

ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ

УДК 541.64:535.37:539.199

© 1992 г. Ю. Я. Готлиб, И. А. Торчинский, В. А. Шевелев

**АНИЗОТРОПИЯ ДИНАМИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ
В ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ЭФФЕКТЕ
ОВЕРХАУЗЕРА**

В рамках тетраэдрической решеточной модели полимерной цепи с трехзвенной кинетической единицей найдены временные корреляционные функции, описывающие динамику продольных и поперечных компонентов вектора осциллятора излучения люминесцентной метки, включенной в боковую группу, и межъядерного вектора $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. На основе найденных корреляционных функций получены выражения для фактора деполяризации люминесценции Y , времени спин-решеточной релаксации T_{1c} и эффекта Оверхаузера NOE ядер ^{13}C , содержащие спектральные характеристики динамических процессов, происходящих с участием компонентов вектора осциллятора излучения и межъядерного вектора. Особенности поведения Y , T_{1c} и NOE связываются с различием продольного и поперечного релаксационных спектров.

В предыдущих работах [1, 2] были проанализированы некоторые динамические свойства тетраэдрической решеточной модели полимерной цепи, предложенной Моннери с сотр. [3–5], проявляющиеся в поляризованной люминесценции и ЯМР (в спин-решеточной релаксации и эффекте Оверхаузера NOE ядер ^{13}C). В этих работах, а также ранее [6] рассмотрена динамика продольных компонентов осциллятора излучения (в случае поляризованной люминесценции) или межъядерного вектора (в случае ЯМР). Продольные компоненты в поворотно-изомерных или решеточных моделях цепи с фиксированным валентным углом либо направлены вдоль единичных векторов \mathbf{e}_n связей, либо совпадают с их простейшими комбинациями $\mathbf{e}_n^{(n)} = (\mathbf{e}_n + \mathbf{e}_{n-1})/\sqrt{2}$ вдоль прямых, соединяющих атомы основной цепи через один.

В большинстве реальных случаев векторы осцилляторов излучения (или межъядерные векторы) направлены вдоль боковых связей или вдоль векторов, соединяющих боковые атомы, например $\text{H}-\text{H}$ в группе $-\text{CH}_2-$, и, следовательно, для описания их динамики следует вводить наряду с единичными продольными векторами поперечные единичные векторы. Естественным образом вводятся два типа поперечных векторов, ортогональных к описанным продольным, которые могут быть связаны с единичными векторами \mathbf{e}_n основной цепи. Прежде всего можно ввести поперечные векторы $\mathbf{e}_\perp^{(n)} = (\mathbf{e}_n - \mathbf{e}_{n-1})/\sqrt{2}$, лежащие вдоль биссектрисы валентного угла. Эти векторы, являясь поперечными по физическому смыслу, фактически представляют собой линейные комбинации продоль-

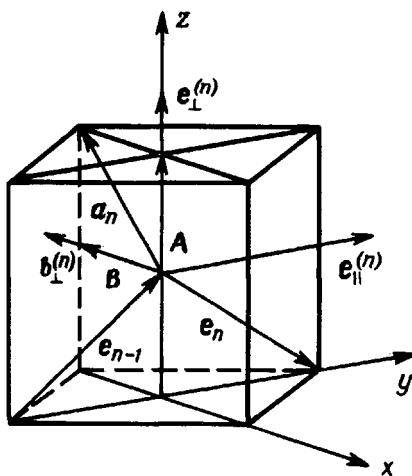


Рис. 1. Модель цепи на тетраэдрической решетке

ных компонентов, направленных вдоль связей модельной полимерной цепи. Наряду с $e_{\perp}^{(n)}$ следует ввести и истинно поперечные векторы $b_{\perp}^{(n)}$, ортогональные к $e_{\parallel}^{(n)}$ и $e_{\perp}^{(n)}$ и представляющие собой векторное произведение $b_{\perp}^{(n)} = [e_{n-1}, e_n]$.

Введенные ортогональные тройки векторов позволяют описать релаксацию осцилляторов излучения (или межъядерных векторов), направленных произвольным образом к оси цепи. Релаксационные свойства продольных и поперечных векторов могут существенно отличаться друг от друга.

На рис. 1 изображен единичный вектор a_n , направленный вдоль боковой связи цепи, моделируемой на тетраэдрической решетке:

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{2}} e_{\perp}^{(n)} + \frac{\sqrt{3}}{2} b_{\perp}^{(n)} = A + B \quad (1)$$

Динамические свойства люминесцирующей метки, осциллятор излучения которой направлен вдоль вектора a_n , а также межъядерного вектора, направленного вдоль a_n , описываются функцией корреляции $G(t) = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta(t) - 1}{2} \right\rangle$, которая для тетраэдрической модели совпадает с

коррелятором $\langle \cos \theta(t) \rangle$ для среднего косинуса угла поворота осциллятора θ за время t [7]. Эти динамические свойства проявляются на опыте в зависимости величины деполяризации люминесценции от времени жизни люминесцирующей метки в возбужденном состоянии τ_{ϕ} , от температуры T и вязкости растворителя η или в зависимостях величин времени спин-решеточной релаксации T_{1c} и NOE от частоты и температуры.

Настоящая работа посвящена теоретическому анализу динамических свойств поперечных компонентов межъядерных векторов или осцилляторов излучения на тетраэдрической решеточной модели. Мы рассмотрим более подробно, следуя работам [1, 2], решение задачи проявления в поляризованной люминесценции динамических свойств люминесцирующей метки, направленной вдоль боковой связи, а затем приведем результаты, полученные на основе той же модели, для времени спин-решеточной релаксации T_{1c} и NOE .

Поляризованная люминесценция. Поляризация люминесценции характеризуется выражением [7]

$$Y = (1/p + 1/3) / (1/p_0 + 1/3) = \left(\frac{1}{\tau_\Phi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-t/\tau_\Phi) G(t) dt \right)^{-1} \quad (2)$$

Здесь p — степень поляризации люминесценции; p_0 — предельная степень поляризации при отсутствии молекулярного движения, т. е. при низких температурах или бесконечно больших вязкостях среды. Функция корреляции $G(t)$, входящая в это выражение, есть

$$G(t) = \langle a_n(t) a_n(0) \rangle \quad (3)$$

Пусть $\xi_n(\mathbf{e}_n)_x$, а $m_n = (\mathbf{b}_{\perp}^{(n)})_x = [\mathbf{e}_n, \mathbf{e}_{n-1}]_x$, тогда, как показано в работах [8–10] для макроскопически изотропных систем,

$$\begin{aligned} \langle a_n(t) a_n(0) \rangle &= 3 \langle a_{nx}(t) a_{nx}(0) \rangle = \\ &= \frac{3}{4} \{ \langle \xi_{n-1}(0) - \xi_n(0) \rangle \langle \xi_{n-1}(t) - \xi_n(t) \rangle + 3 \langle m_n(0) m_n(t) \rangle \}, \end{aligned} \quad (4)$$

где угловые скобки означают усреднение по равновесному статистическому ансамблю. Вычисление средних величин в уравнении (4) проводится введением нормальных мод и суммированием по вкладам этих нормальных мод [8]. В работе [10] показано, что для цепи, состоящей из трехзвенных кинетических единиц (типа единиц, используемых в модели Моннери с сотр. [3–5]) с симметричным потенциалом внутреннего вращения, $G(t) = \langle a_n(t) a_n(0) \rangle$ приводится к виду

$$\begin{aligned} G(t) &= \frac{3}{4} \left[\frac{2}{\pi} \int_0^\pi \frac{(1 - \cos \psi)}{\lambda_c(\psi)} \exp(-t/\tau^c(\psi)) d\psi + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{\pi} \int_0^\pi (\exp(-t/\tau^c(\psi)) / \lambda_{r^c}(\psi) d\psi) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$$1/\tau^c(\psi) = \lambda_c(\psi) \lambda_{r^c}(\psi), \quad 1/\tau^{r^c}(\psi) = \lambda_{r^c}(\psi) \lambda_c(\psi),$$

где $\tau^c(\psi)$ и $\tau^{r^c}(\psi)$ — времена релаксации для продольного и поперечного релаксационных спектров. Величины $\tau^c(\psi)$ и $\tau^{r^c}(\psi)$ выражаются через $\lambda_c(\psi)$ и $\lambda_{r^c}(\psi)$ — собственные числа тензоров соответственно силовых коэффициентов и подвижности для продольного компонента и истинно поперечного компонента $\mathbf{b}_{\perp}^{(n)}$ релаксирующего элемента (осциллятора излучения или межъядерного вектора).

Для термодинамически гибкой цепи, состоящей из трехзвенных кинетических единиц, при равновероятных поворотных изомерах $\lambda_c(\psi)$ и $\tau^c(\psi)$ имеют следующий вид [8–11]:

$$\begin{aligned} \lambda_c &= \frac{3}{4} (5 - 3 \cos \psi), \quad \lambda_{r^c} = 27/8 \\ 1/\tau^c(\psi) &= 2W \cdot \frac{2}{3} (5 - 3 \cos \psi) (1 - \cos 2\psi) \\ 1/\tau^{r^c}(\psi) &= 2W (24 + 4 \cos \psi - 8 \cos 2\psi + 4 \cos 3\psi) \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь W — средняя частота перескока кинетической единицы.

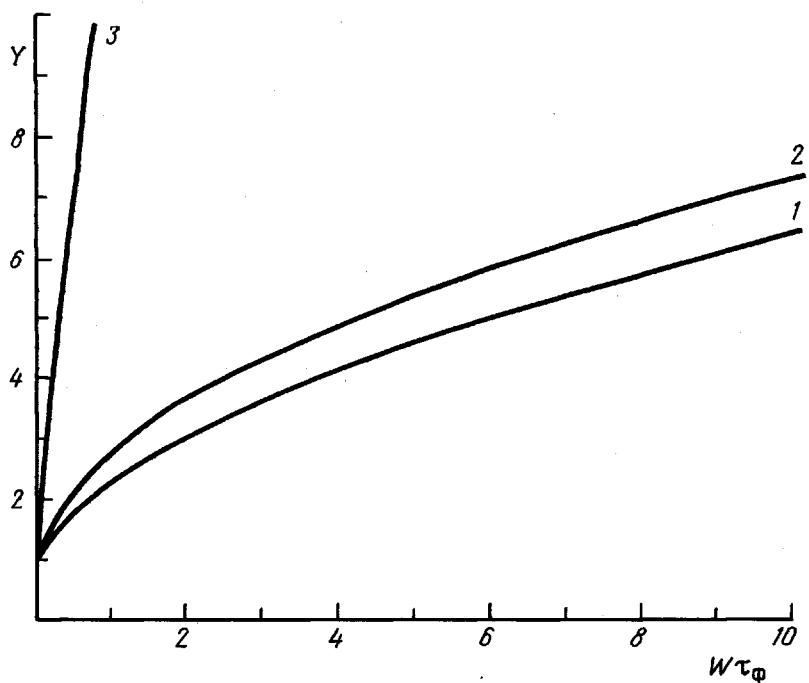


Рис. 2. Зависимость фактора деполяризации люминесценции Y от $W\tau_\phi$ для случаев: 1 – осциллятор излучения люминесцирующей метки направлен вдоль связи цепи на тетраэдрической решетке (модель Моннери с сотр.); 2 – осциллятор излучения направлен вдоль связи цепи с трехзвенными кинетическими единицами на тетраэдрической решетке (продольный компонент); 3 – осциллятор излучения направлен вдоль боковой связи (поперечный компонент)

Подстановка $G(t)$ в формулу (2) для Y (с учетом выражений (5) и (6)) и интегрирование по t дают

$$Y_1 = \left| \frac{3}{4} - \frac{2}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{(1-\cos \psi) d\psi}{\frac{3}{4}(5-3\cos \psi) \left[1 + \frac{4}{3} W\tau_\phi (5-3\cos \psi) (1-\cos 2\psi) \right]} \right|^{\frac{1}{2}} \\ + \frac{3}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\psi}{\frac{27}{8} [1+4W\tau_\phi(12+2\cos \psi-4\cos 2\psi+2\cos 3\psi)]} \right|^{-1} \quad (7)$$

Аналогично можно получить выражение для деполяризации люминесценции в случае, когда осциллятор излучения направлен вдоль связи основной цепи:

$$Y_0 = \left| \frac{3}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\psi}{\frac{3}{4}(5-3\cos \psi) \left[1 + \frac{4}{3} W\tau_\phi (5-3\cos \psi) (1-\cos 2\psi) \right]} \right|^{-1} \quad (8)$$

Зависимости $Y(W\tau_\phi)$ для осциллятора излучения, направленного вдоль связи основной цепи, и для осциллятора излучения, ориентиро-

ванного вдоль боковой связи (т. е. вдоль a_n), приведены на рис. 2. На том же рисунке для сравнения показана кривая $Y(W\tau_\phi)$ для модели, предложенной в работах [3–6], релаксационный спектр которой близок к спектру продольного компонента.

Для растворов макромолекул эти зависимости при заданных температуре и τ_ϕ могут быть сопоставлены с кривыми $\bar{Y}(T/\eta)$, где η – вязкость растворителя, если все времена спектра отвечают условию $\tau(\psi) \sim \sim \eta(T)$. Различие в поведении $Y_{\parallel}(W\tau_\phi)$ и $\bar{Y}_{\perp}(W\tau_\phi)$ обусловлено различием спектров времен релаксации соответствующих корреляционных функций. Спектр времен релаксации $\tau^{\parallel}(\psi) = 1/\lambda^{\parallel}(\psi)$ продольного компонента простирается от τ_{\min} до $\tau_{\max} \sim N^2 \tau_{\min}$, где N – число звеньев или связей в цепи, и при $N \rightarrow \infty$ $\tau_{\max} \rightarrow \infty$, т. е. спектр продольного компонента столь же широк, как и спектр времен релаксации для модели гауссовых субцепей. Спектр же поперечного компонента, направленного вдоль боковых связей цепей, состоит из двух вкладов: сравнительно узкого (ограниченного), истинно поперечного спектра ($\tau^{\perp}(\psi) \sim 1/\lambda^{\perp}$), и широкого спектра ($\tau^{\parallel}(\psi) \sim 1/\lambda^{\parallel}$), сходного с релаксационным спектром продольных компонентов (ср. первое слагаемое в формуле (7) и формулу (8)) и отличающегося от вклада чисто продольного спектра наличием фактора $(1 - \cos \psi)$, который учитывает, что $e_{\perp}^{(n)} \sim (e_n - e_{n-1})$.

Спин-решеточная релаксация ядер ^{13}C и эффект Оверхаузера. Время спин-решеточной релаксации определяется выражением [12]

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

где γ_H и γ_C – гиромагнитные отношения для ядер ^1H и ^{13}C , r – расстояние между указанными ядрами, а ω_H и ω_C – их резонансные частоты

$$I(\omega) = \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (10)$$

Величина NOE определяется следующим образом [12]:

$$NOE = 1 + \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \left[\frac{6I(\omega_H + \omega_C) - I(\omega_H - \omega_C)}{6I(\omega_H + \omega_C) + I(\omega_H - \omega_C) + 3I(\omega_C)} \right] \quad (11)$$

$I(\omega)$ с учетом выражений (7) и (8) приводится к виду

$$I^{\perp}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{i\omega} \frac{3}{4} \left[\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{(1 - \cos \psi) d\psi}{\frac{3}{4} (5 \cos \psi) \left[1 + \frac{4W}{3i\omega} (5 - 3 \cos \psi) (1 - \cos 2\psi) \right]} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\psi}{\frac{27}{8} \left[1 + \frac{4W}{i\omega} (12 + 2 \cos \psi - 4 \cos 2\psi + 2 \cos 3\psi) \right]} \right] \right\} \quad (12)$$

для поперечного компонента и

$$I^{\parallel}(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{i\omega} \frac{3}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{d\psi}{\frac{3}{4} (5 - 3 \cos \psi) \left[1 + \frac{4W}{3i\omega} (5 - 3 \cos \psi) (1 - \cos 2\psi) \right]} \right\} \quad (13)$$

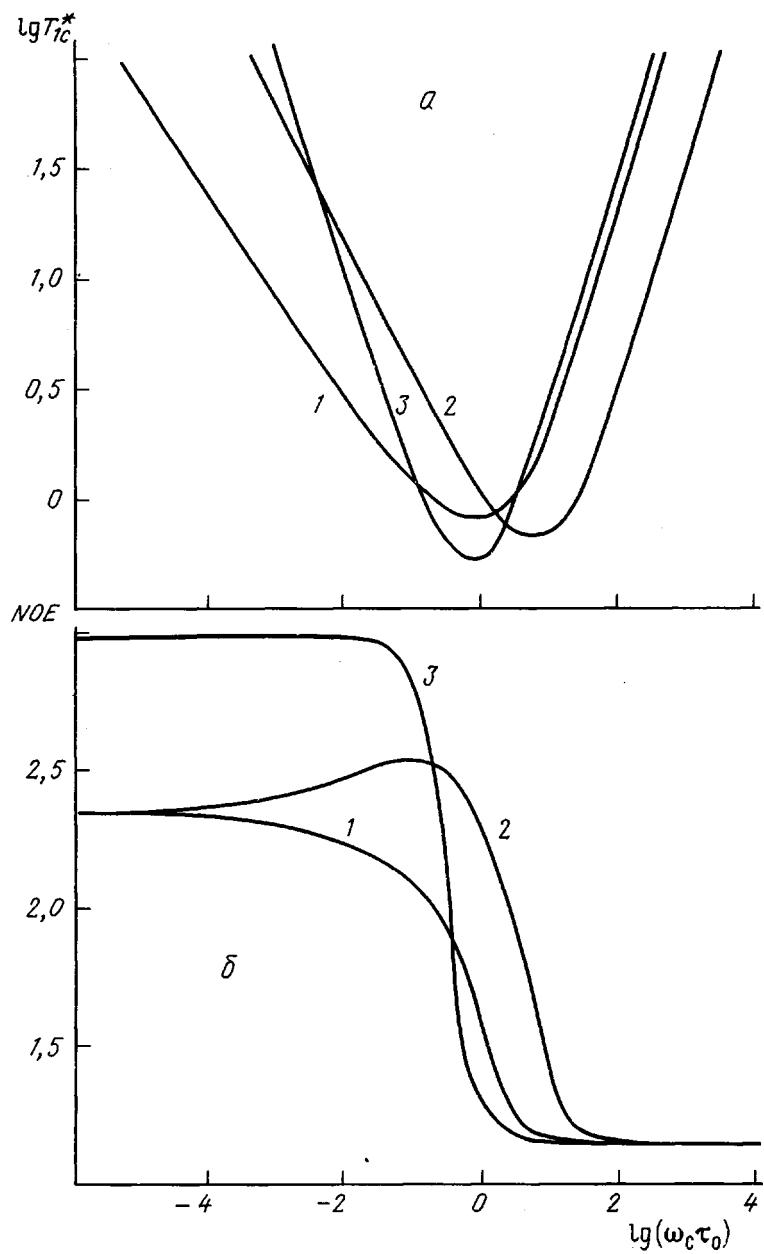


Рис. 3. Зависимости T_{1c}^* (а) и NOE (б) от $\lg(\omega_c \tau_0)$ для продольного (1), поперечного компонента межъядерного вектора (2) и двухпозиционной модели с одним временем корреляции τ_0 (3)

для продольного. Функции спектральной плотности $I(\omega)$ определены численным интегрированием выражений (12) и (13).

Зависимости $T_{1c}^* = (\gamma_n^2 \gamma_c^2 \hbar^2 / 10 \omega_c r^6) T_{1c}$ и NOE от $\omega_c \tau_0 = \frac{\omega_c}{4W}$ для

межъядерного вектора, направленного как вдоль боковой связи (вдоль a_n), так и вдоль связи основной цепи (вдоль e_n), представлены

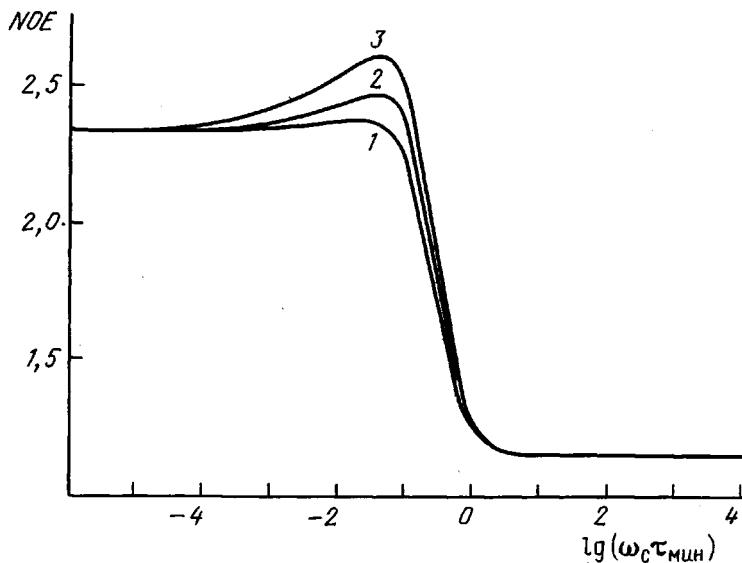


Рис. 4. Зависимость NOE от $\lg(\omega_0\tau_{\min})$ для случая суперпозиции зеркально-обращенного спектра Коула – Девидсона с параметром ширины $\gamma=0,5$ и одного времени $\tau_0=\tau_{\min}$ при массовой доле вклада процесса с одним временем $0,3$ (1); $0,5$ (2) и $0,7$ (3)

на рис. 3. Особенности спектров поперечного и продольного компонентов отражаются на закономерностях поведения зависимостей $T_{1c}^{*}(\omega_0\tau_0)$ и $NOE(\omega_0\tau_0)$. Так, на рис. 3, а видно, что в области частот $\omega_0\tau_0 < 1$ зависимость $T_{1c}^{*}(\omega_0\tau_0)$ более пологая, чем $T_{1c}^{*\perp}(\omega_0\tau_0)$, что связано с более широким спектром времен корреляции продольного компонента. В области $\omega_0\tau_0 > 1$ наклоны обеих зависимостей совпадают с наклоном кривой $T_{1c}^{*}(\omega_0\tau_0)$ для одного времени корреляции. Отметим также смещение области минимума зависимости $T_{1c}^{*\perp}(\omega_0\tau_0)$ к более высоким частотам по сравнению с $T_{1c}^{*\parallel}(\omega_0\tau_0)$.

Особенно сильно различие спектров времен корреляции проявляется в поведении зависимостей $NOE(\omega_0\tau_0)$ для продольного и поперечного компонентов. Так, для межъядерного вектора, направленного вдоль боковой связи, зависимость $NOE(\omega_0\tau_0)$ (рис. 3, б, кривая 2) имеет ярко выраженный экстремум в области $\omega_0\tau_0 < 1$. Наличие экстремума может быть связано с двухкомпонентным характером поперечного спектра времен корреляции, а именно с суперпозицией широкого и узкого спектров, соответствующих первому и второму слагаемым в выражении (12) со сравнимыми вкладами.

Для подтверждения этого предположения рассмотрим суперпозицию двух релаксационных процессов, один из которых описывается зеркально-обращенным распределением времен корреляции Коула – Девидсона с параметром ширины спектра $\gamma=0,5$ [8], а другой – одним временем корреляции (предельный случай узкого спектра). Зеркально-обращенное распределение Коула – Девидсона с $\gamma=0,5$ выбрано потому, что оно характеризует динамику тетраэдрической решеточной модели цепи [1], наиболее близкой к используемой в настоящей работе для описания динамики продольного компонента межъядерного вектора, с которым связаны также соответствующие вклады в выражениях для $G(t)$ и $I^{\perp}(\omega)$ (первые слагаемые в формулах (5) и (12)).

На рис. 4 сопоставлены зависимости $NOE(\omega_{\text{ст},\min})$, где τ_{\min} – характеристическое время корреляции зеркально-обращенного распределения Коула – Девидсона, рассчитанное для спектра, представляющего собой наложение широкого распределения времен корреляции принятого типа с параметром $\gamma=0,5$ и одного отдельного времени, равного τ_{\min} , с разными весовыми множителями для вкладов широкого спектра и отдельного времени. Видно, что форма кривых $NOE(\omega_{\text{ст},\min})$ сходна с формой зависимости $NOE(\omega_{\text{ст},0})$ (рис. 3, б, кривая 2) для межъядерного вектора, направленного вдоль боковой связи, если весовой множитель для вклада процесса с одним временем корреляции (релаксации) достаточно велик.

Заметим, что второе слагаемое в выражении (12) для $I^{\perp}(\omega)$ относится только к компоненту, описывающему поведение межъядерного вектора, нормального к плоскости звена, например вектора H–H или H–D в группах $-\text{CH}_2-$ или $-\text{CHD}-$ основной цепи.

К сожалению, сопоставить найденные нами закономерности поведения NOE ядер ^{13}C с опытом (при разных частотах и фиксированном τ_0) не представляется возможным из-за отсутствия экспериментальных данных. Однако сходную по характеру (в смысле наличия экстремумов) зависимость эффекта Оверхаузера ядер ^{19}F от температуры наблюдали в работе [13] для поливинилиденфторида. Следует иметь в виду, что при вариации температуры наряду с изменением τ_0 может изменяться и форма спектра времен корреляции. Авторы работы [13] объясняли особенности поведения эффекта Оверхаузера в поливинилиденфториде вкладами различных типов движения (β - и γ -релаксационных процессов).

Из результатов настоящей работы следует, что аналогичные особенности в поведении NOE (появление максимума) могут быть связаны и с суперпозицией продольного и поперечного релаксационных спектров при одном типе движения полимерной цепи (одной кинетической единице).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gotlib Yu. Ya., Neelov I. M., Torchinsky I. A., Shevelev V. A. // Acta Polymérica. 1989. B. 40, № 10. S. 643.
2. Gotlib Yu. Ya., Torchinsky I. A., Shevelev V. A. // Acta Polymérica. 1990. B. 41, № 3. S. 145.
3. Valeur B., Jarry J. P., Geny F., Monnerie L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13, № 4. P. 667, 2251.
4. Laupretre F., Noel C., Monnerie L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1977. V. 15, № 12. P. 2127.
5. Tekely P., Laupretre F., Monnerie L. // Macromolecules. 1983. V. 16, № 3. P. 415.
6. Dubois-Violette E., Geny F., Monnerie L., Parody O. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1969. V. 66, № 11/12. P. 1865.
7. Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya. // Advances Polymer Sci. 1981. V. 40. P. 1.
8. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. // Релаксационные явления в полимерах. Л., 1972. С. 263.
9. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11, № 11. С. 2400.
10. Даринский А. А. // Дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1974. 173 с.
11. Медвецов Г. А. // Дис. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1990. 173 с.
12. Doddrell D., Glushko V., Allerhand A. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56, № 7. P. 3683.
13. McBrierty V. J., Douglass D. C. // J. Polymer Sci. Macromol. Revs. 1981. V. 16. P. 295.

Институт высокомолекулярных
соединений Российской академии наук
Санкт-Петербург

Северо-западный заочный
политехнический институт.
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию
22.05.91

Yu. Ya. Gotlib, I. A. Torchinskii, V. A. Shevelev
ANISOTROPY OF DYNAMICS OF MACROMOLECULES
IN POLARIZED LUMINESCENCE AND OVERHAUZER
EFFECT

S u m m a r y

The time correlation function describing dynamics of «longitudinal» and «lateral» components of the irradiation oscillator vector of the luminescence label introduced into the side group and of the internuclear $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ vector have been determined in the framework of the tetrahedral lattice model of the polymer chain with the three-unit kinetic unity. From the found correlation functions the expressions for the luminescence depolarization factor V , spin-lattice relaxation time T_{1s} and Overhauser effect (NOE) of the ^{13}C nuclei containing spectral characteristics of dynamic processes proceeding with participation of components of the irradiation oscillator vector and of the internuclear vector have been derived. Features of the behavior of V , T_{1s} , and NOE are related with the difference between «longitudinal» and «lateral» relaxational spectra.