

УДК 541.64:539.199

**ПРОЯВЛЕНИЕ РЕПТАЦИОННЫХ ДВИЖЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА ДИФФУЗИОННОМ ЗАТУХАНИИ СИГНАЛА
СТИМУЛИРОВАННОГО СПИНОВОГО ЭХА**

Фаткуллин Н. Ф.

Обсуждено влияние флуктуаций характерного времени движения дефектов и длины силовой трубы на форму диффузионного затухания сигнала спинового эха в длинноволновом диапазоне. Если времена корреляций этих флуктуаций больше среднего времени обновления трубы, то диффузионное затухание существенно неэкспоненциально и может быть описано в терминах случайной флуктуирующего коэффициента самодиффузии. По начальному наклону формы диффузионного затухания можно определить истинный коэффициент самодиффузии.

Существующий уровень понимания динамики концентрированных полимерных систем во многом связан с концепцией рептаций. Впервые она обсуждалась в работе де Женна [1] на основе модельных представлений «цепь в трубе» и диффузии «газа дефектов» вдоль макромолекул. Затем эта концепция детально рассматривалась в работе [2] на основе модели примитивной цепи.

Интерес к этим моделям связан как с их наглядностью, так и с тем, что они приводят к ряду новых (по сравнению с получаемыми из более простой модели Рауза [3]) зависимостей для физических величин. При этом, в отличие от аналогичных предсказаний раузовской модели, эти соотношения более адекватно описывают существующие экспериментальные данные [4]. Однако это описание все же не лишено некоторых недостатков.

Один из них общезвестен и связан с тем, что эксперимент дает несколько иное, чем рептационная модель, соотношение для зависимости вязкости от ММ $\eta \sim M^{3/4}$ (теоретическое соотношение $\eta \sim M^3$). Проблема, возникающая в связи с этим, составляет предмет обсуждения ряда теоретических работ [5].

Другой недостаток «стандартной» рептационной модели будет предметом обсуждения в настоящей работе. Речь идет о результатах экспериментальных исследований трансляционной подвижности макромолекул методом спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля (ССЭ) [6–8].

В методе ССЭ измеряемой величиной [9], называемой амплитудой диффузионного затухания сигнала стимулированного спинового эха, является следующая динамическая корреляционная функция макромолекул:

$$A = \frac{1}{N_1} \sum_{j=1, \dots, N_1} \left\langle \exp \left[-i\gamma G \int_0^\delta (z_j(t+\tau) - z_j(\tau)) d\tau \right] \right\rangle, \quad (1)$$

где G , δ , t – экспериментально контролируемые параметры; G – величина (в рассматриваемом случае прямоугольных) импульсных градиентов магнитного поля вдоль оси z ; δ – длительность градиентных импульсов; t – время «диффузии», т. е. интервал между первым и вторым градиентными импульсами; γ – гиromагнитное отношение ядер макромолекул (как правило, протонов); $z_j(\tau)$ – координата j -го ядра макромолекулы вдоль оси ориентации магнитного поля в момент времени τ ; N_1 – общее число ядер

макромолекулы, дающих вклад в сигнал ЯМР; знак $\langle \rangle$ обозначает статистическое усреднение.

Как правило, эксперименты методом ССЭ осуществляются так, что имеет место неравенство

$$t \gg \delta \quad (2)$$

Это позволяет пренебречь смещениями ядер макромолекул на временных интервалах порядка δ по сравнению со смещениями на временных интервалах порядка t . Поэтому выражение (1) для амплитуды A можно упростить

$$A = \frac{1}{N_1} \sum_{j=1, \dots, N_1} \langle \exp [-i\gamma G\delta (z_j(t) - z_j(0))] \rangle \quad (3)$$

Отсюда видно, что при выполнении условия (2) амплитуда диффузионного затухания совпадает с динамическим некогерентным структурным фактором макромолекул [2], измеряемым методом неупругого рассеяния нейтронов. При этом аналогом волнового вектора рассеяния нейтронов в методе ССЭ будет величина $\gamma G\delta$.

Некогерентный динамический фактор в рамках «стандартной» рептационной модели рассчитывали в работе [2]. Для целей нашей работы достаточно воспользоваться результатами их расчетов в длинноволновом диапазоне, т. е. при выполнении условия

$$\gamma G\delta R \ll 1, \quad (4)$$

где R — радиус Флори макромолекулы.

Дело в том, что в обсуждаемых работах [6–8] ММ макромолекул и параметры G и δ выбраны так, что имеет место неравенство (4). В длинноволновом диапазоне для амплитуды диффузионного затухания, воспользовавшись результатами расчетов работы [2] и аналогией между волновым вектором и фактором $\gamma G\delta$, можно получить следующее выражение:

$$A = \exp (-\gamma^2 G^2 \delta^2 D t), \quad (5)$$

где D — коэффициент самодиффузии исследуемых макромолекул.

Отсюда видно, что амплитуда диффузионного затухания экспоненциально спадает с ростом параметра G^2 и, при выполнении условия $\delta^2 t = \text{const}$, диффузионное затухание не зависит от времени t . Однако в работах [6–8] обнаружено существенно неэкспоненциальное затухание и зависимость от времени диффузии амплитуды диффузионного затухания, причем (что особо отмечалось авторами) неэкспоненциальность затухания амплитуды не связана с небольшой полидисперсностью исследовавшихся систем.

Устранение указанного разногласия составляет основную задачу настоящей работы. Ниже будет показано, что она может быть решена путем некоторой модификации «стандартной» рептационной модели де Женна — Доя — Эдвардса в духе обобщенной модели Венделя — Нуланди [5].

«Стандартная» рептационная модель. Существо этой теории [1, 2] состоит в том, что постулируется ограниченная в поперечных направлениях по отношению к контуру скелетной цепи способность к пространственным перемещениям сегментов макромолекулы. Эффективно движение макромолекулы осуществляется как бы в трубе, топологически эквивалентной конформации ее скелетной цепи.

Количественно эта ограниченность описывается либо параметром d (диаметром трубы), либо параметром N_e (количество сегментов Куна макромолекулы, заключенных между концами частей макромолекулы, касающимися стенок трубы; количеством сегментов между соседними зацеплениями). Эти параметры связаны друг с другом простым соотношением [1, 4]

$$d_0 \approx a_0 N_e^{1/2}, \quad (6)$$

где a_0 — длина сегмента Куна.

Интенсивность локальных (сегментальных) движений макромолекул описывается микроскопическим времененным параметром τ_0 . Этот параметр является мерой среднего времени, за которое отдельный дефект конфор-

мации макромолекулы смещается вдоль ее скелетной цепи на один сегмент, или среднего времени элементарных конформационных перестроек, совместимых с конфайнментом (заключением) макромолекулы в трубообразной области. Результат этих перестроек — смещение сегментов в пространстве на расстоянии порядка собственных линейных размеров.

Движение отдельного дефекта вдоль скелетной цепи макромолекулы в «стандартных» рептационных моделях принято рассматривать как случайное блуждание [1]. Тогда за время порядка

$$\tau_d \approx \tau_0 N^2 \quad (7)$$

(N — количество сегментов Куна в макромолекуле) каждый из дефектов успевает распространиться по всей макромолекуле.

За времена порядка τ_d (это время в работе [1] называется временем установления равновесия в «газе дефектов») устанавливается когерентное движение макромолекулы как целой внутри силовой трубы. Время τ_d аналогично максимальному времени релаксации в модели Рауза, причем за это время каждый сегмент макромолекулы смещается вдоль центральной линии силовой трубы на расстояния порядка радиуса Флори $R = a_0 N^{1/2}$.

Когерентные движения макромолекулы как целого вдоль центральной линии силовой трубы, осуществляющиеся за времена, равные τ_d , будем называть элементарными рептациями, а само время τ_d — временем элементарной рептации.

На каждом линейном участке трубы протяженностью d в среднем размещается порядка N_e сегментов Куна (соотношение (5)). Поэтому в результате элементарной рептации за пределы «старой» силовой трубы выходит число сегментов порядка

$$n_r \approx N_e R / d \approx (N N_e)^{1/2} \quad (8)$$

Ушедшие из «старой» силовой трубы сегменты могут снова вернуться в нее в результате следующей рептации, причем вероятность возврата равна 0,5. Поэтому требуется порядка

$$\alpha \approx (N / (N N_e)^{1/2})^2 = N / N_e \quad (9)$$

рептаций для того, чтобы макромолекула полностью вышла из старой силовой трубы. Этот процесс называется «обновлением» трубы [1] и характеризуется временем обновления трубы T_r .

Из соотношения (9) ясно, что время T_r можно оценить следующим образом (другие способы, приводящие к этой же оценке, содержатся в работах [1, 2, 4])

$$T_r \approx \alpha \tau_d \approx \tau_0 N^3 / N_e \quad (10)$$

За время порядка T_r макромолекула смещается на расстояния порядка R , а при временах $t > T_r$ движение макромолекулы переходит в диффузионный режим и описывается коэффициентом самодиффузии [1, 2, 4]

$$D \approx \frac{R^2}{T_r} \approx \frac{a_0^2}{\tau_0} \cdot \frac{N_e}{N^2} \quad (11)$$

Обобщенные рептационные модели. Из приведенных выше соотношений видно, что динамические характеристики макромолекул в традиционных рептационных моделях, по сути дела, определяются двумя параметрами — τ_0 и N_e . Параметр τ_0 , как уже отмечалось, является мерой интенсивности элементарных конформационных перестроек, совместных с конфайнментом, N_e — величина, характеризующая степень зацеплений макромолекулы, причем они являются лишь средними значениями соответствующих характеристик. Ясно, что это описание довольно грубое, поскольку не учитывает возможных изменений со временем как степени зацеплений макромолекулы, так и интенсивности конформационных перестроек.

Подобные временные зависимости можно достаточно общим способом учесть, рассматривая параметры τ_0 и N_e не как заданные константы теории, а как некоторые заданные стационарные случайные процессы $\tau_0(t)$ и $N_e(t)$, т. е. случайные стационарные функции времени.

Рассмотрение $N_e(t)$ как случайной функции времени эквивалентно учету флуктуации длины силовой трубы. Подобное рассмотрение в менее общих терминах в связи с проблемой аномального значения показателя зависимости вязкости от ММ осуществлялось в ряде работ [5].

Рассмотрение параметра $\tau_0(t)$ как случайной функции времени эквивалентно учету корреляций между отдельными элементарными перестройками: осуществление одних может ускорять или, наоборот, замедлять осуществление других. Попытка учета этого обстоятельства была предпринята в работе Венделя и Нулади [5], предложивших обобщенную модель рептации. Суть этого обобщения состоит в такой модификации традиционной модели рептаций, что распространение отдельных конформационных дефектов макромолекулы вдоль скелетной цепи рассматривается не просто как случайные блуждания, а как заторможенные блуждания вдоль цепи макромолекулы.

Очевидно, что «стандартная» модель рептаций является частным случаем общих моделей. Действительно, если времена корреляций τ_k' и τ_k'' случайных процессов $\tau_0(t)$ и $N_e(t)$ меньше среднего времени рептации τ_d , то результаты обобщенных моделей совпадут с результатами стандартной. Это связано с тем, что в этом случае за время порядка τ_d все случайно изменяющиеся параметры успеют хорошо усредниться.

Не исключено, что для полимерных систем с достаточно большой ММ должна быть справедлива стандартная теория рептаций. Это возможно в том случае, если времена корреляций τ_k' и τ_k'' случайных процессов $\tau_0(t)$ и $N_e(t)$ слабо зависят от ММ макромолекулы. Время же $\tau_d \approx \tau_0 N^2$, поэтому всегда возможно $\tau_d \gg \tau_k', \tau_k''$. Априори не известно, чему равна эта «достаточно большая ММ». Поэтому рассмотрение обобщенных рептационных моделей представляет значительную пользу для объяснения экспериментально наблюдаемых аномалий.

Для определенности ниже обсудим наиболее простое обобщение рептационной модели, связанное с тем, что величину $\tau_0(t)$ будем рассматривать как некоторый заданный стационарный случайный процесс. Интересующая нас проблема — расчет амплитуды диффузионного затухания.

Особенности диффузионного затухания амплитуды сигнала стимулированного спинового эха. Существующие экспериментальные исследования методом ССЭ трансляционной подвижности макромолекул осуществляются (по чисто техническим причинам) в длинноволновом диапазоне, т. е. при выполнении неравенства (3). Поэтому будем предполагать, что время корреляции τ_k' случайного процесса больше среднего времени обновления T_r . В противном случае за время осуществления эксперимента (время «диффузии» t) все случайно изменяющиеся параметры усредняются и результат расчетов совпадет с выражением (5).

В традиционной модели рептаций количество элементарных рептаций \mathcal{P} пропорционально необходимому для этого времени

$$t = \mathcal{P} \tau_d \quad (12)$$

Подставим это соотношение в выражение (5) для амплитуды диффузионного затухания

$$A = \exp(-\gamma^2 G^2 \delta D \tau_d \mathcal{P}) \quad (13)$$

Воспользовавшись соотношениями (7) и (13), фактор $D \tau_d$ представим в виде

$$D \tau_d \cong \frac{a_0^2 N_e}{\tau_0 N^2} \quad \tau_0 N^2 = a_0^2 N_e \quad (14)$$

Используя соотношение (14), преобразуем выражение (13) к виду

$$A = \exp(-\gamma^2 G^2 \delta^2 a_0^2 N_e \mathcal{P}) \quad (15)$$

В рассматриваемом варианте обобщенной модели рептаций для амплитуды затухания можно получить выражение, формально совпадающее с соотношением (15). Для этого необходимо повторить все рассуждения и расчеты работы [2] в рамках модели примитивной цепи с тем только от-

личием, что во всех этих расчетах время t необходимо выразить через количество рептаций, совершенных макромолекулой.

Существенное отличие от работы [2] состоит в том, что теперь между величинами $\mathcal{P}(t)$ и t не выполняется соотношение (12): в обобщенной модели $\mathcal{P}(t)$ является некоторой случайной функцией времени.

Продифференцируем выражение (15) по времени

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\gamma^2 G^2 \delta^2 D(t) A(t), \quad (16)$$

где

$$D(t) = a_0^2 N_e \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = \frac{a_0^2 N_e}{\tau_0(t)} \cdot \frac{1}{N^2}$$

Величина $D(t)$ имеет размерность коэффициента диффузии и является случайной функцией времени (некоторым случайнм процессом). О множестве значений случайной величины $D(t)$ будем говорить как о спектре случайных значений коэффициентов самодиффузии макромолекулы, а о каждой из реализаций случайного процесса $D(t)$ как о движении со случайным коэффициентом диффузии.

Истинный коэффициент самодиффузии макромолекулы D в нашем рассмотрении является средним значением $\langle D(t) \rangle$ случайной величины $D(t)$. Диффузионный режим движения макромолекул выполняется не при условии $t > t_r$, как это имеет место в традиционной модели, а при $t > \tau_k'$.

Интегрируя уравнение (16), получим

$$A(t) = \exp \left(-\gamma^2 G^2 \delta^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right) \quad (17)$$

Экспериментально измеряемая амплитуда затухания получается из соотношения (17) путем усреднения по всем реализациям случайного процесса $D(\tau)$

$$\bar{A}(t) = \left\langle \exp \left(-\gamma^2 G^2 \delta^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right) \right\rangle \quad (18)$$

Отметим, что описание $A(t)$ в терминах случайных коэффициентов самодиффузии является достаточно общим. Путем модификации вышеприведенных рассуждений можно было бы рассмотреть ситуации, когда и $N_e(t)$ и $\tau_0(t)$ являются случайными функциями, и прийти к соотношению типа (17). Существенно лишь, чтобы времена корреляций τ_k' и τ_k'' были больше среднего времени обновления трубы T_r .

Будем говорить, что в течение времени t средний коэффициент самодиффузии был равен x , если имело место соотношение

$$\int_0^t D(\tau) d\tau = xt \quad (19)$$

Расчет выражения (18) для амплитуды затухания удобно провести в два этапа: на первом просуммировать по всем реализациям случайного процесса $D(\tau)$ к моменту времени t , характеризовавшимся средним коэффициентом диффузии, равным x ; на втором просуммировать по всем возможным значениям величины x . Осуществив это, получим

$$\bar{A}(t) = \int_0^\infty p(x, t) \exp(-\gamma^2 G^2 \delta^2 xt) dx, \quad (20)$$

где $p(x, t)$ – плотность вероятности, отвечающая движению макромолекулы со средним коэффициентом самодиффузии в течение времени t равным x .

Конкретный вид функции $p(x, t)$ однозначно определяется случайнм процессом $D(t)$, т. е. конкретными моделями флюктуационного поведения величин $N_e(t)$ и $\tau_0(t)$. Для дальнейшего существенны лишь самые общие

свойства:

$$p(x, t) = \begin{cases} p(x) & \text{при } t \ll \tau_k \\ \delta(D - x) & \text{при } t \gg \tau_k, \end{cases} \quad (21)$$

где $p(x)$ — плотность вероятности случайной величине $D(t)$ иметь значение равное x в момент времени $t=0$; τ_k — время корреляции случайного процесса $D(t)$, т. е. характерное время усреднения случайных коэффициентов самодиффузии; $D=\langle D(t) \rangle = \int p(x) dx$ — среднее значение случайной величины $D(t)$, т. е. истинный коэффициент самодиффузии; $\delta(D-x)$ — функция Дирака.

Из соотношений (20) и (21) видно, что амплитуда A в общем случае неэкспоненциально спадает с ростом G^2 . Причем по мере увеличения времени диффузии, т. е. величины t , неэкспоненциальность уменьшается. Отметим, что эти особенности поведения функции $A(t)$ наблюдались экспериментально [6–8].

Интересно обсудить физический смысл величины начального наклона величины $\bar{A}(t)$. Для этого правую часть соотношения (17) удобно разложить в ряд Тейлора

$$\bar{A}(t) = 1 - \gamma^2 G^2 \delta^2 t \langle D(t) \rangle + \dots \quad (22)$$

Отсюда видно, что начальный наклон функции $A(t)$ не зависит от времени диффузии (при $\delta^2 t = \text{const}$) и однозначно определяется коэффициентом самодиффузии макромолекул. Это позволяет экспериментально измерять коэффициенты самодиффузии макромолекул при временах t порядка времени корреляции случайного процесса τ_k , т. е. при условиях, когда собственно диффузионный режим движения еще не наступил.

Сделаем численные оценки, основанные на экспериментальных данных о растворе ПС с $M_n=0,38 \cdot 10^6$ в CCl_4 при концентрации полимера $135 \text{ кг}/\text{м}^3$, опубликованных в работе [10]. $\tau_k \sim 0,5 \text{ с}$ — характерное время изменения амплитуды A в зависимости от t , $T_r \approx R^2/T \sim 10^{-3} \text{ с}$. Таким образом, в этой системе $T_r \ll \tau_k$, что указывает на реальность обсуждаемых в данной статье механизмов самодиффузии.

Автор благодарен А. И. Маклакову и В. Д. Скирде за внимание к работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Gennes P. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 3, p. 572.
2. Doi M., Edwards S. F. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1978, v. 74, № 10, p. 1789.
3. Rouse P. E. J. Chem. Phys., 1954, v. 21, № 5, p. 1273.
4. Де Жен П. Идеи скайлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
5. Wendel H., Noolandi J. Macromolecules, 1982, v. 15, № 3, p. 1318.
6. Скирда В. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1979.
7. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Пименов Г. Г., Стежко А. Г. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах», Рига, 1977, с. 85.
8. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 3.
9. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. М.: Наука, 1976. 352 с.
10. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 12, с. 2502.

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

Поступила в редакцию
16.VII.1985

MANIFESTATION OF REPTATION MOTIONS OF MACROMOLECULES ON DIFFUSIONAL ATTENUATION OF THE STIMULATED SPIN ECHO SIGNAL

Fatkullin N. F.

Summary

The effect of fluctuations of characteristic time of defects motion and of the length of the force pipe on the profile of diffusional attenuation of the spin echo signal in the long-wave range is discussed. When the correlation times of these fluctuations are more than the average time of pipe regeneration the diffusional attenuation has the essentially nonexponential character and can be described in terms of the coefficient of self-diffusion fluctuating at random. The true coefficient of self-diffusion can be determined from the initial slope of diffusional attenuation.