Том (А) XXIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1982 № 12

УДК 541.64:543.422

СИГНАЛ СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ ОТ АМОРФНОЙ ЧАСТИ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Григорьев В. П.

Изучено асимптотическое поведение сигнала свободной индукции в изотропном твердом теле в области коротких и длинных времен. Полученные теоретические зависимости хорошо согласуются с экспериментальными данными для ПЭ.

В сигнале свободной индукции от кристаллических полимеров обычно можно выделить вклад от аморфной части. При достаточно низких температурах сигнал от кристаллической доли $A_1(t)$ описывается функцией Абрагама [1]

$$A_1(t)=A_1(0)\exp(-a^2t^2)\frac{\sin bt}{bt} \qquad (1)$$

или зависимостью типа [2]

$$A_1(t)=A_1(0)\exp(-a_1^2t^2)\cos bt, \qquad (2)$$

где a, b, a_1, b_1 — постоянные.

Как установлено в работе [1], вклад $A_2(t)$ от аморфной части в кристаллическом ПЭ достаточно точно представляется суммой двух спадающих функций

$$A_2(t)=A_2(0)\left\{P_1\exp\left[-\sigma_1 f\left(\frac{t}{\tau_1}\right)\right]+P_2\exp\left[-\sigma_2 f\left(\frac{t}{\tau_2}\right)\right]\right\}, \qquad (3)$$

где P_1, P_2, σ_1, σ_2, τ_1, τ_2 — параметры; $f(t/\tau)=\exp(-t/\tau)-1+t/\tau$. Вторая компонента затухает медленнее.

В настоящей работе рассматриваются причины, которые могут объяснить сигнал свободной индукции вида (3). Простое объяснение двухкомпонентной зависимостью (3) основано на предположении о существовании аморфной фазы в двух формах I и II, различающихся по молекулярной подвижности [2]. Несмотря на привлекательность такой интерпретации она сталкивается с определенными трудностями. Во-первых, в экспериментах по спин-решеточной релаксации в ПЭ двух типов аморфной фазы не обнаружено [3]. Поведение этого полимера хорошо описывается моделью, состоящей из кристаллической и однокомпонентной аморфной фаз.

Ситуация может быть объяснена с помощью гипотезы о быстром обмене намагниченностью между кристаллической частью и аморфной фазой I. В этом случае кристаллическая часть и фаза I рассматриваются как одна кристаллическая компонента [4]. Однако при этом необходимо сделать новое допущение о полном отсутствии обмена между кристаллической компонентой и фазой II, так как заселенность кристаллической компоненты, определенная по измерениям спин-решеточной релаксации в широком интервале температур, совпадает с заселенностью, полученной из анализа спада сигнала индукции [3, 4]. Во-вторых, зависимость вида (3) в кристаллических полимерах уверенно обнаруживается при достаточно высоких температурах: в ПЭ при $T>80°$ [2] и в ПЭТФ при $T>100°$ [5]. В этих температурных областях в аморфных частях имеет место интенсивное молекулярное движение и сигнал свободной индукции в высокомолекулярных системах также характеризуется сложной формой, которая может быть представлена суммой спадающих компонент [6]. Для истолкования такой зависимости сигнала свободной индукции привлечение гипотезы

о двухкомпонентности аморфной фазы не является необходимым [6—9]. Изучение сигнала свободной индукции аморфной фазы при низких температурах осложняется неоднозначным видом выражения, аппроксимирующего сигнал от кристаллической фазы. Тем не менее тщательное исследование формы сигнала в ПЭ показало [1], что и в низкотемпературной области сигнал соответствует уравнению (3).

По-видимому, некоторых трудностей при обсуждении экспериментов по магнитной релаксации в твердых аморфных полимерах можно избежать, рассматривая выражение (3) как одну из возможных форм аппроксимации сигнала свободной индукции в однородном изотропном твердом теле. Известно [10], что начальный участок зависимости $A(t)$ $(t\to 0)$ при учете секулярных членов гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия имеет вид

$$A(t)=A(0)\left(1-\frac{M_2}{2}t^2\right),$$

где M_2 — второй момент линии поглощения.

Для продолжения $A(t)$ в область больших t необходимо вычисление моментов следующих порядков. Обычно известны лишь второй и четвертый моменты. Поэтому выбор выражения для $A(t)$ связан с введением дополнительных предположений и подчиняется, в частности, требованию наилучшего описания экспериментальных данных. Примером такой неоднозначности служат выражения (1) и (2). Часто сигнал свободной индукции в широком интервале t хорошо аппроксимируется гауссовой функцией. Как можно заметить, выражение [3] удовлетворяет условию (4), которое накладывается на аппроксимирующую функцию в области малых t. Второй момент M_2 в этом случае определяется выражением

$$M_2=\frac{1}{2}(P_1\sigma_1+P_2\sigma_2)$$

Предсказать теоретически поведение $A(t)$ в длинновременном пределе $(t\to\infty)$ можно, пользуясь уравнением [10]

$$\frac{dA}{dt}=-\int_0^t K(\tau)A(t-\tau)\,d\tau, \tag{5}$$

где $K(\tau)$ — функция памяти.

Спадающая с увеличением τ зависимость $K(\tau)$ может быть представлена в виде ряда. Приближенное выражение для $K(\tau)$ имеет вид

$$K(\tau)=K(0)\exp\left(-\frac{N_2}{2}\tau^2\right),$$

где $K(0)=M_2$, $N_2=M_2\left(\frac{M_4}{M_2^2}-1\right)$ и M_4 — четвертый момент.

Учитывая быстрое затухание $K(\tau)$, для больших t можно заменить верхний предел в выражении (5) на ∞ и считать, что $A(t-\tau)\approx A(t)$ под интегралом.

Таким образом, при $t\to\infty$

$$A(t)\sim\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right), \tag{6}$$

где

$$\frac{1}{T_2}=\int_0^\infty K(\tau)\,d\tau.$$

В области больших t затухание функции, представленной уравнением (3), определяется второй компонентой, которая при $(t/\tau_2)\to\infty$ описывается экспонентой, что соответствует выражению (6).

Дополнительную информацию об асимптотическом поведении сигнала свободной индукции можно получить путем приближенного расчета с ис-

пользованием представлений о локальных магнитных полях, действующих на спины со стороны соседей.

Оператор $\hat{H}_j$, описывающий диполь-дипольное взаимодействие спина I_j с соседями, с учетом лишь секулярных членов имеет вид [11]

$$\hat{H}_j=\sum_k \frac{\gamma^2\hbar^2}{2r_{jk}^3}(1-3\cos^2\theta_{jk})\{2\hat{I}_{jz}\hat{I}_{kz}-\frac{1}{2}(\hat{I}_{j+}\hat{I}_{k-}+\hat{I}_{j-}\hat{I}_{k+})\}, \qquad (7)$$

где $\hat{I}_{k\mp}=\hat{I}_{xk}\mp i\hat{I}_{yk}$, r_{jk} — расстояние между спинами j и k, θ — угол между прямой, соединяющей спины, и направлением внешнего магнитного поля H. Члены в выражении (7), содержащие $\hat{I}_{k-}$ и $\hat{I}_{k+}$ описывают процессы взаимной переориентации спинов. В работе [12] указывается, что эффекты, связанные с этими процессами, в системах, содержащих большое число спинов, можно учесть, считая, что на каждый спин действует флуктуирующее магнитное поле со стороны соседей. Осуществляя в связи с этим классическое рассмотрение соседних спинов, заменим в выражении (7) операторы $\hat{I}_{kz}$ на величину проекции m_k спина I_k на ось z. В первом приближении для определения m_k воспользуемся моделью одиночного спина, взаимодействующего с флуктуирующим полем. Тогда изменение m_k описывается обычным уравнением [13]

$$m_k=m_{k0}\exp\left(-\frac{t}{T_0}\right),$$

где постоянная T_0 определяется параметрами флуктуирующего локального поля, m_{k0} с равной вероятностью принимает значения $\pm{}^1/_2$. Сделанные предположения сводят $\hat{H}_j$ к гамильтониану, описывающему взаимодействие спина с локальными полями и внешним полем H. При вычислении сигнала свободной индукции ограничимся модельным гамильтонианом, учитывающим только продольные компоненты локальных полей

$$\hat{H}=-\gamma\hbar\hat{I}_zH+\gamma\hbar I_z\sum_k B_k m_k(t)+\gamma\hbar\hat{I}_z h(t), \qquad (8)$$

где $h(t)$ — продольная компонента флуктуирующего локального поля, $B_k=\gamma\hbar r_k^{-3}(1-3\cos^2\theta_k)$.

Можно заметить, что при $h\to 0$ и, следовательно, $T_0\to\infty$, т. е. без учета флуктуирующего поля, выражение (8) переходит в модельный гамильтониан, использованный для вычисления сигнала свободной индукции в работе [14].

Составляя и решая уравнение для поперечной компоненты спина, можно получить [14] выражение для сигнала свободной индукции в виде

$$A(t)=A(0)\exp(i\gamma H)\overline{\left\langle\exp\left(i\gamma\sum_k B_k\int_0^t m_k(t')\,dt'\right)\right\rangle_m}\cdot$$

$$\cdot\left\langle\exp\left(i\gamma\int_0^t h(t')\,dt'\right)\right\rangle,$$

где $\langle\ \rangle_m$ означает усреднение по параметрам m_{k0}, $\langle\ \rangle$ — усреднение по случайному процессу $h(t)$, черта сверху — усреднение по координатам.

Предполагая, что $h(t)$ представляет нормальный случайный процесс с экспоненциальной функцией корреляции [14], после первых двух усреднений получим

$$A(t)=A(0)\exp(i\gamma H)\overline{\prod_k\cos\frac{1}{2}\gamma B_kT_0\left[1-\exp\left(-\frac{t}{T_0}\right)\right]}\cdot$$

$$\cdot\exp\left\{-\gamma^2\hbar^2\tau_c^2\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)-1+\frac{t}{\tau_c}\right]\right\},$$

где τ_c — время корреляции случайного процесса $h(t)$, $\overline{h}^2$ — среднеквадратичное значение $h(t)$.

Если пространственное распределение спинов беспорядочное, то усреднение по координатам можно выполнить способом, описанным в работе [14], что дает

$$A(t)=A(0)\exp(i\gamma H)\exp\left\{-c\int\limits_{V-V_m}\left[1-\cos\frac{1}{2}\gamma B(r,\theta)T_0\cdot\right.\right.$$

$$\left.\left.\cdot\left(1-\exp\left(-\frac{t}{T_0}\right)\right)\right]dV\right\}\exp[-F(t)], \qquad (9)$$

где интегрирование проводится по всему объему за исключением $V_m=\frac{4}{3}\pi r_m^3$, r_m — минимальное расстояние между спинами, c — концентрация спинов,

$$F(t)=\gamma^2\overline{h}^2\tau_c^2\left\{\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)-1+\frac{t}{\tau_c}\right\}$$

В области малых времен $t\ll\tau_c$, $t\ll T_0$, $\gamma^2\hbar r_m^{-3}t\ll 1$ и сигнал свободной индукции имеет вид

$$A(t)=A(0)\exp(i\gamma H)\exp(-at^2)\exp\left(-\frac{1}{2}\gamma^2\overline{h}^2t^2\right),$$

где $\quad a=\frac{2\pi}{15}c\gamma^4\hbar^2r_m^{-3}.$

Для больших t, пренебрегая в выражении (9) $\exp\left(-\frac{t}{T_0}\right)$ по сравнению с единицей и интегрируя по всему объему, получим

$$A(t)=A(0)'\exp(-\gamma^2\overline{h}^2\tau_c t)\exp(i\gamma H), \qquad (10)$$

где $\quad A(0)'=A(0)\exp\left(-\frac{16\pi}{9\sqrt{3}}c\gamma^2\hbar T_0\right).$

Приведенные выражения показывают, что поведение огибающей сигнала свободной индукции при $t\to 0$ соответствует уравнению (4), а в области больших времен описывается экспонентой. Однако, как видно из уравнения (10), предэкспоненциальный множитель $A(0)'$ в этом уравнении меньше $A(0)$. Такую же особенность имеет и экспериментальное выражение (3), в котором предэкспоненциальный множитель равен $A(0)P_2$.

Таким образом, имеются основания считать выражение (3) аппроксимацией сигнала свободной индукции в аморфном теле, не связывая его с наличием двух типов аморфной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А.* Высокомолек. соед. А. 1980, т. 22, № 3, с. 624.
2. *Федотов В. Д., Овчинников Ю. К., Абдрашитова Н. А., Кузьмин Н. И.* Высокомолек. соед. А. 1977, т. 19, № 2, с. 327.
3. *Федотов В. Д., Темников А. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 656.
4. *Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2275.
5. *Федотов В. Д., Кадиевский Г. М.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.
6. *Powles J., Hartland A., Kail L. A. E.* J. Polymer Sci., 1961, v. 55, p. 31.
7. *Григорьев В. П., Маклаков А. И., Дериновский В. С.* Высокомолекулярные соед. Б, 1974, т. 16, № 10, с. 737.
8. *Cohen-Addad J. P.* J. Chem. Phys., 1974, v. 60, № 6, p. 2440.
9. *Григорьев В. П.* Изв. высш. учебн. заведений СССР. Физика, 1980, № 7, с. 116.

10. *Хеберлен У., Меринг М.* ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980, с. 284.
11. *Гольдман М.* Спиновая температура и ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1972, с. 292.
12. *Уо Д.* Новые методы ЯМР в твердых телах. М.: Мир, 1978, с. 111.
13. *Сликтер Ч.* Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1967, с. 16.
14. *Александров И. В.* Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1976, с. 340, 357.

Чувашский государственный
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
17.VII.1981

FREE INDUCTION SIGNAL FROM AMORPHOUS PART OF PARTIALLY CRYSTALLINE POLYMERS

Grigor'ev V. P.

Summary

The asymptotic hebaviour of the free induction signal in isotropic solid has been studied in the region of short anf long times. The obtained theoretical dependences are in a good agreement with experimental data for PE.