальной точки спада поперечной намагниченности после выключения поля  $H_1$  в этот же момент  $t$ . На рис. 1 приведены типичные спады намагниченности в ВСК, наблюдаемые в аморфных полимерах ниже температуры стеклования. Из рисунка видно, что на начальных участках наблюдаются осцилляции, происходящие с частотой  $\omega \approx 2\sqrt{H_1^2 + H_L'^2}$  и затухающие за время  $t \approx 5 T_2$  независимо от поля  $H_1$ . После осцилляций намагниченность имеет меньшее значение, чем вначале, и претерпевает монотонный спад, который при полях  $H_1 \leq 2-3 H_L'$  может быть описан суммой двух экспонент, а при полях  $H_1 \geq 3 H_L'$  – единственной экспонентой.

Наличие затухающих осцилляций свидетельствует о том, что в формировании спада намагниченности большую роль играют процессы спиновой динамики. В связи с этим для описания нашего эксперимента необходимо учесть одновременно протекающие процессы спиновой динамики и спин-решеточной релаксации.

Для описания эксперимента рассмотрим двухрезервуарную модель [5, 10]. Спин-система во вращающейся системе координат разбивается на два энергетических резервуара: зеемановский  $Z$  и дипольный  $D$ , теплоемкости которых пропорциональны величинам  $H_1^2$  и  $H_L'^2$  соответственно. В начальный момент, когда намагниченность приняла направление, параллельное полю  $H_1$ , энергия  $Z$ -резервуара резко уменьшается. Далее за счет теплового контакта с  $D$ -резервуаром и решеткой происходит процесс установления равновесия. На первом этапе идет взаимный обмен энергиами между  $Z$ - и  $D$ -резервуарами, который проявляется в виде быстроватухающих осцилляций намагниченности. Предполагается [4], что по окончании осцилляций в  $Z$ - и  $D$ -резервуарах устанавливаются температуры  $\beta^{-1}$  и  $\alpha^{-1}$  соответственно. На втором этапе в случае пренебрежения спин-решеточной

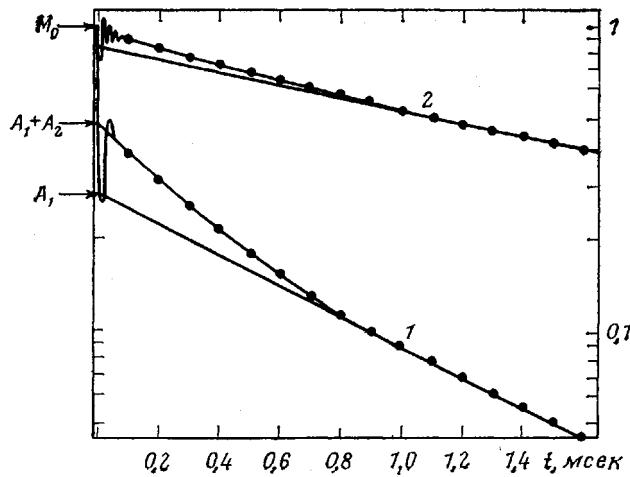


Рис. 1. Типичные спады продольной намагниченности в ВСК при полях  $H_1$ : 1 – 1, 2 – 5 э

релаксацией приближение к равновесию будет осуществляться за счет зееман-дипольной кросс-релаксации. В результате в спин-системе установится единая температура, а намагниченность примет значение

$$M_f = M_0 \frac{H_1^2}{H_1^2 + H_L'^2} \quad (1)$$

При наличии спин-решеточной релаксации процесс установления равновесия в двухрезервуарной модели может быть описан системой кинетических уравнений для спиновых температур [5]

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{H_1^2}{H_L'^2} \tau^{-1} (\alpha - \beta) + T_{1D} (\alpha - \alpha_{\text{равн}}) \\ \frac{d\beta}{dt} &= \tau^{-1} (\beta - \alpha) + T_{1Z} (\beta - \beta_{\text{равн}}), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – обратные спиновые температуры;  $T_{1D}$  и  $T_{1Z}$  – времена спин-решеточной релаксации дипольного и зеемановского резервуаров соответственно;  $\tau$  – время зееман-дипольной кросс-релаксации,  $\alpha_{\text{равн}} = \beta_{\text{равн}} = 0$  в условиях спин-локинг эксперимента. Решение этой системы уравнений для  $\beta$ , пропорциональной измеряемой намагниченности, имеет вид:

$$\beta = A_1 \exp \left( -\frac{t}{T_{1p1}} \right) + A_2 \exp \left( -\frac{t}{T_{1p2}} \right), \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} T_{1p1,2}^{-1} &= \frac{\tau^{-1}(1+H_1^2/H_L'^2) + T_{1Z}^{-1} + T_{1D}^{-1}}{2} \pm \\ &\pm \sqrt{\left[ \frac{\tau^{-1}(1-H_1^2/H_L'^2) + T_{1Z}^{-1} - T_{1D}^{-1}}{2} \right]^2 + \tau^{-2} \frac{H_1^2}{H_L'^2}} \end{aligned} \quad (4)$$

$$A_{1,2} = \pm \frac{\beta_0(\tau^{-1} + T_{1Z}^{-1} - T_{1p1,2}^{-1}) - \alpha_0 \tau^{-1}}{T_{1p1}^{-1} - T_{1p2}^{-1}} \quad (5)$$

Величины  $T_{1p1,2}$  и  $A_{1,2}$  – «измеряемые» в эксперименте времена релаксации и интенсивности;  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  – начальные значения обратных спиновых температур.

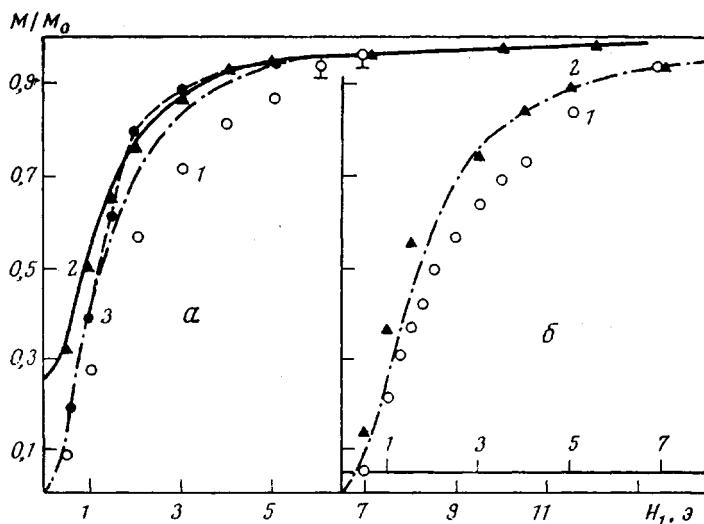


Рис. 2. Зависимости нормированных интенсивностей от поля  $H_1$  в ПЭТФ (а) и ПС (б) при  $298^\circ\text{K}$ :

1 — экспериментальные значения  $A_1/M_0$ , 2 — экспериментальные значения  $A_1 + A_2/M_0$ , 3 — значения  $A_1/M_0$ , рассчитанные по уравнению (5) (пунктирная линия); сплошная линия — теоретическая зависимость  $A_1 + A_2/M_0$  по уравнению (7); штрихпунктирная линия — теоретическая зависимость  $M_1/M_0$  по уравнению (1)

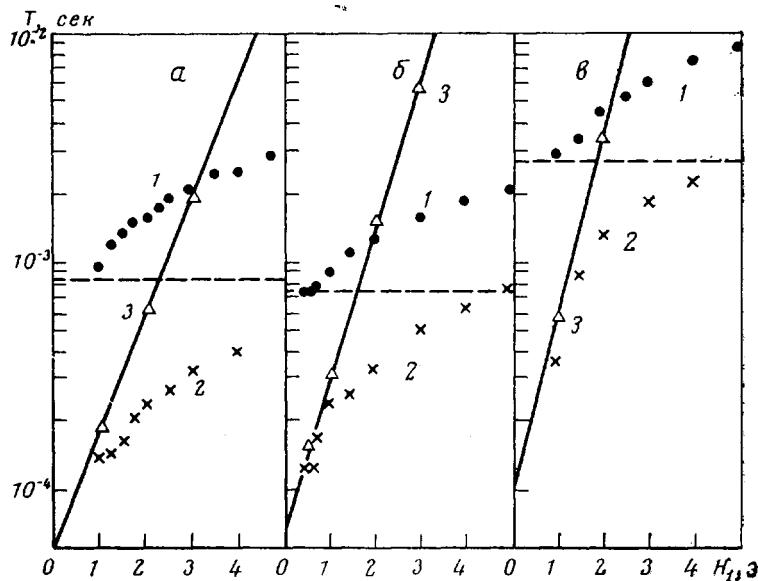


Рис. 3. Зависимости измеряемых времен релаксации  $T_{101}$  (1),  $T_{102}$  (2) и вычисленных из них по уравнению (4) времен зееман-дипольной кросс-релаксации  $\tau$  (3): а — для ПС ( $298^\circ\text{K}$ ), б — ПЭТФ ( $298^\circ\text{K}$ ), в — ПЭТФ ( $223^\circ\text{K}$ ). Пунктирная линия соответствует значению  $T_{1D}$ .

Если принять, что  $\tau$  мало при  $H_1 \ll H_L'$  и быстро увеличивается с увеличением  $H_1$ , то анализ выражения (4) показывает, что длинное время  $T_{101}$  определяется в основном временами спин-решеточной релаксации  $T_{12}$  и  $T_{1D}$ , причем в предельных случаях при  $H_1 < H_L'$   $T_{101} \rightarrow T_{1D}$ , а при  $H_1 \gg H_L'$   $T_{101} \rightarrow T_{12}$ . Короткое время релаксации  $T_{102}$  в случае  $H_1 < H_L'$  практически совпадает с величиной  $\tau$ , а при  $H_1 \gg H_L'$  стремится к  $T_{101}$ .

Анализ поведения интенсивностей показывает, что при  $H_1 \gg H_L'$  величина  $A_1/M_0$  стремится к единице, и спад намагниченности описывается единственной экспонентой с временем релаксации  $T_{101}$ .

На рис. 2 и 3 приведены экспериментальные зависимости времен релаксаций  $T_{1\rho}$  и их интенсивностей от величины поля  $H_1$ . Видно, что в пределах больших и малых значений  $H_1$  поведение измеряемых времен релаксаций и их интенсивностей совпадает с предсказываемой теорией. Так при значениях поля  $H_1 < H_L'$  величина  $T_{1\rho 1} \rightarrow T_{1D}$ , а при  $H_1 \gg H_L' T_{1\rho 2} \rightarrow T_{1D}$  и  $A/M_0 \rightarrow 1$ .

Можно видеть, что теория качественно описывает эксперимент, т. е. она полностью объясняет появление в гомогенном твердом образце двух компонент в спаде продольной намагниченности в ВСК, а также описывает полевую зависимость  $T_{1\rho 1,2}$  и  $A_{1,2}$ , что дает нам возможность провести более детальный анализ нашего эксперимента. Для этого из полученных экспериментальных значений  $T_{1\rho 1,2}$  вычислим значения  $\tau$  и проведем сравнение полевой зависимости  $A_1$  с теоретической, рассчитанной из выражения (5).

Из рис. 3 видно, что вычисленные по формуле (4) значения  $\tau$  для всех трех образцов в области наиболее достоверного получения значений  $\tau(H_1 < 2H_L')$  имеют линейную зависимость от  $H_1$ , причем эти прямые имеют почти одинаковый наклон и пересекают ось ординат в  $H_1=0$  при значениях  $\tau \approx (3-5)T_2$ , т. е. зависимость времени зеeman-дипольной кросс-релаксации можно выразить эмпирической формулой

$$\tau = A \exp(BH_1), \quad (6)$$

где  $A = (3-5)T_2$  и  $B \approx 1,5 \text{ э}^{-1}$ . Следует отметить, что полученная зависимость (6) не совпадает с гауссовой зависимостью от  $H_1$ , известной из литературы [11, 12].

Для вычисления значений  $A_1$  из выражения (5) необходимо знать начальные значения обратных температур  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ . Опираясь на результаты работ [12, 13], применительно к нашей двухрезервуарной модели можно сказать, что в результате теплового контакта  $Z$ - и  $D$ -резервуаров в отсутствие спин-решеточной релаксации уменьшение намагниченности в наиболее холодном резервуаре происходит на  $3/4$  в результате взаимного обмена энергией и на  $1/4$  за счет зеeman-дипольной кросс-релаксации. На основании этого в нашем эксперименте намагниченность после окончания осцилляций должна принять значение

$$A_1 + A_2 = \frac{M_0 - M_f}{4} + M_f = M_0 \frac{H_1^2 + 1/4H_L'^2}{H_1^2 + H_L'^2} \quad (7)$$

Нормированные обратные температуры  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  в этот же момент будут иметь значения

$$\beta_0 = \frac{H_1^2 + 1/4H_L'^2}{H_1^2 + H_L'^2} \quad \alpha_0 = \frac{3}{4} \frac{H_1^2}{H_1^2 + H_L'^2} \quad (8)$$

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости  $(A_1 + A_2)/M_0$  для ПЭТФ и ПС соответственно. Теоретическая зависимость (7), построенная на рис. 2, а, совпадает с экспериментальными точками. Это свидетельствует о том, что и в условиях спин-локинг эксперимента уменьшение намагниченности в результате осцилляций такое же, как и в работах [12, 13].

Используя полученные значения  $\alpha_0$  и  $\beta_0$  выражения (8), рассчитаем по формуле (5) значения  $A_1$ . Результаты расчетов величин  $A_1/M_0$  совместно со значениями  $M_f/M_0$ , полученными для образца ПЭТФ ( $T=298^\circ\text{K}$ ), приведены на рис. 2, а. Видно, что экспериментальные зависимости  $A_1/M_0$  идут несколько ниже обеих теоретических кривых, т. е. в данном случае нет количественного совпадения. Это, возможно, объясняется грубостью двухрезервуарной модели, которая не учитывает более тонкие детали процессов, происходящих в спин-системе.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что в гомогенных твердых полимерах спад намагниченности в ВСК представляет из себя сумму двух

экспонент, причем только наиболее длинная компонента определяется спин-решеточной релаксацией, а короткая обусловлена наличием в спин-системе процессов спиновой динамики. Следовательно, при анализе много-компонентных спадов намагниченности в ВСК, наблюдаемых в гетерофазных системах (например, частично-кристаллические полимеры), необходимо учитывать возможность появления дополнительных компонент спадов, не относящихся к спин-решеточной релаксации и не несущих информации о гетерогенности структуры образца.

Авторы выражают признательность М. И. Родак за полезное обсуждение работы.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
1 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. J. McBrierty, *Polymer*, **15**, 503, 1974.
2. D. C. Douglass, V. J. McBrierty, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4085, 1970.
3. Г. М. Кадиевский, В. Д. Федотов, Р. Г. Гафиятуллин, Докл. АН СССР, **210**, 140, 1973.
4. P. Mansfield, D. Ware, *Phys. Rev.*, **168**, 318, 1968.
5. R. E. Walstedt, *Phys. Rev.*, **138**, 1096, 1965.
6. В. Д. Федотов, Г. М. Кадиевский, Р. Г. Гафиятуллин, В. М. Чернов, Тезисы докладов XI Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973.
7. Г. М. Кадиевский, В. М. Чернов, А. Ш. Агишев, В. Д. Федотов, Сб. Некоторые вопросы физики жидкости, Казань, 1974, стр. 73.
8. Г. М. Кадиевский, Диссертация, 1974.
9. J. Jeener, P. Broekaert, *Phys. Rev.*, **157**, 3332, 1967.
10. Б. Н. Провоторов, Ж. эксперим. и теорет. физ., **41**, 1582, 1961.
11. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
12. М. Гольдман, Спиновая температура и ЯМР в твердых телах, «Мир», 1972.
13. J. Jeener, R. Du Bois, P. Broekaert, *Phys. Rev.*, **139**, A1959, 1965.