

УДК 541.64:543.422.25

Ю. Я. Готлиб, И. М. Неелов, И. А. Торчинский, В. А. Шевелев

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕН КОРРЕЛЯЦИИ
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
 ^{13}C И ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА**

Рассмотрены зависимости времени спин-решеточной релаксации T_{1c} и эффекта Оверхаузера для различных распределений времен корреляции, используемых для описания релаксационных свойств полимеров. Установлена зависимость T_{1c} и величины ядерного эффекта Оверхаузера (как функции ω_{st} , где ω_c – резонансная частота, а t – характерное для данного спектра время) от формы, ширины и асимптотического поведения спектров времен корреляции для малых и больших времен. Эти величины чувствительны к параметрам релаксационных спектров и могут служить для их дискриминации.

В последнее время к традиционным методам изучения локальных динамических свойств макромолекул добавился ядерный эффект Оверхаузера [1–5]. Спектральное проявление эффекта Оверхаузера заключается в том, что насыщение линии поглощения спектра ЯМР одного из взаимодействующих ядер, например водорода ^1H , ведет к резкому увеличению интенсивности линии спектра другого ядра, например ^{13}C . Коэффициент усиления сигнала η зависит от соотношения спектральных интенсивностей (фурье-компонент корреляционной функции) для резонансной частоты ω_c ядра ^{13}C и разности ($\omega_h - \omega_c$) и суммы ($\omega_h + \omega_c$) резонансных частот ядер водорода и ^{13}C [1–5]. Величина η представляется в виде

$$\eta = \frac{\gamma_h}{\gamma_c} \left[\frac{6I(\omega_h + \omega_c) - I(\omega_h - \omega_c)}{6I(\omega_h + \omega_c) + I(\omega_h - \omega_c) + 3I(\omega_c)} \right] \quad (1)$$

Здесь γ_h и γ_c – гиromагнитные отношения для ^1H и ^{13}C [6]

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt, \quad (2)$$

$G(t)$ – корреляционная функция, описывающая динамику межъядерного вектора (в случае изотропной диффузии $G(t) = \exp(-t/\tau_d)$, где τ_d – дебаевское время вращательной диффузии). В дальнейшем (как это принято в литературе [1]) будем рассматривать величину ядерного эффекта Оверхаузера $NOE = 1 + \eta$, которая (с учетом того, что $\gamma_h/\gamma_c = 3,976$) имеет вид

$$NOE = 1 + \eta = 1 + 3,976 \frac{6I(4,976\omega_c) - I(2,976\omega_c)}{6I(4,976\omega_c) + I(2,976\omega_c) + 3I(\omega_c)} \quad (3)$$

Характерным свойством полимерных систем в растворах и в массе является наличие спектров времен релаксации (корреляции) [7–12]. Релаксационные спектры отвечают либо различным моделям цепи, либо динамической гетерогенности полимера. В работах [2–5] рассматривалось проявление некоторых видов спектров, в частности распределение Коула – Коула в эффекте Оверхаузера.

Задача настоящей работы – исследование и сопоставление того, как форма и ширина различных спектральных распределений влияют на за-

кономерности ядерной магнитной релаксации, в частности на частотно-временные зависимости ядерного эффекта Оверхаузера *NOE* и времени спин-решеточной релаксации (для ядер ^{13}C) T_{1c}

$$1/T_{1c} = \frac{1}{20} \left(\frac{\gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{r^6} \right) [6I(4,976\omega_c) + I(2,976\omega_c) + 3I(\omega_c)] \quad (4)$$

Здесь r — среднее расстояние между ядрами ^1H и ^{13}C .

При наличии спектра времен корреляции $G(t) = \sum f_i \exp(-t/\tau_i)$ или для непрерывного распределения

$$G(t) = \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} L(\tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (5)$$

соответственно

$$I(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{2\tau L(\tau) d \ln \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (6)$$

В формулах (5) и (6) $L(\tau)$ — функция распределения (спектральной плотности) времен τ в $\ln \tau$ -шкале.

Симметричные распределения. Типичными симметричными распределениями (в $\ln \tau$ -шкале), применяющимися при описании динамики полимеров, являются распределение Коула — Коула и ящичное распределение Фрелиха [9, 11]. Влияние распределения Коула — Коула на *NOE* рассмотрено в работе [3]. Остановимся на анализе проявления ящичного распределения в *NOE* и T_{1c} и сопоставим его результаты с результатами работы [3]. Функция $L(\tau)$ для распределения Фрелиха имеет вид

$$L(\tau) = 1/\ln(\tau_{\max}/\tau_{\min}) = 1/\ln \alpha \begin{cases} \tau < \tau_{\max} \\ \tau > \tau_{\min} \end{cases} \quad (7)$$

$$L(\tau) = 0 \begin{cases} \tau > \tau_{\max} \\ \tau < \tau_{\min} \end{cases}$$

Для этого симметричного относительно среднегеометрического времени корреляции $\tau_0 = \sqrt{\tau_{\max} \tau_{\min}}$ распределения характерен резкий ступенчатый спад $L(\tau)$ при $\tau > \tau_{\max}$ и при $\tau < \tau_{\min}$. Отвечающее этому распределению $I(\omega)$ имеет вид (ср. с [13])

$$I(\omega) = \left(\frac{2}{\omega \ln \alpha} \right) \arctg \left[\frac{x(\alpha-1)}{\sqrt{\alpha}(1+x^2)} \right] \quad (8)$$

где $x = \omega \tau_0$, $\alpha = \tau_{\max}/\tau_{\min}$.

Соответствующие выражения для T_{1c} и *NOE*

$$1/T_{1c} = \frac{1}{20} \left(\frac{\gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{r^6} \right) [6I(x^+) + I(x^-) + 3I(x)] \quad (9)$$

$$NOE = 1 + 3,976 \{(6I(x^+) - I(x^-)) / (6I(x^+) + I(x^-) + 3I(x))\}$$

Здесь $x = \omega_c \tau_0$, $x^+ = 4,976x$, $x^- = 2,976x$.

Зависимости T_{1c} и *NOE* от $\omega_c \tau_0$ для распределения Фрелиха представлены на рис. 1 и 2. Как следует из полученных результатов, зависимости *NOE* ($\omega_c \tau_0$) в области $\omega_c \tau_0$, близкой к единице, для обоих симметричных распределений сходны по форме. Они пересекаются в точке $NOE = 1,76$. Существенные различия однако проявляются в области $\omega_c \tau_0 \gg 1$ и $\omega_c \tau_0 \ll 1$. Это связано с различным асимптотическим поведением для этих распределений в областях больших и малых τ . Если для ящичного распределения характерен резкий спад в области $\tau_{\max} > \tau$ и $\tau < \tau_{\min}$, то для широкого и медленно спадающего распределения Коула — Коула

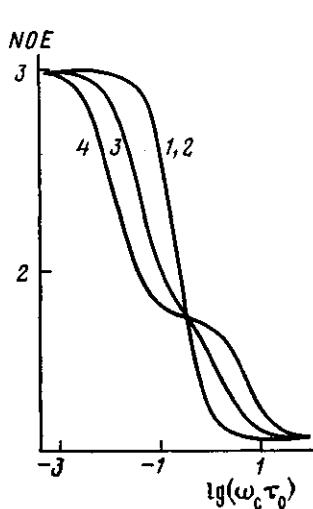


Рис. 1

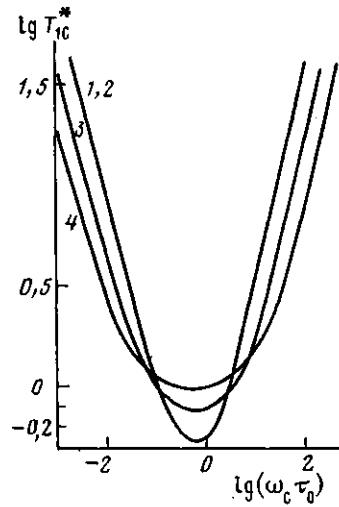


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость NOE от $\lg(\omega_c \tau_0)$ для распределения Фрелиха при $\alpha=1$ (1), 2 (2), 100 (3) и 1000 (4)

Рис. 2. Зависимость $\lg T_{1c}^*(T_{1c}^*=\gamma_h^2 \gamma_c^2 \hbar^2 T_{1c}/10\omega_c r^4)$ от $\lg(\omega_c \tau_0)$ для распределения Фрелиха при $\alpha=1$ (1), 2 (2), 100 (3) и 1000 (4)

характерно следующее поведение $L(\tau)$: в области $0 < \tau < \tau_0$ $L(\tau) \sim \tau^\beta$, а в области $\tau \gg \tau_0$, $L(\tau) \sim \tau^{-\beta}$ (здесь τ_0 — время корреляции, при котором $L(\tau)$ максимально, а β — параметр ширины распределения [7–9, 12]). Асимптотические значения NOE для распределения времен корреляции Фрелиха совпадают со значениями NOE для одного времени корреляции и равны соответственно $NOE(\omega_c \tau_0 \gg 1) = 1,153$ и $NOE(\omega_c \tau_0 \ll 1) = 2,988$ [1]. При столь резком спаде $L(\tau)$, как это имеет место в распределении Фрелиха, асимптотика NOE не чувствительна к ширине распределения α в отличие от распределения Коула — Коула. В последнем случае асимптотические значения NOE оцениваются из следующих соотношений, которые получаются из формулы (6)

$$NOE(\omega_c \tau_0 \rightarrow \infty) = 1 + 3,976 \frac{6/(4,976)^{1+\beta} - 1/(2,976)^{1+\beta}}{6/(4,976)^{1+\beta} + 1/(2,976)^{1+\beta} + 3} \quad (10)$$

$$NOE(\omega_c \tau_0 \rightarrow 0) = 1 + \frac{6/(4,976)^{1-\beta} - 1/(2,976)^{1-\beta}}{6/(4,976)^{1-\beta} + 1/(2,976)^{1-\beta} + 3}$$

Поведение $T_{1c}(\omega_c \tau_0)$, как следует из рис. 2 и наших расчетов для распределения Коула — Коула, в области минимума также примерно одинаково для обоих симметричных распределений, однако сильно отличается в областях, далеких от минимума. Если для спектра Коула — Коула форма кривых в областях $\omega_c \tau_0 \gg 1$ и $\omega_c \tau_0 \ll 1$ очень сильно зависит от параметра ширины спектра β ([3, 13]), то кривые $T_{1c}(\omega_c \tau_0)$ в этих областях для распределения Фрелиха практически параллельны зависимости T_{1c} для одного времени. Отметим также, что в отличие от случая гомогенных ядер, например T_{1n} для водорода [13], минимум T_{1c} не совпадает (по шкале $\lg(\omega_c \tau_0)$) для всех значений α и β , а сдвигается в сторону $\omega_c \tau_0 < 1$ по мере уширения спектра.

Асимметричный спектр Коула — Девидсона [10]. Спектр простирается от $\tau \rightarrow 0$ до τ_{\max} , т. е. спектр затянут в область малых времен корреляции

$$L(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \pi \gamma}{(\tau_{\max}/\tau - 1)^\gamma} \quad (11)$$

Поведение $L(\tau)$ в области $\tau \ll \tau_{\max}$ напоминает поведение $L(\tau)$ для распределения Коула — Коула: $L(\tau) \sim \tau^\gamma$, а при $\tau \rightarrow \tau_{\max}$, $L(\tau) \rightarrow \infty$ [12].

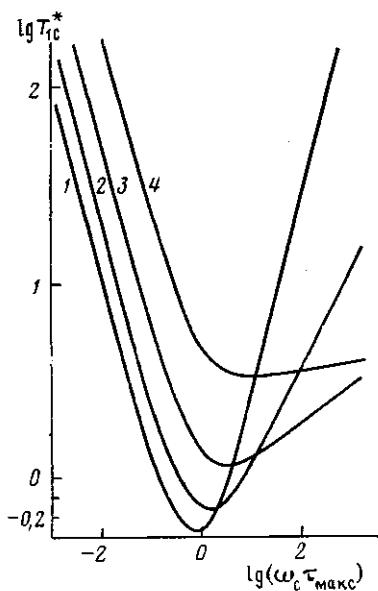


Рис. 3

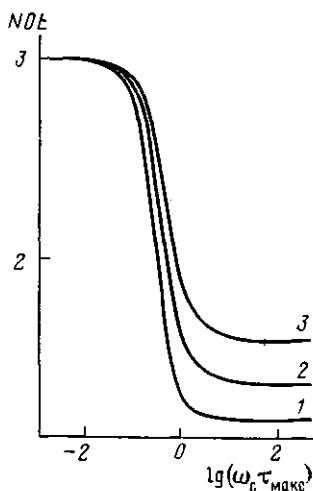


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\lg T_{1c}^*$ от $\lg (\omega_c \tau_{\max})$ для распределения Коула – Девидсона при $\gamma=1$ (1); 0,5 (2); 0,2 (3) и 0,05 (4)

Рис. 4. Зависимость NOE от $\lg (\omega_c \tau_{\max})$ для распределения Коула – Девидсона при $\gamma=0,9$ (1); 0,5 (2) и 0,2 (3)

Этому спектру соответствует [13]

$$I(\omega) = \frac{2}{\omega} \frac{\sin(\gamma \operatorname{arctg}(x))}{(1+x^2)^{1/2}}, \quad (12)$$

где $x=\omega_c \tau_{\max}$.

Зависимости $T_{1c}(\omega_c \tau_{\max})$ и $NOE(\omega_c \tau_{\max})$ для этого случая представлены на рис. 3 и 4. Особенности спектра Коула – Девидсона сказываются в том, что если в области $\omega_c \tau_{\max} \ll 1$ асимптотическое значение NOE равно 2,988 (совпадает с NOE для одного времени), то в области $\omega_c \tau_{\max} \gg 1$ асимптотическое значение NOE зависит от параметра ширины спектра γ . Это связано с тем, что поведение при малых ω определяется резким обрывом $L(\tau)$ в области $\tau > \tau_{\max}$, а поведение NOE в области больших ω определяется вкладом малых времен спектра, в области которых спектр слабо убывает.

Асимметричное «зеркально-обращенное» (в $\ln \tau$ -шкале) распределение времен корреляции Коула – Девидсона. Это распределение имеет вид

$$L(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \pi \gamma}{(\tau/\tau_{\min} - 1)}, \quad (13)$$

где γ (параметр ширины распределения) простирается от τ_{\min} до ∞ .

Рассматриваемый спектр имеет интегрируемую особенность в области τ_{\min} в отличие от предыдущего, который имеет особенность в области τ_{\max} . Это распределение характерно для таких динамических моделей цепи, как модель Каргина – Слонимского – Рауза, модель цепи, состоящей из жестких элементов, модели цепи на тетраэдрической решетке [12]. При произвольном γ величина $I(\omega)$ для обращенного распределения Коула – Девидсона имеет вид

$$I(\omega) = \frac{2}{\omega} x^\gamma \frac{\sin(\gamma \operatorname{arctg}(1/x))}{(1+x^2)^{1/2}} \quad (14)$$

Здесь $x=\omega \tau_{\min}$.

Как следует из результатов, представленных на рис. 5 и 6, зависимости $NOE(\omega \tau_{\min})$ и $T_{1c}(\omega \tau_{\min})$ также являются зеркально-обращенны-

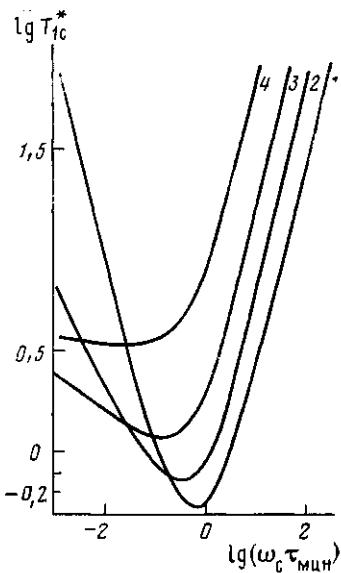


Рис. 5

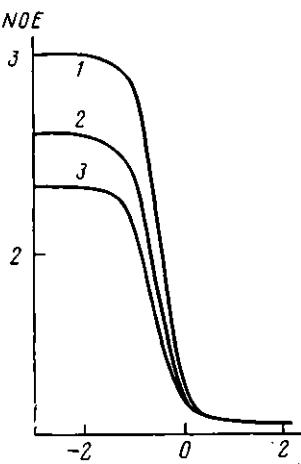


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\lg T_{1c}^*$ от $\lg (\omega_c \tau_{\min})$ для зеркально-обращенного распределения Коула - Девидсона при $\gamma=1$ (1); 0,5 (2); 0,2 (3) и 0,05 (4)

Рис. 6. Зависимость NOE от $\lg (\omega_c \tau_{\min})$ для зеркально-обращенного распределения Коула - Девидсона при $\gamma=1$ (1); 0,7 (2) и 0,5 (3)

ми по отношению к распределению Коула - Девидсона. В области $\omega_c \tau_{\min} \gg 1$ асимптотическое поведение NOE не зависит от γ , тогда как в области $\omega_c \tau_{\min} \ll 1$ асимптотические значения NOE определяются шириной спектра, т. е. величиной γ . Зависимость $NOE(\omega_c \tau_{\min} \ll 1)$ от γ определяется следующим выражением:

$$NOE(\omega_c \tau_{\min} \ll 1) = 1 + 3,976 \frac{6(4,976)^{\gamma-1} - (2,976)^{\gamma-1}}{6(4,976)^{\gamma-1} + (2,976)^{\gamma-1} + 3} \quad (15)$$

Остановимся подробнее на случае $\gamma=0,5$. Зеркально-обращенное распределение Коула - Девидсона при $\gamma=0,5$ отвечает тетраэдрической модели цепи, рассмотренной Моннери с сотр. Корреляционная функция $G(t)$ для трехзвенной кинетической единицы, предложенной в работах [14, 15], имеет вид [12, с. 162]

$$G(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp \{-2W(1-\cos \psi)\} d\psi \quad (16)$$

Здесь W - вероятность перескока трехзвенной единицы цепи.

Дисперсионной зависимости $1/\tau(\psi) = 2W(1-\cos \psi)$ отвечает спектр времен корреляции [12, с. 60]

$$L(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{\tau/\tau_{\min} - 1}}, \quad (17)$$

совпадающий с $L(\tau)$ для обращенного распределения Коула - Девидсона при $\gamma=0,5$. Заметим, что в работе Моннери с сотр. используется в формуле (16) длинноволновое разложение $(1-\cos \psi) \sim \frac{\psi^2}{2}$, приводящее к

другому релаксационному спектру и соответствующим корреляционным функциям, используемым в работах [3-5, 14, 15]. Корреляционной функции (16) и $L(\tau)$ по формуле (17) отвечает

$$I(\omega) = \frac{1}{\omega} \frac{\sqrt{x}}{(1+x^2)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{1+x^2}} \left\{ 1 / \left(\sqrt{1 + 1/\sqrt{1+x^2}} \right) \right\}, \quad (18)$$

где $x = \left(\frac{\omega}{4W} \right) = \omega\tau_D \sim \omega\tau_{\text{ширина}}$, тогда как корреляционная функция, предложенная в работах [5, 14, 15], приводит к

$$I(\omega) = \frac{\tau_D}{1+x^2} \left[\frac{1+x}{\sqrt{2x}} - 1 \right] = \frac{1}{\omega} \frac{x}{(1+x^2)} \left[\frac{1+x}{\sqrt{2x}} - 1 \right] \quad (19)$$

Асимптотика NOE , следующая из приближения (19), отличается от асимптотики NOE для $I(\omega)$ вида выражения (18) в области $\omega\tau_D \gg 1$ ввиду различающегося поведения корреляционных функций, функций распределения времен корреляции и $I(\omega)$, рассмотренных в нашей работе и в работах [14, 15], в области высоких частот. Как видно из формул (18) и (19), асимптотическое поведение (при больших x) $I(\omega)$ вида (18) пропорционально $1/x$, а асимптотическое поведение $I(\omega)$ вида формулы (19) пропорционально $1/\sqrt{x}$.

Таким образом, поведение величин T_{1s} и NOE как функций от $\omega\tau$ оказалось чувствительным к виду спектральных распределений, к их ширине и форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Doddrell D. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3683.
2. Schaefer J. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 6. P. 882.
3. Heatley F., Begum A. // Polymer. 1976. V. 17. № 5. P. 399.
4. Heatley F., Cox M. K. // Polymer. 1977. V. 18. № 3. P. 255.
5. Tekely P., Laupretre F., Monnerie L. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 3. P. 415.
6. Абрагам А. // Ядерный магнетизм. М., 1963. 551 с.
7. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. // Релаксационные явления в полимерах. Л., 1972. С. 263.
8. Гаврилак С., Негаши С. // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 118.
9. Cole K. S., Cole R. H. // J. Phys. Chem. 1941. V. 9. P. 341.
10. Davidson D. W., Cole R. H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 1417.
11. Фрелих Г. // Теория диэлектриков. М., 1960. 249 с.
12. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. // Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 272 с.
13. Connor T. M. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 60. № 501. P. 1574.
14. Dubois-Violette E., Geny F., Monnerie L., Parody O. // J. Chim. phys. et phys.-chim. biol. 1969. V. 66. P. 1865.
15. Valeur B., Jarry J. P., Geny F., Monnerie L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. P. 667, 2251.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21.01.88

Yu. Ya. Gotlib, I. M. Neelov, I. A. Torchinskii, V. A. Shevelev

**CORRELATION TIMES DISTRIBUTION AND REGULARITIES
OF ^{13}C NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION
AND OVERCHAUZER EFFECT**

S u m m a r y

The dependences of spin-lattice relaxation time T_{1s} and Overchauzer effect for various distributions of correlation times used for description of relaxational properties of polymers are discussed. The dependence of T_{1s} and the nuclear Overchauzer effect value (as a function of $\omega_s\tau$, where ω_s is the resonance frequency, τ is the time characteristic for a given spectrum) on the profile, width and asymptotic behaviour of correlation times spectra for short and long times is shown. These values are very sensitive to parameters of relaxational spectra and can serve for their discrimination.