

УДК 541.64.543.422.25

ТЕОРИЯ СПАДА СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ: ВЫХОД ЗА РАМКИ ПРИБЛИЖЕНИЯ ВТОРОГО КУМУЛЯНТА

© 2002 г. К. В. Фенченко

*Казанский государственный университет
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18*

Поступила в редакцию 21.08.2001 г.
Принята в печать 09.01.2002 г.

Вычислена корреляционная функция $F(t)$, описывающая спад свободной индукции в расплавах полимеров с M_w выше критической ММ образования зацеплений в рамках квантово-механической теории возмущений. Показано, что пренебрежение многоспиновыми корреляциями приводит к существенно завышенной оценке скорости затухания величины $F(t)$. Данна численная оценка скорости поперечной релаксации в расплавах полимеров на основе модели рептаций и дважды ренормированной модели Рауза. Найдено, что отношение теоретического значения времени поперечной релаксации к экспериментальному варьируется в пределах 0.53–5.30. Сравнение с экспериментом показало, что модель рептаций дает оценку сверху для интенсивности сил зацеплений в расплавах полимеров большой ММ, а дважды ренормированная модель Рауза – снизу.

ВВЕДЕНИЕ

Метод ЯМР широко используется при изучении динамических свойств растворов и расплавов полимеров, имеющих M_w выше критической ММ образования зацеплений M_c . Измерение функции спада свободной индукции $F(t)$ позволяет получать информацию о молекулярных движениях на временах порядка времени спин-спиновой релаксации $T_2 = 10^{-3}$ – 10^{-2} с, поскольку эти движения влияют на форму затухания функции $F(t)$. Однако для извлечения этой информации из экспериментальных данных необходима детальная теория поперечной релаксации в расплавах полимеров при наличии зацеплений ($M_w \gg M_c$).

Эволюция сигнала свободной прецессии описывается корреляционной функцией вида

$$F(t) = \frac{\langle \delta\hat{I}^x(t)\delta\hat{I}^x(0) \rangle}{\langle (\hat{I}^x)^2 \rangle}, \quad (1)$$

где $\delta\hat{I}^x$ – флюктуирующая часть оператора x -компонент суммарного спина системы, угловые

E-mail: konstantin.fenchenco@ksu.ru (Фенченко Константин Васильевич).

скобки означают усреднение с равновесным статистическим оператором. Стандартным средством для теоретического анализа временного затухания функции $F(t)$ является квантово-механическая теория возмущений по оператору диполь-дипольных взаимодействий [1]

$$F(t) = 1 + \tilde{M}_2(t) + \tilde{M}_4(t) + \dots + \tilde{M}_6(t) + \dots + \tilde{M}_{2n}(t) + \dots \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{2n}(t) = & \frac{(i\hbar)^{-2n}}{\langle \hat{I}^x \rangle} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{2n-1}} dt_{2n} \times \\ & \times \langle \hat{I}^x [\hat{H}'_{dd}(t_1) \dots [\hat{H}'_{dd}(t_{2n}), \hat{I}^x] \dots] \rangle \\ & (n = 1, 2, 3 \dots) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь \hat{H}'_{dd} – секулярная часть гамильтониана магнитных диполь-дипольных взаимодействий системы спинов в представлении Дирака. Член второго порядка теории возмущений $\tilde{M}_2(t)$ описывает прямые квантово-механические переходы, индуцированные диполь-дипольными взаимодействиями спинов. Члены четвертого, шестого и т.д. поряд-

ков разложения (2) представляют трехспиновые, четырехспиновые и т.д. квантово-механические переходы.

Традиционный подход при теоретическом описании временного затухания корреляционной функции $F(t)$ в расплавах полимеров с зацеплениями ($M_w \gg M_c$) основан на приближении второго кумулянта [2, 3]. Приближение второго кумулянта, в сущности, сводится к аппроксимации многоспиновых процессов некоторой последовательностью прямых квантово-механических переходов. Математически приближение второго кумулянта формулируется следующим образом:

$$F(t) \sim F^H(t) = \exp(-\tilde{M}_2(t)) \quad (4)$$

Член четвертого порядка теории возмущений $\tilde{M}_4(t)$ (см. соотношение (2)) содержит все трехспиновые процессы. Часть из них может быть сведена к прямым переходам. Однако всегда существует часть, связанная с неприводимыми квантово-механическими корреляциями. На примере наиболее разработанных моделей динамики полимеров – модели рептаций [4–6] и дважды ренормированной модели Рауза [7] – видно, что неприводимые трехспиновые процессы ведут к более медленному спаду функции $F(t)$, по сравнению со спадом, даваемым соотношением (4).

В работах [8, 9] была построена теория поперечной релаксации в расплавах полимеров с $M_w \gg M_c$ для изолированных пар спинов, жестко связанных с сегментами макромолекул. В других работах [10, 11] показано, что на скорость релаксации влияют как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия спинов. Доля вкладов межмолекулярных взаимодействий спинов на скорость спин-решеточной релаксации в области низких частот составляет ~30–40% [11]. Если это так, то диполь-дипольные взаимодействия спинов в расплавах полимеров с зацеплениями ($M_w \gg M_c$) не могут быть сведены к взаимодействиям изолированных пар спинов.

В настоящей работе на основе модели рептаций и дважды ренормированной модели Рауза выведены аналитические выражения для членов второго $\tilde{M}_2(t)$ и четвертого $\tilde{M}_4(t)$ порядков разложения (2) с учетом как межмолекулярных, так и внутримолекулярных взаимодействий спинов. Также даны численные оценки скорости поперечной релаксации в расплавах ПЭО большой ММ и проведено сравнение с экспериментальными данными [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гамильтониан магнитных диполь-дипольных взаимодействий для системы спинов может быть представлен в виде [13]

$$\hat{H}_{dd} = A + B + C + D + E + F$$

Здесь A – компонента гамильтониана $\hat{H}_{dd}(\hat{I}_i^z \hat{I}_j^z)$, приводящая к разбросу ларморовских частот спинов; B – компонента гамильтониана $\hat{H}_{dd}(\hat{I}_i^- \hat{I}_j^+ + \hat{I}_i^+ \hat{I}_j^-)$, обусловливающая флип-флоп-переходы; компоненты C, D, E, F ответственны за спин-решеточную релаксацию. Они дают пренебрежимо малый вклад в величину $F(t)$ по сравнению с вкладом от A - и B -компонент. Действительно, компоненты C, D, E, F осциллируют с частотой Лармора и, если последняя достаточно велика, ими можно пренебречь на временах порядка времени спин-спиновой релаксации $T_2 = 10^{-3}–10^{-2}$ с.

Допустим, что поперечная релаксация связана с секулярным гамильтонианом магнитных диполь-дипольных взаимодействий спинов [13]

$$\hat{H}'_{dd} = A + B$$

Последний может быть расписан следующим образом:

$$\hat{H}'_{dd}(t) = \hat{H}_{dd}^{int\ ra}(t) + \hat{H}_{dd}^{int\ erseg}(t) + \hat{H}_{dd}^{int\ ermol}(t),$$

где вклад, представляющий взаимодействия спинов, принадлежащих одному и тому же сегменту Куна (внутрисегментальный вклад)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{dd}^{int\ ra}(t) &= \sum_{\Psi=2}^{N_s} \tilde{b}_{\alpha n\perp, \alpha n\Psi}(t) (2\hat{I}_{\alpha n\perp}^z \hat{I}_{\alpha n\Psi}^z - \hat{I}_{\alpha n\perp}^+ \hat{I}_{\alpha n\Psi}^-), \\ \tilde{b}_{\alpha n\perp, \alpha n\Psi}(t) &= \\ &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{\alpha n\perp, \alpha n\Psi}(t))}{4} \frac{1}{r_{\alpha n\perp, \alpha n\Psi}^3}; \end{aligned}$$

вклад, характеризующий взаимодействия спинов, принадлежащих разным макромолекулам (межмолекулярный вклад)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{dd}^{int\ ermol}(t) &= \\ &= N_s^2 \sum_{\beta=2}^{n_M} \sum_{n,k}^N b_{1n\Psi, \beta k\Psi}(t) (2\hat{I}_{1n\Psi}^z \hat{I}_{\beta k\Psi}^z - \hat{I}_{1n\Psi}^+ \hat{I}_{\beta k\Psi}^-), \\ b_{1n\Psi, \beta k\Psi}(t) &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{\gamma^2 \hbar^2 (1 - 3 \cos^2 \theta_{1n\Psi, \beta k\Psi}(t))}{4} \frac{1}{r_{1n\Psi, \beta k\Psi}^3}; \end{aligned}$$

вклад, описывающий взаимодействия спинов, принадлежащих разным сегментам Куна одной и той же макромолекулы (межсегментальный вклад)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{dd}^{\text{int ersegm}}(t) &= \\ &= N_s^2 \sum_{k=2}^N b_{\alpha_1\Psi, \alpha_k\Psi}(t) (2\hat{I}_{\alpha_1\Psi}^z \hat{I}_{\alpha_k\Psi}^z - \hat{I}_{\alpha_1\Psi}^+ \hat{I}_{\alpha_k\Psi}^-), \\ b_{\alpha_1\Psi, \alpha_k\Psi}(t) &= \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4} \frac{1 - 3 \cos^2 \theta_{\alpha_1\Psi, \alpha_k\Psi}(t)}{r_{\alpha_1\Psi, \alpha_k\Psi}^3(t)} \end{aligned}$$

Здесь \hbar – постоянная Планка; μ_0 – магнитная постоянная; γ – гиromагнитное отношение; $\theta_{\alpha_1\Psi, \beta k\Sigma}(t)$ – угол между вектором $\mathbf{r}_{\alpha_1\Psi, \beta k\Sigma}$, соединяющим Ψ -й и Σ -й спины (которые принадлежат n -му и k -му сегментам Куна α -й и β -й макромолекул соответственно) и \mathbf{H}_0 ; $r_{\alpha_1\Psi, \beta k\Sigma}$ – длина вектора $\mathbf{r}_{\alpha_1\Psi, \beta k\Sigma}$; N_m – число макромолекул в расплаве; N – число сегментов Куна в макромолекуле; N_s – число спинов в сегменте Куна полимерной цепи.

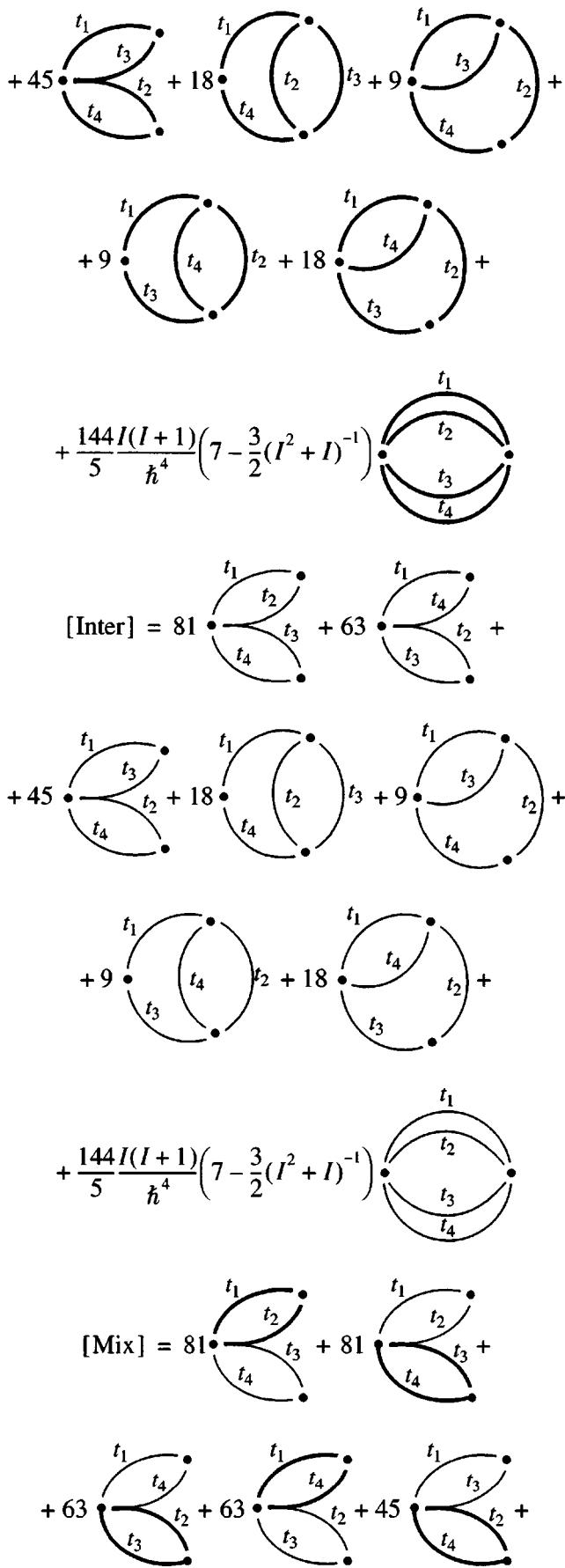
Вклад от межсегментальных взаимодействий спинов в величину $\tilde{M}_2(t)$ принебрежимо мал по сравнению с вкладом от внутрисегментальных взаимодействий спинов [11]. Поэтому внутримолекулярный вклад представлен в основном взаимодействиями спинов, принадлежащих одному и тому же сегменту Куна макромолекулы.

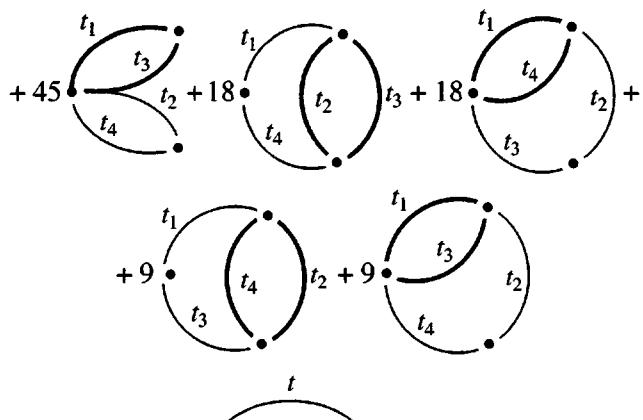
При выводе выражений для поправок второго и четвертого порядков разложения (2) для функции $F(t)$ мы использовали диаграммную технику. Последняя позволяет существенно упростить “бухгалтерию” вкладов. С ее помощью получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} \tilde{M}_2(t) &= 12 \frac{I(I+1)}{\hbar^2} \times \\ &\times \left\{ \begin{array}{c} \text{Diagram: two circles connected by a horizontal line with segments } t_1, t_2, t_3, t_4. \end{array} \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\tilde{M}_4(t) = \frac{16 I^2 (I+1)^2}{9 \hbar^4} \{ [\text{Intra}] + [\text{Inter}] + [\text{Mix}] \} \quad (6)$$

$$[\text{Intra}] = 81 \cdot \begin{array}{c} \text{Diagram: two circles connected by a horizontal line with segments } t_1, t_2, t_3, t_4. \end{array} + 63 \cdot \begin{array}{c} \text{Diagram: two circles connected by a horizontal line with segments } t_1, t_4, t_2, t_3. \end{array} +$$



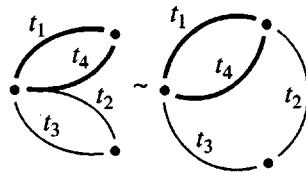
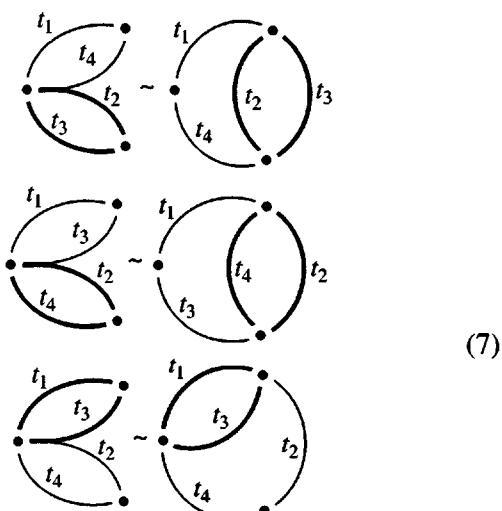


Здесь символ \bullet означает коэффициент $b_{\alpha n \Psi, \beta k \Sigma}(t)$, характеризующий интенсивность взаимодействий спинов $\hat{I}_{\alpha n \Psi}^z$ и $\hat{I}_{\beta k \Sigma}^z$, принадлежащих разным макромолекулам; символ

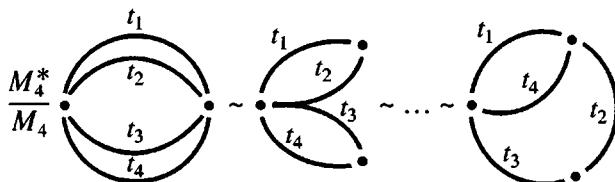
\bullet – коэффициент $\tilde{b}_{\alpha n \Sigma, \alpha n \Psi}(t)$, описывающий взаимодействие спинов $\hat{I}_{\alpha n \Psi}^z$ и $\hat{I}_{\alpha n \Sigma}^z$, принадлежащих одному и тому же сегменту Куна полимерной цепи (Приложение I).

Вклады [Inter] и [Intra] представляют трехспиновые процессы, в которых участвуют спины, принадлежащие разным макромолекулам (межмолекулярный вклад [Inter]) и одной и той же макромолекуле (внутримолекулярный вклад [Intra]); вклад [Mix] описывает квантово-механические переходы для троек спинов, два из которых принадлежат одной и той же макромолекуле, а третий спин – другой макромолекуле (смешанный вклад).

Предположим, что относительные движения сегментов Куна разных макромолекул и случайные переориентации n -го сегмента Куна статистически независимы друг от друга. Тогда имеем



В длинновременном пределе $t \gg \tau_s$ (время релаксации сегмента Куна полимерной цепи, зависящее от деталей модели динамики полимеров, $\tau_s = 10^{-11} - 10^{-9}$ с) все межъядерные векторы группы спинов, принадлежащих n -му сегменту Куна, эволюционируют также, как и вектор, направленный вдоль оси n -го сегмента Куна макромолекулы ($\mathbf{b}_n(t)$). Поэтому все “внутрисегментальные” члены четвертого порядка имеют сходную временную зависимость. Для них справедливо приближенное равенство



$$M_4^* \equiv \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^4 \frac{\gamma^8 \hbar^4}{\beta_4} \frac{1}{N_{s\Psi} N_{s\Sigma} N_{s\Lambda}} \sum_{\Psi \neq \Sigma \neq \Lambda}^{N_s} \frac{1}{r_{\Psi\Sigma}^6 r_{\Sigma\Lambda}^6} \quad (8)$$

$$M_4 \equiv \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^4 \frac{\gamma^8 \hbar^4}{\beta_4} \frac{1}{N_{s\Sigma} N_{s\Psi}} \sum_{\Sigma \neq \Psi}^{N_s} \frac{1}{r_{\Sigma\Psi}^{12}},$$

где $r_{\Sigma\Psi}$ – среднее расстояние между магнитными ядрами внутри группы, β_4 – безразмерный параметр, описывающий затухание внутримолекулярного вклада четвертого порядка за счет внутрисегментальных (локальных) движений и зависящий от химического строения макромолекулы.

Аппроксимируя одноцепочечную полимерную динамику сначала моделью рептаций, а затем дваждыrenomированной моделью Рауза и используя суперпозиционное приближение при расцеплении четырехвременных корреляционных функций, получим следующие выражения для поправок второго и четвертого порядков теории возмущений для функции $F(t)$ для спинового числа $I = \frac{1}{2}$

(Приложение II). Модель рептаций дает

$$\begin{aligned} \tilde{M}_2(t) \sim & 2.56 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 \rho_s \tau_s^2}{b^3 \sigma^{3/2}} \left(\frac{t}{\tau_s}\right)^{13/8} + \\ & + 0.057 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 M_2 \tau_s^2 \left(\frac{b}{a}\right)^2 \left(\frac{t}{\tau_s}\right)^{7/4} \end{aligned} \quad (9)$$

$$\tilde{M}_4(t) = \frac{16I^2(I+1)^2}{9\hbar^4} \{ [\text{Intra}] + [\text{Inter}] + [\text{Mix}] \} \quad (10)$$

$$[\text{Inter}] \sim 2.09 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{\gamma^4 \hbar^4 \rho_s}{\sigma^{3/2} b^3} \right)^2 \tau_s^4 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{13/4}$$

$$[\text{Mix}] \sim 0.226 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^6 \rho_s M_2 \tau_s^4}{\sigma^{3/2} b a^2} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{27/8}$$

[Intra] ~

$$\sim (9.1 \times 10^{-4} M_4^* + 4.3 \times 10^{-4} M_4) \hbar^4 \tau_s^4 \left(\frac{b}{a} \right)^4 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{7/2}$$

$$\tau_s \ll t \ll \tau_s N^2$$

Для дважды ренормированной модели Рауза получим

$$\begin{aligned} \tilde{M}_2(t) &\sim 3.47 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2 \rho_s \tau_s^2}{b^3 \sigma^{3/2}} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{3/2} + \\ &+ 0.110 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 M_2 \tau_s^2 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{4/3} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\tilde{M}_4(t) = \frac{16I^2(I+1)^2}{9\hbar^4} \{ [\text{Intra}] + [\text{Inter}] + [\text{Mix}] \} \quad (12)$$

$$[\text{Inter}] \sim 4.31 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{\gamma^4 \hbar^4 \rho_s}{\sigma^{3/2} b^3} \right)^2 \tau_s^4 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^3$$

$$[\text{Mix}] \sim 0.251 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^6 \rho_s M_2 \tau_s^4}{\sigma^{3/2} b^3} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{17/6}$$

$$[\text{Intra}] \sim (4.65 \times 10^{-3} M_4^* + 1.53 \times 10^{-3} M_4) \hbar^4 \tau_s^4 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{8/3}$$

$$\tau_s \ll t \ll \tau_1^{\text{TRR}}$$

$$M_2 \equiv \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{\beta_2} \frac{1}{N_s} \sum_{\Sigma \neq \Psi} \frac{1}{\bar{r}_{\Sigma}^6},$$

где ρ_s – спиновая плотность, b – длина сегмента Куна; a – диаметр рептационной трубы; $\tau_1^{\text{TRR}} = \tau_s N^3$ – максимальное время релаксации полимерной цепи в дважды ренормированной модели Рауза; β_2 – безразмерный параметр, характеризующий затухание внутримолекулярного вклада второго порядка за счет локальных движений и зависящий от структуры мономерного звена; σ – безразмерный параметр, связывающий относительное среднеквадратичное смещение двух сег-

ментов, принадлежащих разным полимерным цепям $\langle r_{kn}^2(t) \rangle$, с их абсолютным среднеквадратичным смещением $\langle r^2(t) \rangle = \sigma \langle r^2(t) \rangle$. Для полностью некоррелированного движения имеем $\sigma = 2$. В случае коррелированного движения получим $\sigma \ll 2$.

Для выполнения численных оценок необходимо знание значений параметров $\tau_s, M_2, M_4, M_4^*, b, a, \rho_s, N_s$ и σ . Воспользовавшись известными данными относительно структуры ПЭО [14], рассчитали значения параметров $M_2 = 2.60 \times 10^{10}/\beta_2, \text{с}^{-2}$, $M_4 = 3.41 \times 10^{20}/\beta_4 \text{ с}^{-4}$ и $M_4^* = 1.79 \times 10^{20}/\beta_4 \text{ с}^{-4}$ для ядер водорода. В работах [15, 16] показано, что в поликристаллическом образце ПЭО быстрое вращение пары одинаковых спинов относительно оси симметрии молекулы, составляющей угол с межъядерным вектором, равный $\pi/2$, приводит к уменьшению соответствующего вклада во второй порядок теории возмущений для $F(t)$ в 4 раза. Используя работы [15, 16], можно получить, что в этих образцах указанные вращения ведут к уменьшению вклада взаимодействий рассматриваемой пары спинов в четвертый порядок разложения (12) для функции $F(t)$ в 16/9 раз.

Рассмотрим сегмент Куна ПЭО. Для грубых оценок направление оси внутрисегментальных вращений можно идентифицировать с направлением вектора, соединяющего концы сегмента Куна. В этом случае угол между вектором, соединяющим ядра водорода группы CH_2 , и осью внутрисегментальных равен $\sim \pi/2$. Можно показать, что взаимодействие ядер водорода группы CH_2 дает вклады в величины M_2, M_4, M_4^* , равные 60, 93 и 76% соответственно, т.е. их вклад является доминирующим. Поэтому в дальнейших расчетах можно положить уменьшающие коэффициенты β_2 и β_4 для ПЭО приблизительно равными их аналогам для внутримолекулярного вклада в поликристаллическом образце, т.е. $\beta_2 = 4$ и $\beta_4 = 16/9$.

Авторы работы [17] нашли эмпирическое соотношение для величины радиуса Флори $R_F = N^{1/2} b$ макромолекул ПЭО при $T = 351$ К, $R_F^2/M_w = 1 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ моль/г. Используя этот результат, получено значение длины сегмента Куна макромолекулы ПЭО $b = 12.3 \times 10^{-10} \text{ м}$ и значение числа протонов в сегменте Куна цепочки ПЭО $N_s = 13$. Значение спиновой плотности (число протонов в единице объема) $\rho_s = 6 \times 10^{28} \text{ м}^{-3}$ рассчитано по плотности ПЭО $\rho = 920 \text{ кг/м}^3$.

Время релаксации сегмента Куна τ_s для дважды ренормированной модели Рауза (TRR) может быть вычислено на основе экспериментальных данных коэффициентов диффузии D макромолекул в расплавах ПЭО с зацеплениями $M_w \gg M_c$, где $M_c = 3.6 \times 10^3$ [18]. Используя взятое из работы [18] значение $D(M_w = 1.23 \times 10^4) = 3.1 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ при $T = 351 \text{ К}$, нашли значение $\tau_s^{\text{TRR}}(T = 351 \text{ К}) = 3.4 \times 10^{-10} \text{ с}$. Величина граничного времени τ_s для модели рептаций может быть рассчитана по значениям коэффициентов диффузии в расплавах ПЭО без зацеплений $M_w \ll M_c$ [18]. Учитывая, что величина диаметра рептационной трубы для ПЭО $a = 4.2 \text{ нм}$ [19], получили $\tau_s^{\text{Rep}}(T = 351 \text{ К}) = 1.7 \times 10^{-10} \text{ с}$. В дальнейших расчетах будем полагать, что относительные движения макромолекул некоррелированы, т.е. параметр $\sigma = 2$.

Используя приведенные выше значения молекулярных параметров для ПЭО, можно оценить долю внутримолекулярного и смешанного вкладов во втором и четвертом порядках теории возмущений для величины $F(t)$. Обнаружено, что для внутримолекулярного вклада в $\tilde{M}_2(t)$ и $\tilde{M}_4(t)$ для дважды ренормированной модели Рауза составляет 65 и 72% соответственно, для модели рептаций – 95 и 94%, для смешанных вкладов – 15% (дважды ренормированная модель Рауза) и 5% (модель рептаций).

Обсудим теперь временную зависимость корреляционной функции $F(t)$. Приближение второго кумулянта заменяет точное выражение (2) простой формулой, дающей описание теории возмущений с точностью до членов второго порядка (см. выражение (4)). Простейшее обобщение выражения (4), корректно описывающее теорию возмущений с точностью до членов четвертого порядка может быть представлено в виде

$$F^{\text{IV}}(t) = \left(1 - \frac{1}{2}\tilde{M}_2^2(t) + \tilde{M}_4(t)\right) \exp(-\tilde{M}_2(t)) \quad (13)$$

Сравнивая выражения (4) и (13), можно видеть, что приближение второго кумулянта предсказывает более быстрый спад функции $F(t)$, чем выражение (13). На рис. 1 представлены расчетные зависимости $F(t)$ для расплавов ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ ($M_c = 3.6 \times 10^3$) при $T = 351 \text{ К}$ как для модели рептаций (они обозначены $F^{\text{Rep}, \text{II}}(t)$, $F^{\text{Rep}, \text{IV}}(t)$), так и для дважды ренормированной модели Рауза ($F^{\text{TRR}, \text{II}}(t)$, $F^{\text{TRR}, \text{IV}}(t)$).

Хотя выражения (4) и (13) являются аппроксимациями точного разложения (2), они позволяют

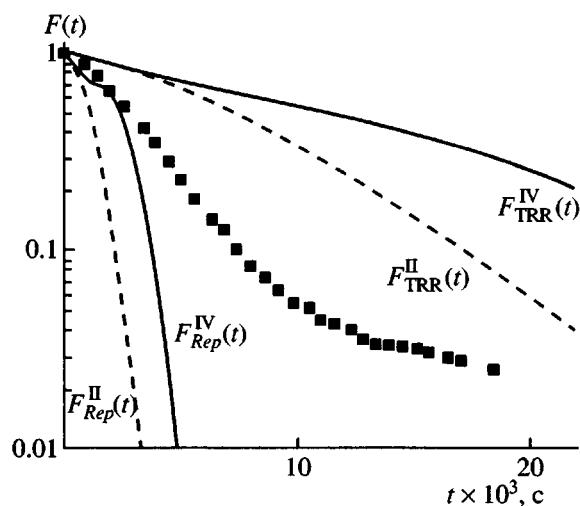


Рис. 1. Расчетная и экспериментальная временные зависимости функции $F(t)$ в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ при 351 К . Сплошной и штриховой линиями изображены графики функций $F^{\text{TRR}, \text{IV}}(t)$, $F^{\text{Rep}, \text{IV}}(t)$ и $F^{\text{TRR}, \text{II}}(t)$, $F^{\text{Rep}, \text{II}}(t)$, рассчитанных на основе дважды ренормированной модели Рауза и модели рептаций соответственно. Экспериментальные данные воспроизведены по работе [12].

получить оценку верхней и нижней границ для времени спин-спиновой релаксации в расплавах полимеров при наличии зацеплений ($M_w \gg M_c$). Будем полагать, что время T_2 примерно равно времени, в течение которого $F(t)$ спадает в e раз. Выражение (4) дает значения

$$T_2^{\text{TRR, II}} = 0.0093 \text{ с}$$

$$T_2^{\text{Rep, II}} = 0.0014 \text{ с},$$

а формула (13) –

$$T_2^{\text{TRR, IV}} = 0.016 \text{ с}$$

$$T_2^{\text{Rep, IV}} = 0.0025 \text{ с}$$

Отношение $T_2^{\text{TRR, IV}}/T_2^{\text{TRR, II}} = 1.7$ и $T_2^{\text{Rep, IV}}/T_2^{\text{Rep, II}} = 1.8$. Отсюда можно заключить, что пренебрежение многоспиновыми корреляциями приводит к существенно завышенной оценке скорости затухания поперечной намагниченности.

Таким образом, теоретическое значение времени спин-спиновой релаксации в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ при $T = 351 \text{ К}$ для дважды ренормированной модели Рауза оказывается в пределах $T_2^{\text{TRR}} = 0.0096–0.016 \text{ с}$, а теоретическое значение времени спин-спиновой релаксации в этих об-

разах для модели рептаций изменяется в пределах $T_2^{Rep} = 0.0014\text{--}0.0025$ с. Экспериментальное значение времени спин-спиновой релаксации в расплавах ПЭО с $M_w = 4.38 \times 10^5$ при 351 К оказалось $T_2^{\exp} = 3.8 \times 10^{-3}$ с (рис. 1), т.е. $T_2^{Rep} < T_2^{\exp} < T_2^{\text{TRR}}$.

Сравнение с экспериментальными данными показало, что модель рептаций переоценивает интенсивность сил зацеплений: она приводит к завышенной оценке скорости затухания величины $F(t)$. Сопоставление с экспериментальными данными указывает на то, что дважды ренормированная модель Рауза недооценивает интенсивность сил зацеплений – оценка скорости затухания величины $F(t)$ оказывается заниженной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получено аналитическое выражение для функции $F(t)$ как в рамках приближения второго кумулянта, так и вне его рамок. Показано, что пренебрежение многоспиновыми корреляциями приводит к оценке скорости затухания величины $F(t)$, завышенной на ~75%. Результаты теории были использованы для тестирования наиболее разработанных моделей динамики полимеров. Сравнение с экспериментом показало, что модель рептаций дает оценку сверху для интенсивности сил зацеплений в расплавах полимеров большой ММ, а дважды ренормированная модель Рауза – снизу. Отношение полученных оценок для времени поперечной релаксации оказалось меньше, чем 10.

Автор благодарит Н.Ф. Фаткуллина за постановку задачи. Работа поддержана грантом Volkswagen-Stiftung (1/74602).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

В формулах (5) и (6) использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} & \text{Diagram: } \bullet \text{---} \circlearrowleft \bullet \equiv \\ & = \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \left(\frac{N_s}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta} \sum_{m, k}^{n_u N} b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_1) b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_2) \right) \end{aligned} \quad (\text{I.1})$$

$$\begin{aligned} & \text{Diagram: } \bullet \text{---} \circlearrowleft \bullet \equiv \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ & \times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_u} \sum_{n, m, k}^N b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_1) b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_2) \times \right. \\ & \left. \times b_{\alpha m \Psi, \gamma n \Psi}(t_3) b_{\alpha m \Psi, \gamma n \Psi}(t_4) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

$$\begin{aligned} & \text{Diagram: } \bullet \text{---} \circlearrowleft \bullet \equiv \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ & \times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_u} \sum_{n, m, k}^N b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_1) b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_3) \times \right. \\ & \left. \times b_{\alpha m \Psi, \gamma n \Psi}(t_2) b_{\alpha m \Psi, \gamma n \Psi}(t_4) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

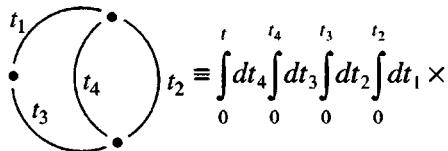
$$\begin{aligned} & \text{Diagram: } \bullet \text{---} \circlearrowleft \bullet \equiv \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ & \times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_u} \sum_{n, m, k}^N b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_2) b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_3) \times \right. \\ & \left. \times b_{\alpha m \Psi, \gamma n \Psi}(t_1) b_{\alpha m \Psi, \gamma n \Psi}(t_4) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.4})$$

$$\begin{aligned} & \text{Diagram: } \bullet \text{---} \circlearrowleft \bullet \equiv \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ & \times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_u} \sum_{m, n, k}^N b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_2) b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_3) \times \right. \\ & \left. \times b_{\alpha k \Psi, \gamma n \Psi}(t_1) b_{\beta m \Psi, \gamma n \Psi}(t_4) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

$$\begin{aligned} & \text{Diagram: } \bullet \text{---} \circlearrowleft \bullet \equiv \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \end{aligned}$$

$$\times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_m} \sum_{m, n, k}^N b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_1) b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_3) \times \right\rangle \quad (I.6)$$

$$\times b_{\alpha k \Psi, \gamma n \Psi}(t_2) b_{\beta m \Psi, \gamma n \Psi}(t_4) \Bigg\rangle$$



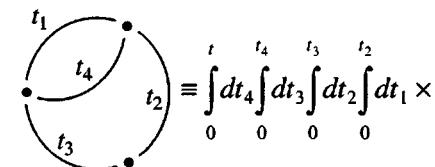
дальнейших расчетах. Согласно модели рептаций, поведение одиночной макромолекулы удается увязать с усредненным поведением ее соседей посредством постулата об окружающей данную макромолекулу силовой трубе. Этот постулат эквивалентен утверждению, что движение сегментов полимерной цепи, начиная с времени $\tau_e = 10^{-7} - 10^{-6}$ с, называемым временем образования зацеплений, становится сильно анизотропным. Ограничение трубы приводит к очень медленной релаксации тангенциального вектора полимерной цепи и слабой временной зависимости среднеквадратичного смещения по сравнению с ситуацией без зацеплений при $\tau_s \ll t \ll \tau_s N^2$ [4–6, 20]:

$$\frac{\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle}{b^2} \approx \frac{1}{\pi} \frac{b^2}{a \langle r^2(t) \rangle^{1/2}} \quad (II.1)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = b^2 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/4} \quad (II.2)$$

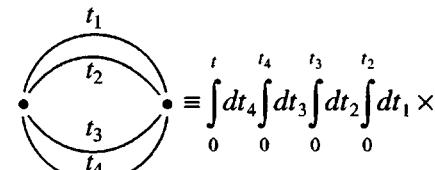
$$\times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_m} \sum_{m, n, k}^N b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_2) b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_4) \times \right\rangle \quad (I.7)$$

$$\times b_{\alpha k \Psi, \gamma n \Psi}(t_1) b_{\beta m \Psi, \gamma n \Psi}(t_3) \Bigg\rangle$$



$$\times \left\langle \frac{N_s^2}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta \neq \gamma}^{n_m} \sum_{m, n, k}^N b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_1) b_{\alpha k \Psi, \beta m \Psi}(t_4) \times \right\rangle \quad (I.8)$$

$$\times b_{\alpha k \Psi, \gamma n \Psi}(t_2) b_{\beta m \Psi, \gamma n \Psi}(t_3) \Bigg\rangle$$



$$\times \left\langle \frac{N_s}{N_{total}} \sum_{\alpha \neq \beta}^{n_m} \sum_{m, k}^N b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_1) b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_2) \times \right\rangle \quad (I.11)$$

$$\times b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_3) b_{\alpha m \Psi, \beta k \Psi}(t_4) \Bigg\rangle$$

($N_{total} = n_m N$ – число сегментов Куна в расплаве). Диаграммы, представляющие смешанный и внутримолекулярный вклады, вводятся аналогичным образом.

В дважды ренормированной модели Рауза смещения сегментов макромолекул изотропны, начиная со времен $\tau_s = 10^{-11} - 10^{-9}$ с. В этой модели показатель степенной зависимости коэффициента диффузии от молекулярной массы является подгоночным параметром и берется равным -2 [4–6]. Чтобы увязать данное значение с изотропным характером молекулярных движений, необходимо допустить, что показатель временной зависимости среднеквадратичного смещения сегмента полимерной цепи в режиме аномальной диффузии равен $1/3$, а также предположить, что величины $\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle$ и $\langle r^2(t) \rangle$ являются взаимно обратными при $\tau_s \ll t \ll \tau_1^{TRR}$ [7]

$$\langle r^2(t) \rangle \sim b^2 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/3} \quad (II.3)$$

$$\langle \mathbf{b}_n(0) \mathbf{b}_n(t) \rangle \sim 0.245 \frac{b^4}{\langle r^2(t) \rangle} \quad (II.4)$$

Изложим основополагающие идеи расчетов корреляционных функций, появляющихся во втором и четвертом порядках в теории возмущений для величины $F(t)$. Двухвременные межмолекулярные и внутримолекулярные корреляционные функции, содержащиеся в члене второго порядка, могут быть расписаны следующим образом (подробнее см. работы [10, 11, 21, 22]):

$$\begin{array}{c} t_1 \\ \circlearrowleft \\ \bullet \end{array} \dots = \gamma^4 \hbar^4 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{\pi}{5} \right) \rho_s \times$$

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Для связности изложения приведем некоторые результаты модели рептаций и дважды ренормированной модели Рауза, используемые в

$$\times \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 g(r_1) \frac{Y_2^0(\mathbf{r}_1/r_1)}{r_1^3} \frac{Y_2^0(\mathbf{r}_2/r_2)}{r_2^3} \times \quad (\text{II.5})$$

$$\times W(\mathbf{r}_2, t_2; \mathbf{r}_1, t_1)$$

$$\begin{aligned} & - \frac{\pi M_2}{5} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \times \\ & \times \frac{\langle Y_2^0(\mathbf{b}_n(0)/b) Y_2^0(\mathbf{b}_n(t)/b) \rangle}{b^4} \sim \\ & - \frac{M_2}{12} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \frac{\langle (\mathbf{b}_n(t_1) \mathbf{b}_n(t_2)) \rangle^2}{b^4}, \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

где плотность вероятности, что некоторые два сегмента на различных полимерных цепях разделены радиус-вектором \mathbf{r}_2 в момент времени t_2 при условии, что те же сегменты были разделены радиус-вектором \mathbf{r}_1 в момент времени t_1 ,

$$W(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, t_2 - t_1) \sim \sim \left(\frac{3}{2\sigma \langle r^2(t_2 - t_1) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2}{2\sigma \langle r^2(t_2 - t_1) \rangle} \right), \quad (\text{II.7})$$

Y_2^0 – нормированная сферическая функция, парная межмолекулярная корреляционная функция

$$g(r) \sim \begin{cases} 0 & r \leq d \\ 1 & r > d \end{cases},$$

d – “толщина” сегмента Куна.

Рассмотрим четырехвременные корреляционные функции, появляющиеся в четвертом порядке теории возмущений. Используя суперпозиционное приближение, распишем четырехвременную корреляционную функцию, представляющую межмолекулярный вклад (I.2). Имеем

$$\begin{aligned} & \sim \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{\gamma^4 \hbar^4 \pi}{5} \right)^2 \rho_s^2 \times \\ & \times \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \prod_{j=1}^4 d\mathbf{r}_j d\mathbf{r}'_j g(r_1) g(r'_1) \times \end{aligned}$$

$$\times \frac{Y_2^0(\mathbf{r}_1/r_1)}{r_1^3} \frac{Y_2^0(\mathbf{r}_2/r_2)}{r_2^3} \frac{Y_2^0(\mathbf{r}'_3/r'_3)}{r'_3^3} \frac{Y_2^0(\mathbf{r}'_4/r'_4)}{r'_4^3} \times \quad (\text{II.8})$$

$$\begin{aligned} & \times W(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2, t_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1, t_1) W(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}'_3, t_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2, t_2) \times \\ & \times W(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}'_4, t_4; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}'_3, t_3), \end{aligned}$$

где $W(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}'_j, t_j; \mathbf{r}'_{j-1}, t_{j-1})$ – плотность вероятности, что некоторые два сегмента m и k α -й и β -й макромолекул соответственно разделены с некоторым сегментом i δ -й макромолекулы радиус-векторами \mathbf{r}_j и \mathbf{r}'_j в момент времени t_j при условии, что они были разделены радиус-векторами \mathbf{r}_{j-1} и \mathbf{r}'_{j-1} в момент времени t_{j-1} ($t_j > t_{j-1}$). Предположим, что смещения m -го и k -го сегментов α -й и β -й макромолекул относительно сегмента i δ -й макромолекулы статистически независимы, т.е.

$$\begin{aligned} & W(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}'_j, t_j; \mathbf{r}_{j-1}, \mathbf{r}'_{j-1}, t_{j-1}) \sim \\ & \sim W(\mathbf{r}_j, t_j; \mathbf{r}_{j-1}, t_{j-1}) W(\mathbf{r}'_j, t_j; \mathbf{r}'_{j-1}, t_{j-1}) \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

В дальнейших вычислениях используем гауссово приближение для функции $W(\mathbf{r}_j, t_j; \mathbf{r}_{j-1}, t_{j-1})$:

$$\begin{aligned} & W(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}, t_j - t_{j-1}) \sim \\ & \sim \left(\frac{3}{2\sigma \langle r^2(t_j - t_{j-1}) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1})^2}{2\sigma \langle r^2(t_j - t_{j-1}) \rangle} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Используя соотношения (II.9) и (II.10), формулу (II.8) можно представить в виде

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{2\gamma^4 \hbar^4 \rho_s}{45} \right)^2 \times \\ & \times \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \int \int d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 Y_2^0\left(\frac{\mathbf{k}_1}{k_1}\right) Y_2^0\left(\frac{\mathbf{k}_1}{k_1}\right) \times \\ & \times Y_2^0\left(\frac{\mathbf{k}_2}{k_2}\right) Y_2^0\left(\frac{\mathbf{k}_2}{k_2}\right) \exp \left(- \frac{k_1^2 \sigma}{6} \langle r^2(t_2 - t_1) \rangle \right) \times \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

$$\times \exp \left(- \frac{k_2^2 \sigma}{6} \langle r^2(t_4 - t_3) \rangle \right) \sim \frac{2\pi}{75} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^4 \left(\frac{\gamma^4 \hbar^4 \rho_s}{\sigma^{3/2}} \right)^2 \times$$

$$\times \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \frac{1}{\langle r^2(t_4 - t_3) \rangle^{3/2} \langle r^2(t_2 - t_1) \rangle^{3/2}}$$

Действуя аналогичным образом, можно получить аналитические выражения для остальных “межмолекулярных” вкладов, появляющихся в четвертом порядке разложения (2).

Обсудим теперь смешанный вклад. Смешанный вклад зависит как от случайных переориентаций сегмента Куна цепочки, так и от случайных относительных перемещений разных макромолекул. Полагая, что оба случайных процесса статистически независимы, а также комбинируя соотношения (II.5) и (II.6), получим выражение для члена, представляющего смешанный вклад, в виде

$$\begin{aligned} & \text{Diagram showing four points } t_1, t_2, t_3, t_4 \text{ connected by a loop-like path.} \\ & - \frac{\pi}{60\sqrt{3\pi}} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^4 \frac{\gamma^8 \hbar^8 \rho_s M_2}{\sigma^{3/2}} \times \\ & \times \int_{0}^t dt_4 \int_{0}^{t_4} dt_3 \int_{0}^{t_3} dt_2 \int_{0}^{t_2} dt_1 \frac{\langle \mathbf{b}_n(t_1) \mathbf{b}_n(t_2) \rangle^2}{\langle r^2(t_4 - t_3) \rangle^{3/2}} \end{aligned} \quad (\text{II.12})$$

Выражения для остальных членов, описывающих смешанный вклад, могут быть выведены аналогичным образом.

Наконец, найдем соотношение для внутримолекулярного вклада. Используя выражение (8), можно свести задачу вычисления внутримолекулярных вкладов к задаче расчета четырехвременной корреляционной функции

$$\begin{aligned} & \text{Diagram showing four points } t_1, t_2, t_3, t_4 \text{ connected by a loop-like path.} \\ & = \frac{\pi^2 M_4}{25 b^8} \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \int \prod_{i=1}^4 d\mathbf{r}_i \times \\ & \times Y_2^0(\mathbf{r}_i/r_i) \left\langle \prod_{i=1}^4 \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{b}_n(t_i)) \right\rangle = \\ & = \frac{\pi^2 M_4}{25(2\pi)^{12} b^8} \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \int \prod_{i=1}^4 d\mathbf{r}_i \times \\ & \times Y_2^0(\mathbf{r}_i/r_i) \int \prod_{j=1}^4 d\mathbf{k}_j \left\langle \exp \left(-i \sum_{g=1}^4 \mathbf{k}_g \mathbf{b}_g(t_g) \right) \right\rangle \times \\ & \times \exp \left(i \sum_{h=1}^4 \mathbf{k}_h \mathbf{r}_h(t_h) \right) \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Пусть $\mathbf{b}_n(t)$ является гауссовой случайной переменной. Тогда $\sum_{g=1}^4 \mathbf{k}_g \mathbf{b}_g(t_g)$ представляет собой линейную функцию гауссовых величин и распределение $\sum_{g=1}^4 \mathbf{k}_g \mathbf{b}_g(t_g)$ также гауссово. Отсюда следует

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left[-i \sum_{g=1}^4 \mathbf{k}_g \mathbf{b}_g(t_g) \right] \right\rangle = \\ & = \exp \left\{ -\frac{1}{6} \sum_{h=1}^4 k_h^2 b^2 - \frac{1}{6} \sum_{i \neq j}^4 \mathbf{k}_i \mathbf{k}_j \langle \mathbf{b}_n(t_i) \mathbf{b}_n(t_j) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Подставив соотношение (II.14) в выражение (II.13) и выполнив алгебраические преобразования, получим

$$\begin{aligned} & \text{Diagram showing four points } t_1, t_2, t_3, t_4 \text{ connected by a loop-like path.} \\ & \sim \frac{81}{1250\pi^2 b^8} \int_0^t dt_4 \int_0^{t_4} dt_3 \int_0^{t_3} dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 \times \\ & \times \{ \langle \mathbf{b}_n(t_1) \mathbf{b}_n(t_3) \rangle \langle \mathbf{b}_n(t_1) \mathbf{b}_n(t_4) \rangle \langle \mathbf{b}_n(t_2) \mathbf{b}_n(t_3) \rangle \times \\ & \times \langle \mathbf{b}_n(t_2) \mathbf{b}_n(t_4) \rangle + \langle \mathbf{b}_n(t_1) \mathbf{b}_n(t_2) \rangle \langle \mathbf{b}_n(t_1) \mathbf{b}_n(t_3) \rangle \times (\text{II.15}) \\ & \times \langle \mathbf{b}_n(t_2) \mathbf{b}_n(t_4) \rangle \langle \mathbf{b}_n(t_3) \mathbf{b}_n(t_4) \rangle + \langle \mathbf{b}_n(t_2) \mathbf{b}_n(t_3) \rangle \times \\ & \times \langle \mathbf{b}_n(t_3) \mathbf{b}_n(t_4) \rangle \langle \mathbf{b}_n(t_2) \mathbf{b}_n(t_3) \rangle \langle \mathbf{b}_n(t_3) \mathbf{b}_n(t_4) \rangle \} \end{aligned}$$

Последовательная подстановка соотношений (II.1)–(II.4) в выражения II.5, II.6, II.11, II.12, II.15 и выполнение алгебраических действий дает интересующие нас выражения для вкладов второго и четвертого порядков разложения (2).

В данной работе соотношения для вкладов второго и четвертого порядков разложения (2) получены в общем виде и могут быть использованы для расчета функции $F(t)$ в рамках любой динамической модели полимеров. Специфика модели отражена в характере зависимости функций $\langle \mathbf{b}_n(t) \mathbf{b}_n(0) \rangle$ и $\langle r^2(t) \rangle$ от времени и молекулярных параметров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрагам А., Гольдман М. Ядерный магнетизм: Порядок и беспорядок. М.: Наука, 1982.
2. Cohen-Addad J.P. // Polymer. 1983. V. 24. № 9. P.1128.
3. Cohen-Addad J.P., Dupeyre R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1101.

4. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статическая физика макромолекул. М.: Наука, 1986.
5. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
6. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
7. Фаткуллин Н.Ф., Киммич Р., Крутьева М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2000. Т. 118. № 1(7). С. 170.
8. Brereton M.G // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3667.
9. Brereton M.G. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 4. P. 1119.
10. Kimmich R., Fatkullin N., Seitter R.-O., Gille K. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 5. P. 2173.
11. Fenchenko K., Fatkullin N., Kimmich R. Proc. 3 Int. Symp. on Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. St.Petersburg, 1999. P. P-041.
12. Fischer E. Doctoral Theses. Ulm University, 1998.
13. Van Vleck J.H. // Phys. Rev. 1948. V. 74. № 9. P. 1168.
14. Флори П. Статистическая механика цепных молекул М.: Мир., 1971.
15. Александров И. В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и неметаллических парамагнетиках. М.: Наука, 1975.
16. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир., 1967.
17. Kugler J., Fischer E.W. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 2325.
18. Appel M., Fleischer G. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 20. P. 5520.
19. Kimmich R., Seiter R.-O., Begin U., Moller M., Fatkullin N. // J. Chem. Phys. Lett. 1999. V. 307. P. 147.
20. De Gennes P.G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.
21. Fatkullin N.F., Kimmich R. // J.Chem. Phys. 1994. V. 101. № 1. P. 822.
22. Fatkullin N.F., Kimmich R., Weber H.W. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. P. 4620.

A Theory of Free Induction Decay in Polymer Melts: Beyond the Limits of the Second Cumulant Approximation

K. V. Fenchenko

*Kazan State University,
ul. Kremlevskaya 18, Kazan, 420008 Tatarstan, Russia*

Abstract—The correlation function $F(t)$ describing the free induction decay in melts of polymers with the molecular mass exceeding the critical molecular mass of entanglement formation is calculated within the framework of the quantum mechanical perturbation theory. Neglect of multispin correlations is shown to yield a significantly overestimated value for the $F(t)$ decay rate. The transverse relaxation rate in polymer melts is numerically estimated on the basis of the reptation model and the twice renormalized Rouse model. The ratio between the theoretical and experimental transverse relaxation times is found to vary from 0.53 to 5.30. A comparison with the experiment showed that the reptation model yields an upper estimate for the intensity of the entanglement forces in melts of high-molecular-mass polymers, and the twice renormalized Rouse model yields a lower estimate for it.