

ТЕОРИЯ

УДК 539.199; 543.429.23; 544.275.7

К ТЕОРИИ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СЕГМЕНТОВ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ, ПОРОЖДЕННОЙ НАЛИЧИЕМ КОНЦЕВЫХ СЕГМЕНТОВ: ЧАСТОТНАЯ ПРИРОДА ЭФФЕКТА И ВОЗМОЖНОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО НАБЛЮДЕНИЯ НА СПАДАХ СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ ЯДЕР ДЕЙТЕРИЯ

И.К. Островская, Н.Ф. Фаткуллин

Казанский (Приволжский) федеральный университет,

Институт физики

420008 Казань

Поступила в редакцию

Принято в печать

Показано, что в расплавах линейных макромолекул эффекты динамической неоднородности, связанные с наличием концевых сегментов, не являются исчезающе малыми в пределе $N \rightarrow \infty$, где N – число сегментов Куна в макромолекуле. Эффект носит частотную природу, т.е. разделение сегментов на “краевые”, более подвижные по сравнению со “срединными”, зависит во многом от времени наблюдения. С ростом времени наблюдения происходит симметричный рост “краевых” участков полимерной цепи с обоих концов макромолекулы, охватывающий всю макромолекулу при временах порядка терминального времени релаксации. Эффект порождает нетривиальные экспериментально наблюдаемые следствия, например, спад сигнала свободной индукции ядер дейтерия в монодисперсных полимерных расплавах макромолекул должен иметь протяженный участок со степенным законом затухания $g(t) \propto t^{-\beta}$, где $\beta = 1$ для модели репаций и $\beta = (\alpha - 2)^{-1}$ для изотропных ренормированных моделей Рауза, где $\alpha > 2$ – экспонента молекулярно-массовой зависимости терминального времени релаксации макромолекул. При $\alpha \leq 2$ влияние эффектов динамической неоднородности на форму спада свободной индукции более слабое, хотя и экспериментально наблюдаемое при достаточной точности измерений.

Ключевые слова: модель Рауза, модель репаций, сегмент Куна, расплавы полимеров, ЯМР-спектры, динамическая неоднородность, спад свободной индукции, краевые эффекты.

PACS:

ВВЕДЕНИЕ.

Большинство аналитических результатов, связанных с динамическими свойствами макромолекул, формулируются в асимптотическом пределе $N \rightarrow \infty$, где N – число сегментов Куна в макромолекуле (см., например [1-4]). При этом, как правило, пренебрегают динамической неоднородностью сегментов макромолекул, т.е. зависимостью динамических свойств сегментов от их удаленности от концов макромолекул, полагая очевидным, что соответствующие поправки должны быть порядка $N^{-1} \rightarrow 0$, т.е. исчезающе малы в указанном пределе. Хотя в общей формулировке подобный подход, на первый взгляд, казалось бы и не должен вызывать существенных возражений, при приложении его к конкретным экспериментальным ситуациям всегда остаются вопросы: “В данной ситуации, когда мы имеем дело с полимерными системами с ограниченными молекулярными массами, какие N можно считать малыми, а какие большими? Является ли заданное значение N одновременно большим или малым для различных экспериментов? Не может ли быть так, что ответ на первый вопрос зависит от типа эксперимента?”.

Родственные по сути вопросы, связанные с динамической неоднородностью полимерных систем, неоднократно поднимались в научной литературе, (см., например, [5-12]). Однако, насколько нам известно, ответы на них в отношении систем линейных гибкоцепных макромолекул, в отличие от дендримеров (см., например, [13-14]) и линейных полужестких цепочек [16-21], не обсуждались с достаточной полнотой и ясностью в научной литературе.

В настоящей работе на ряде простых примеров мы покажем, что эффекты динамической неоднородности сегментов макромолекул, порожденные наличием концевых сегментов, имеют частотную природу, т.е. зависят от соотношения между характерным временем наблюдения и терминальным временем релаксации макромолекул и могут быть экспериментально наблюдаемы.

ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ЗАТУХАНИЯ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ ТАНГЕНЦИАЛЬНОГО ВЕКТОРА ЛИНЕЙНОЙ МАКРОМОЛЕКУЛЫ.

Рассмотрим динамические свойства тангенциального вектора n -го сегмента макромолекулы, определяемого соотношением:

$$\vec{b}_n(t) = \frac{\partial}{\partial n} \vec{R}_n(t), \quad (1)$$

где $\vec{R}_n(t)$ обозначает радиус-вектор рассматриваемого сегмента в момент времени t , а номер сегмента n рассматривается как непрерывная переменная $0 \leq n \leq N$, общее число сегментов $N \gg 1$. Временная зависимость тангенциального вектора связана с пространственными поворотами обсуждаемого сегмента макромолекулы, связанными с вращательными движениями. Простейшей количественной характеристикой подобных движений является динамическая бинарная автокорреляционная функция $\langle \vec{b}_n(t) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle$. Эта функция в терминах существующих аналитических динамических моделей представима, в наиболее существенных чертах, следующей суммой динамических автокорреляционных функций нормальных мод Рауза (см, например, [1-3, 22, 25, 26]):

$$\langle \vec{b}_n(t) \vec{b}_n(0) \rangle = \frac{2b^2}{N} \sum_{p=1}^N \exp\left\{-\frac{t}{\tau_p}\right\} \sin^2\left(\frac{\pi pn}{N}\right), \quad (2)$$

где b – длина сегмента, $\tau_p = \bar{\tau}_s (N/p)^\alpha$ – время релаксации нормальной моды с номером p , $\bar{\tau}_s$ и $\alpha = 2 \div 3,5$ – параметры, зависящие от деталей динамической модели. Так, к примеру, в модели Рауза $\alpha = 2$, $\bar{\tau}_s = \tau_s = \zeta b^2 / (3\pi^2 k_B T)$ – время сегментальной релаксации.

В классической модели репаций Дои-Эдварса макромолекула совершает когерентные репации при временах $\tau_R = \tau_s N^2 \ll t \ll \tau_d = 3\tau_s N^3 / N_e$, где N_e – число сегментов Куна между соседними зацеплениями, $\alpha = 2$, $\bar{\tau}_s = 3\tau_s N / N_e = 3\tau_s N N_e$, $\tau_e = \tau_s N_e^2$ – характерное время зацеплений. В качестве сегмента в этом случае необходимо рассматривать сегмент примитивной цепи, а под числом сегментов N в соотношении (2) – число примитивных сегментов примитивной цепи, иными словами, число зацеплений, приходящихся на одну макромолекулу, т.е. $\tilde{N} = N / N_e$.

В n -ренормированных моделях Рауза в марковском пределе $\alpha = 2 + n/2$, $\bar{\tau}_s = \tau_e$ для временного интервала $\tau_e \ll t \ll \tau_1$, соответствующего зацепленным движениям, $n = 1, 2, 3$ – число ренормировок (см. [24 - 27]).

Отметим, что в модели репаций на временном интервале $\tau_e \ll t \ll \tau_R$, соответствующем некогерентным репациям макромолекул, когда доминирующими

оказываются процессы флуктуации контурной длины цепи, затухания нормальных мод Рауза примитивной цепи оказываются не экспоненциальными, а описываются так называемыми растянутыми экспонентами (см, например [3]). Подобное поведение имеет место и в ренормированных моделях Рауза. Эти детали, однако, не являются предметом обсуждения данной статьи, поэтому в дальнейшем ограничимся лишь упомянутым. Источником динамической неоднородности сегментов линейных макромолекул в соотношении (2) является $\sin^2(\pi pn/N)$, где n является номером сегмента. Традиционный подход, состоящий в пренебрежении динамической неоднородностью сегментов, состоит в том, что в соотношении (2) осуществляется преусреднение по номерам сегментов, т.е. полагается, что

$$\sin^2\left(\frac{\pi pn}{N}\right) = \frac{1}{2} \quad (3)$$

После этого для $N \gg 1$ на временном интервале $\bar{\tau}_s \ll t \ll \tau_1$ можно получить, заменяя суммирование по p в правой части уравнения (2) на интегрирование, следующее асимптотически точное соотношение (см., например [3, 22]):

$$\langle \vec{b}_n(t) \vec{b}_n(0) \rangle = \frac{b^2}{\alpha} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right) \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t}\right)^{\frac{1}{\alpha}}, \quad (4)$$

где $\Gamma(1/\alpha)$ – гамма функция Эйлера. Зависимость обсуждаемой динамической функции от номера сегмента n , т.е. динамическая неоднородность, оказывается полностью потерянной.

Для количественного учета этой зависимости воспользуемся следующим тождеством:

$$\sin\left(\frac{\pi pn}{N}\right) = \frac{\exp\left\{i\frac{\pi pn}{N}\right\} - \exp\left\{-i\frac{\pi pn}{N}\right\}}{2i} \quad (5)$$

Подставим его в правую часть соотношения (2) и, после ряда элементарных преобразований, получим:

$$\langle \vec{b}_n(t) \vec{b}_n(0) \rangle = \frac{b^2}{N} \sum_{p=1}^N \exp\left\{-\frac{t}{\bar{\tau}_s} \left(\frac{p}{N}\right)^\alpha\right\} \left[1 - \cos\left(2\frac{\pi pn}{N}\right)\right] \quad (6)$$

При $N \gg 1$, суммирование по нормальным модам заменим на интегрирование:

$$\langle \bar{b}_n(t) \bar{b}_n(0) \rangle = \frac{b^2}{N} \int_1^N \exp \left\{ -\frac{t}{\bar{\tau}_s} \left(\frac{p}{N} \right)^\alpha \right\} \left[1 - \cos \left(2 \frac{\pi p n}{N} \right) \right] dp \quad (7)$$

Далее в правой части формулы (7) совершим замену переменных $x = t \bar{\tau}_s^{-1} (p/N)^\alpha$, позволяющую переписать ее следующим образом:

$$\langle \bar{b}_n(t) \bar{b}_n(0) \rangle = \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \int_{t/\tau_1}^{t/\bar{\tau}_s} \exp \{ -x \} x^{\frac{1}{\alpha}-1} \left[1 - \cos \left(2 \pi n \left(\frac{x \bar{\tau}_s}{t} \right)^{1/\alpha} \right) \right] dx, \quad (8)$$

где $\tau_1 = \bar{\tau}_s N^\alpha$ – терминальное время релаксации полимерной цепи.

Рассмотрим временной интервал $\bar{\tau}_s < t < \tau_1 = \bar{\tau}_s N^\alpha$, позволяющий использовать следующую асимптотически точную аппроксимацию:

$$\langle \bar{b}_n(t) \bar{b}_n(0) \rangle = \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \int_0^\infty \exp \{ -x \} x^{\frac{1}{\alpha}-1} \left[1 - \cos \left(2 \pi n \left(\frac{x \bar{\tau}_s}{t} \right)^{1/\alpha} \right) \right] dx \quad (9)$$

Для каждого сегмента с номером $n \leq N/2$ можно внутри обсуждаемого временного интервала две части: начальные/малые времена $t < \bar{\tau}_s (2\pi n)^\alpha \equiv \tau(n)$ и поздние/большие времена $t > \tau(n)$. Отметим, что в следствии симметрии концов макромолекул, результаты для $n \geq N/2$ могут быть в дальнейшем легко получены путем подстановки $n \rightarrow N - n$.

Подынтегральная функция в правой части соотношения (9) содержит $\cos \left(2 \pi n (x \bar{\tau}_s / t)^{1/\alpha} \right) = \cos \left((x \tau(n) / t)^{1/\alpha} \right)$, вклад которого в интеграл существенно различен на указанных временных интервалах.

Прежде всего отметим, что наличие в подынтегральном выражении правой части формулы (9) $\exp \{ -x \}$ и дополнительного ограничения $\alpha \approx 2 \div 3,5$ приводит к тому, что главный вклад в интеграл дает интегрирование при $x \ll 1$. При малых временах $t < \tau(n)$ аргумент косинуса при интегрировании правой части выражения (9) сильно меняется при $x \ll 1$. Поэтому вклад соответствующего слагаемого мал из-за сильных осцилляций $\cos \left((x \tau(n) / t)^{1/\alpha} \right)$. Обсуждаемая бинарная динамическая корреляционная функция может быть асимптотически точно оценена следующими образом:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{b}_n(t) \vec{b}_n(0) \rangle &= \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \int_0^{\infty} \exp\{-x\} x^{\frac{1}{\alpha}-1} \left[1 - \cos \left(2\pi n \left(\frac{x\bar{\tau}_s}{t} \right)^{1/\alpha} \right) \right] dx \cong \\
&\cong \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \int_0^{\infty} \exp\{-x\} x^{\frac{1}{\alpha}-1} dx = \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \Gamma\left(\frac{1}{\alpha}\right)
\end{aligned} \tag{10}$$

Этот результат в точности совпадает с соотношением (4), т.е. с традиционной аппроксимацией (3). Полностью отсутствуют эффекты динамической неоднородности, т.е. зависимость обсуждаемой корреляционной функции от номера сегмента n . Он имеет простую интерпретацию: речь идет о начальном этапе эволюции, когда $t < \tau(n)$, динамика сегмента с номером n еще не коррелирует с динамикой ближайшего конечного сегмента, и его динамика не отличается от динамики “срединных” сегментов.

При больших временах $t > \tau(n)$ аргумент $\cos\left(\left(x\tau(n)/t\right)^{1/\alpha}\right)$ мал при $x \ll 1$ и мы можем использовать следующую аппроксимацию:

$$\cos\left(2\pi n \left(\frac{x\bar{\tau}_s}{t}\right)^{1/\alpha}\right) = \cos\left(\left(\frac{x\tau(n)}{t}\right)^{1/\alpha}\right) = 1 - \frac{1}{2} \left(\left(\frac{x\tau(n)}{t}\right)^{1/\alpha}\right)^2 + \dots \tag{11}$$

Подставляя это выражение в формулу (9) получим:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{b}_n(t) \vec{b}_n(0) \rangle &= \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \int_0^{\infty} \exp\{-x\} x^{\frac{1}{\alpha}-1} \left[1 - \cos \left(2\pi n \left(\frac{x\bar{\tau}_s}{t} \right)^{1/\alpha} \right) \right] dx \cong \\
&\cong \frac{2\pi^2 n^2 b^2}{\alpha} \Gamma\left(\frac{3}{\alpha}\right) \left(\frac{\bar{\tau}_s}{t}\right)^{\frac{3}{\alpha}}
\end{aligned} \tag{12}$$

Мы видим увеличение экспоненты временного спада бинарной корреляционной функции тангенциального вектора полимерной цепи с α^{-1} в выражении (10) до $3\alpha^{-1}$ в выражении (12). Помимо этого, появилась динамическая неоднородность, т.е. зависимость обсуждаемой корреляционной функции от номера сегмента, n^2 в правой части выражения (12), сосчитанного от ближайшего конечного сегмента макромолекулы. На начальном этапе динамики при $t < \tau(n)$ сегменты ведут себя как срединные, затем при $t > \tau(n)$ оказываются существенными концевые эффекты. Иными словами, для всех полимерных сегментов, эффекты динамической неоднородности, связанные с наличием концевых сегментов у

линейных макромолекул, зависят от времени наблюдения, т.е. имеют частотный характер. Время $\tau(n) \equiv \bar{\tau}_s (2\pi n)^\alpha$, определяющее переход от динамики срединного поведения к динамике краевого/концевого поведения, зависит как n^α от номера сегмента, отсчитанного от ближайшего концевого сегмента. С увеличением времени наблюдения возрастает число сегментов, динамически коррелирующих с концевыми сегментами. Происходит рост динамически коррелированных участков макромолекулы с обоих концов в направлении к центральному сегменту. При временах порядка и больших времени терминальной релаксации $t > \tau_1$ рост прекращается, поскольку оба конца поглощают всю макромолекулу, становящуюся как бы одним большим краем. Последнее обстоятельство можно непосредственно увидеть из соотношения (2), в этом пределе доминирующим является вклад от наиболее длинноволновой нормальной моды:

$$\langle \bar{b}_n(t) \bar{b}_n(0) \rangle \cong \frac{2b^2}{N} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_1}\right\} \sin^2\left(\frac{\pi n}{N}\right) \quad (13)$$

ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫХ СМЕЩЕНИЙ СЕГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ ЦЕНТРА МАСС.

Среднеквадратичное смещение сегмента с номером n в лабораторной системе координат раскладывается в сумму вкладов от нормальных раузовских мод (см, например [1-3, 22]):

$$\langle (\bar{R}_n(t) - \bar{R}_n(0))^2 \rangle = \langle (\bar{X}_0(t) - \bar{X}_0(0))^2 \rangle + 8 \sum_{p=1}^N \frac{Nb^2}{2\pi^2 p^2} \left(1 - \exp\left\{-\frac{t}{\bar{\tau}_s} \left(\frac{p}{N}\right)^\alpha\right\} \right) \cos^2\left(\frac{\pi pn}{N}\right) \quad (14)$$

Первое слагаемое в правой части соотношения (14) соответствует диффузионным смещениям центра масс полимерной цепи и определяется коэффициентом самодиффузии макромолекулы, вклад от него доминирует при временах больших времени терминального времени релаксации $t > \tau_1$. Второе слагаемое связано с так называемым микроброуновским движением, оно связано с движениями полимерных сегментов в системе отсчета, связанной с центром масс макромолекулы. При временах $t < \tau_1$, именно оно дает главный вклад в соотношение (14). Его зависимость от номера сегмента n , будет предметом обсуждения этой части статьи. Рассмотрим его отдельно:

$$\left\langle \left(\delta \bar{R}_n(t) \right)^2 \right\rangle \cong 8 \sum_{p=1}^N \frac{Nb^2}{2\pi^2 p^2} \left(1 - \exp \left\{ -\frac{t}{\bar{\tau}_s} \left(\frac{p}{N} \right)^\alpha \right\} \right) \cos^2 \left(\frac{\pi pn}{N} \right) \quad (15)$$

Как и в предыдущем разделе статьи, заменим суммирование на интегрирование и совершим замену переменных $x = t\bar{\tau}_s^{-1} (p/N)^\alpha$:

$$\left\langle \left(\delta \bar{R}_n(t) \right)^2 \right\rangle \cong \frac{4}{\pi^2} \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{t}{\bar{\tau}_s} \right)^{1/\alpha} \int_{t/\tau_1}^{t/\bar{\tau}_s} \frac{1-e^{-x}}{x^{1+\alpha}} \cos^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{x\tau(n)}{t} \right)^{1/\alpha} \right) dx \quad (16)$$

Для временного интервала $\bar{\tau}_s < t < \tau_1 = \bar{\tau}_s N^\alpha$ по аналогии с соотношением (9) получим:

$$\left\langle \left(\delta \bar{R}_n(t) \right)^2 \right\rangle \cong \frac{4}{\pi^2} \frac{b^2}{\alpha} \left(\frac{t}{\bar{\tau}_s} \right)^{1/\alpha} \int_0^\infty \frac{1-e^{-x}}{x^{1+\alpha}} \cos^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{x\tau(n)}{t} \right)^{1/\alpha} \right) dx \quad (17)$$

Мы вновь можем выделить для каждого сегмента начальные времена, когда $t < \tau(n)$ и большие времена, когда $\tau(n) < t < \tau_1$. Вклад $\cos^2 \left(\left(x\tau(n)/t \right)^{1/\alpha} / 2 \right)$, зависящий от номера сегмента, разный на этих участках:

$$\cos^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{x\tau(n)}{t} \right)^{1/\alpha} \right) \cong \begin{cases} \frac{1}{2} & , \quad \tau_s < t < \tau(n) \\ 1 & , \quad \tau(n) < t < \tau_1 \end{cases} \quad (18)$$

Подставив соотношение (18) в выражение (17) и выполнив элементарное интегрирование, получим:

$$\left\langle \left(\delta \bar{R}_n(t) \right)^2 \right\rangle \cong \begin{cases} \frac{2b^2}{\pi^2} \Gamma \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right) \left(\frac{t}{\bar{\tau}_s} \right)^{1/\alpha} & , \quad \tau_s < t < \tau(n) \\ \frac{4b^2}{\pi^2} \Gamma \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right) \left(\frac{t}{\bar{\tau}_s} \right)^{1/\alpha} & , \quad \tau(n) < t < \tau_1 \end{cases} \quad (19)$$

Отметим, что аппроксимация $\cos^2 \left(\left(x\tau(n)/t \right)^{1/\alpha} / 2 \right) = 1/2$ является стандартной и используется во всех известных нам работах, она соответствует полному пренебрежению динамической неоднородностью сегментов макромолекулы.

При временах $t > \tau_1$ среднеквадратичное смещение сегментов в системе отсчета, связанной с центром масс макромолекулы, стремится к следующему независящему от времени значению:

$$\begin{aligned} \left\langle \left(\delta \vec{R}_n(t \rightarrow \infty) \right)^2 \right\rangle &\cong 8 \sum_{p=1}^N \frac{Nb^2}{2\pi^2 p^2} \cos^2 \left(\frac{\pi pn}{N} \right) \cong \\ &\cong \frac{2}{3} Nb^2 \left(\left(\frac{n}{N} \right)^3 + \left(\frac{N-n}{N} \right)^3 \right) \end{aligned} \quad (20)$$

Мы видим сильную зависимость от номера сегмента. Усреднение этого выражения по номеру сегмента n приводит к известному результату.

$$\frac{1}{N} \sum_n \left\langle \left(\delta \vec{R}_n(t \rightarrow \infty) \right)^2 \right\rangle \cong 2R_g^2 = \frac{Nb^2}{3}, \quad (21)$$

где $R_g^2 = Nb^2 / 6$ – квадрат радиуса инерции макромолекулы.

ЭФФЕКТЫ ДИНАМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА СПАДЕ СВОБОДНОЙ ИНДУКЦИИ ЯДЕР ДЕЙТЕРИЯ.

Ядра дейтерия имеют спин $I = 1$ и обладают электрическим квадрупольным моментом. Доминирующим механизмом спиновой релаксации ядер дейтерия, как правило, является флуктуация электрических квадрупольных взаимодействий, которые на порядки сильнее магнитных диполь-дипольных взаимодействий ядер дейтерия. Магнитные диполь-дипольные взаимодействия имеют как внутримолекулярные, так и межмолекулярные вклады. Причем, как показали исследования последних лет (см., например, [22, 27-29]), оба упомянутых типа вкладов в спиновую релаксацию протонов, имеющих спин $I = 1/2$ и не обладающих поэтому квадрупольным электрическим моментом, важны. В случае электрических квадрупольных взаимодействий вклад от внутримолекулярных компонент градиента локального электрического поля на дейтроне оказывается доминирующим. По этой причине спиновая релаксация дейтронов имеет преимущественно внутримолекулярную природу и содержит информацию о динамике пространственных поворотов полимерных сегментов, на которых расположены ядра дейтерия.

Одним из простейших экспериментов ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), отражающих динамику полимерных сегментов, является спад свободной индукции (ССИ),

представляющий собой отклик спиновой системы образца на 90° радиочастотный импульс. Этот импульс выводит спиновую систему из начального состояния термодинамического равновесия, когда спины в среднем ориентированы в направлении приложенного постоянного магнитного поля вдоль оси Z (см. детали, например, в [22, 27]). В дальнейшем эволюция системы осуществляется под действием внутренних локальных электромагнитных полей, создаваемых частицами системы и внешнего магнитного поля, индуцирующего ларморовскую прецессию с частотой $\omega_0 = -\gamma H_0$, где γ – гиромагнитное отношение, H_0 – напряженность внешнего магнитного поля. Тепловые флуктуации внутренних полей являются источником спиновой релаксации, приводящей к затуханию ларморовской прецессии в лабораторной системе координат. В рассматриваемом нами случае речь идет о спин-спиновой релаксации, причиной её является флуктуация градиентов электрических полей на ядрах дейтерия, вызванная ориентационными флуктуациями сегментов макромолекул.

При временах $t \gg \bar{\tau}_s$ нормированный ССИ ядер дейтерия во вращающейся системе координат имеет следующую структуру (см., например [22, 23]):

$$g(t) = \frac{1}{N} \sum_n \left\langle \exp \left\{ i \frac{\tilde{\omega}_D}{b^2} \int_0^t (3b_{n,z}(t_1)b_{n,z}(t_1) - b^2) dt_1 \right\} \right\rangle, \quad (22)$$

где $\tilde{\omega}_D$ – остаточная часть секулярной части квадрупольных взаимодействий в частотных единицах, $b_n^z(t_1)$ – z -компонента тангенциального вектора полимерного сегмента с номером n в момент времени t_1 , $b^2 \equiv \langle b_{n,x}^2(t_1) \rangle + \langle b_{n,y}^2(t_1) \rangle + \langle b_{n,z}^2(t_1) \rangle$ – среднеквадратичная длина сегмента, скобки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по всем начальным равновесным конформациям и совместимым с ними динамическим траекториям макромолекул.

Расчет входящих в соотношение (22) динамических корреляционных функций, описывающих вращательные флуктуации полимерных сегментов, в общей постановке проблемы, является нерешенной проблемой неравновесной статистической физики. Следующим стандартным приближением является приближение Андерсона-Вейсса или, в более общих терминах, приближение второго кумулянта:

$$g(t) = \frac{1}{N} \sum_n \exp \left\{ - \left(\frac{\tilde{\omega}_D}{b^2} \right)^2 \int_0^t d\tau (t-\tau) \langle (3b_{n,z}(\tau)b_{n,z}(\tau) - b^2)(3b_{n,z}(0)b_{n,z}(0) - b^2) \rangle \right\} \quad (23)$$

В изотропных системах соотношение (23) для $t \gg \bar{\tau}_s$ эквивалентно следующему:

$$g(t) = \frac{1}{N} \sum_n \exp \left\{ -8 \left(\frac{\tilde{\omega}_D}{b^2} \right)^2 \int_0^t d\tau (t-\tau) \langle (b_{n,z}(\tau) b_{n,x}(\tau)) (b_{n,z}(0) b_{n,x}(0)) \rangle \right\} \quad (24)$$

В пределе слабой константы взаимодействия $\tilde{\omega}_D \rightarrow 0$, называемом в магнитном резонансе приближением коротких времен корреляций или пределом Редфилда, соотношение (24) допускает еще одно упрощение:

$$g(t) = \frac{1}{N} \sum_n \exp \left\{ -\frac{t}{T_{2n}} \right\}, \quad (25)$$

где вклад в скорость спин-спиновой релаксации от n -го сегмента

$$\frac{1}{T_{2n}} = 8 \left(\frac{\tilde{\omega}_D}{b^2} \right)^2 \int_0^\infty d\tau \langle b_{n,z}(\tau) b_{n,z}(0) b_{n,x}(\tau) b_{n,x}(0) \rangle \quad (26)$$

Дальнейшая эволюция выражения (25) требует расчета динамической корреляционной функции

$$B_n^{xz}(t) \equiv \langle b_{n,z}(t) b_{n,z}(0) b_{n,x}(t) b_{n,x}(0) \rangle, \quad (27)$$

определяющей скорость спин-спиновой релаксации спина дейтрона, расположенного на сегменте с номером n . Связь корреляционной функции $B_n^{xz}(t)$ с бинарной корреляционной функцией $\langle \vec{b}_n(t) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle$, обсуждавшейся выше, существенно отличается для разных динамических моделей расплавов линейных макромолекул.

А. Модель рептаций Дои-Эдвардса.

В этой модели связь между $B_n^{xz}(t)$ и $\langle \vec{b}_n(t) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle$ наиболее проста. Напомним, что в модели рептаций Дои-Эдвардса, под полимерным сегментом в соотношении (2) подразумевается сегмент примитивной цепи, а N – число примитивных сегментов в примитивной цепочке, т.е. число зацеплений, приходящихся на одну цепь. Примитивная цепь, как известно [1-3], имеет конформацию идеальной цепочки, сегментами Куна которой являются примитивные сегменты. Ориентация различных примитивных сегментов не коррелирована, поэтому обе обсуждаемые корреляционные функции $B_n^{xz}(t)$ и $\langle \vec{b}_n(t) \cdot \vec{b}_n(0) \rangle$

при временах $\bar{\tau}_s = \tau_e \ll t$ пропорциональны вероятности обнаружить сегмент с номером n в момент времени t расположенным на исходном участке примитивной цепи

$$\psi(n, t) = \frac{2}{\tilde{N}} \sum_{p=1}^{\tilde{N}} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_p}\right\} \sin^2\left(\frac{\pi pn}{\tilde{N}}\right), \quad (28)$$

где $\tau_p = \bar{\tau}_s \left(\tilde{N}/p\right)^2 = 3\tau_s N^3 / (N_e p^2)$, $\tilde{N} = N / N_e$ – число зацеплений, приходящихся на одну полимерную цепочку, равное в модели Доя-Эдвардса числу примитивных сегментов. Отсюда находим

$$B_n^{xz}(t) = \frac{2b^4}{9\tilde{N}} \sum_{p=1}^{\tilde{N}} \exp\left\{-\frac{t}{\tau_p}\right\} \sin^2\left(\frac{\pi pn}{\tilde{N}}\right) \quad (29)$$

Подставляя соотношения (27) и (29) в соотношение (26), находим следующее выражение для скорости спин-спиновой релаксации спина, расположенного на примитивном сегменте с номером n :

$$\frac{1}{T_{2n}} = \frac{16}{9} \tilde{\omega}_D^2 \bar{\tau}_s \tilde{N} \sum_{p=1}^{\tilde{N}} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi pn}{\tilde{N}}\right)}{p^2} \quad (30)$$

При $\tilde{N} \gg 1$ верхний предел суммирования можно положить равным бесконечности и воспользоваться известным соотношением (см., например, [30]):

$$\sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\pi pn}{\tilde{N}}\right)}{p^2} = \frac{\pi^2}{2} \frac{n}{\tilde{N}} \left(1 - \frac{n}{\tilde{N}}\right) \quad (31)$$

Далее, воспользовавшись формулами (31) и (30), преобразуем соотношение (25) к следующему виду:

$$\begin{aligned} g^{rep}(t) &= \frac{1}{\tilde{N}} \sum_n \exp\left\{-\frac{8}{9} \pi^2 \tilde{\omega}_D^2 \bar{\tau}_s \tilde{N} \frac{n}{\tilde{N}} \left(1 - \frac{n}{\tilde{N}}\right) t\right\} = \\ &= \frac{1}{\tilde{N}} \sum_n \exp\left\{-6 \frac{n}{\tilde{N}} \left(1 - \frac{n}{\tilde{N}}\right) \frac{t}{\bar{T}_2^{rep}}\right\} \end{aligned} \quad (32)$$

где $1/\bar{T}_2^{rep} = 4\pi^2 \tilde{\omega}_D^2 \bar{\tau}_s \tilde{N} / 27 = 4\pi^2 \tilde{\omega}_D^2 \tau_s N_e N^2 / 9$ – начальная скорость спин-спиновой релаксации. Отметим, что начальная скорость спин-спиновой релаксации может быть

получена из соотношений (30) и (31) усреднением по номеру сегмента n . На временном интервале $\bar{\tau}_s \ll t \ll \tau_1 = \bar{\tau}_s N^2$, заменяя суммирование в соотношении (32) на интегрирование, получим:

$$g^{rep}(t) \cong \frac{2}{N} \int_1^{N/2} dn \exp \left\{ -6 \frac{n}{N} \left(1 - \frac{n}{N} \right) \frac{t}{\bar{T}_2^{rep}} \right\} \cong \begin{cases} 1 - \frac{t}{\bar{T}_2^{rep}} + \dots, & t \ll \bar{T}_2^{rep} \\ \frac{\bar{T}_2^{rep}}{3t}, & \bar{T}_2^{rep} \ll t \ll N\bar{T}_2^{rep} \end{cases} \quad (33)$$

Мы видим протяженный временной участок со степенным законом затухания с показателем экспоненты равным 1, являющийся отражением динамической неоднородности сегментов полимерной цепочки. Отметим, что пренебрежение динамической неоднородностью полимерных сегментов приведет к более сильному, экспоненциальному закону затухания $g(t) = \exp\{-t/\bar{T}_2^{rep}\}$. При временах $t \gg N\bar{T}_2^{rep}$, в выражении (32) доминируют два крайних слагаемых, спад становится экспоненциальным:

$$g(t) \cong \frac{2}{\bar{N}} \exp \left\{ -\frac{8}{9} \pi^2 \tilde{\omega}_D \bar{\tau}_s \bar{N} t \right\} = \frac{2}{\bar{N}} \exp \left\{ -\frac{6}{\bar{N}} \frac{t}{\bar{T}_2^{rep}} \right\} \quad (34)$$

В. Ренормированные модели Рауза.

В этих моделях корреляционная функция $B_n^{xz}(t)$, определяемая соотношением (28), выражается через бинарную корреляционную функцию (2) существенно иным образом [24-27]:

$$B_n^{xz}(t) \equiv \langle b_{n,z}(t) b_{n,z}(0) b_{n,x}(t) b_{n,x}(0) \rangle = \langle b_{n,z}(t) b_{n,z}(0) \rangle \langle b_{n,x}(t) b_{n,x}(0) \rangle = \frac{1}{9} \langle \bar{b}_n(t) \bar{b}_n(0) \rangle^2 \quad (35)$$

Далее, пользуясь соотношениями (2) и (26), получим следующее выражение для скорости спин-спиновой релаксации спина, расположенного на n -ом сегменте:

$$\frac{1}{T_{2,n}^{RR}} = \frac{32}{9} \tilde{\omega}_D^2 \bar{\tau}_s N^{\alpha-2} \sum_{p,q=1}^N \frac{\sin^2 \left(\frac{\pi p n}{N} \right) \sin^2 \left(\frac{\pi q n}{N} \right)}{p^\alpha + q^\alpha} \quad (36)$$

Подстановка соотношений (35), (36), (10), (12) в формулу (25) приводит к следующей формуле для ССИ для случаев, когда $\alpha > 2$:

$$g^{RR}(t) = \begin{cases} 1 - \frac{t}{\bar{T}_2^{RR}} + \dots, & t < \bar{T}_2^{RR}, \\ \frac{\Gamma\left(\frac{1}{\alpha-2}\right)}{\alpha-2} \left(\frac{t}{(\alpha-1)\bar{T}_2^{RR}}\right)^{\frac{1}{\alpha-2}}, & N^2\bar{T}_2^{RR} > t > \bar{T}_2^{RR}, \\ \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{1}{T_{2,1}^{RR}}\right), & t > T_{2,1} \propto N\bar{T}_2^{RR}, \end{cases} \quad (37)$$

где $1/\bar{T}_2^{RR} \approx 8\pi\tilde{\omega}_D^2\bar{\tau}_s N^{\alpha-2} / (9(\alpha-2))$ – начальная скорость ССИ. Отметим, что оценка численных коэффициентов в соотношении (37) может быть получена путем усреднения выражения (36) по номерам сегментов и заменой суммирования по номерам нормальных мод на интегрирование.

Случай $\alpha = 2$ соответствует классической модели Рауза, которая формально может рассматриваться как 0-ренормированная модель Рауза. Среднюю начальную скорость спин-спиновой релаксации можно оценить, усредняя выражение (36) по номерам сегментов, что позволяет сделать следующую оценку при $N \gg 1$, совпадающую с точностью до численных коэффициентов с известным результатом [31]:

$$\frac{1}{\bar{T}_2^R} \approx \frac{4\pi}{9} \tilde{\omega}_D^2 \bar{\tau}_s \ln\left(\frac{\pi N}{e}\right) \quad (38)$$

В обсуждаемом случае мы имеем слабую, логарифмическую молекулярно-массовую зависимость. Дисперсия времён релаксаций в соотношениях (25) и (26) тоже оказывается логарифмической:

$$\frac{1}{\bar{T}_{2,n}^R} \approx \frac{4\pi}{9} \tilde{\omega}_D^2 \bar{\tau}_s \ln(2\pi n) \quad (39)$$

Неэкспоненциальность спада ССИ в этом случае оказывается принципиально наблюдаемой, хотя и существенно более слабой, см. Рис. 1, по сравнению с обсуждавшимися выше случаями:

$$g(t) = \frac{2}{N} \sum_{n \leq N/2} \exp\left\{-\frac{t}{T_{2n}}\right\} \quad (40)$$

Отметим так же, что как хорошо известно, классическая модель Рауза, из-за эффектов зацеплений, применима лишь для сравнительно малых молекулярных масс $N < N_e = 30 \div 60$, так что разброс времен релаксаций, даваемый соотношением (39) не превышает в реальности одного порядка.

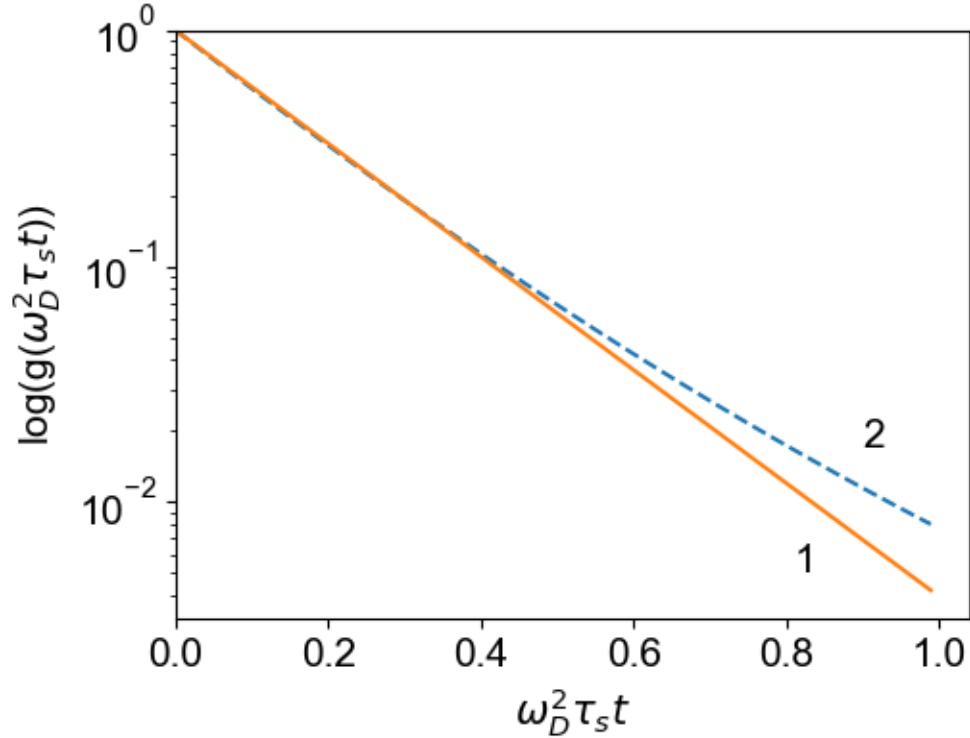


Рис. 1. Спад свободной индукции ядер дейтерия цепочки Рауза с числом сегментов $N = 50$: 1 – без учёта краевых эффектов, 2 – с учётом динамической неоднородности сегментов макромолекулы, формула (40).

В случаях с $\alpha < 2$, характерных для растворов макромолекул, где важны гидродинамические взаимодействия сегментов макромолекул, влияние эффектов динамической неоднородности сегментов макромолекул на форму ССИ оказывается еще более слабым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Динамическая неоднородность сегментов макромолекул в расплавах полимеров, связанная с наличием краевых сегментов, обладает нетривиальными свойствами: она имеет частотную природу. Последнее означает, что разделение сегментов на “краевые” и “срединные” зависит от времени наблюдения. Для каждого сегмента с номером n , отсчитанным от ближайшего конца макромолекулы, существует пороговое время, зависящее от его номера $\tau(n) = \bar{\tau}_s (2\pi n)^\alpha$, являющееся границей упомянутого разделения. При начальных временах $\bar{\tau}_s < t < \tau(n)$ отсутствует зависимость динамических корреляционных функций полимерных сегментов (см. соотношения (10), (19)) от номера сегмента, т.е. от их конкретного расположения в полимерной цепочке. Можно сказать, что при этих временах они динамически однородны и ведут себя аналогично срединным. При больших временах $\tau(n) < t < \tau_1$ качественно меняется характер спада (см. соотношение (12)) бинарной корреляционной функции тангенциального вектора полимерной цепочки и появляется ее зависимость от номера сегмента. С ростом времени происходит увеличение с обоих концов цепи числа сегментов, проявляющих краевое поведение. При временах соизмеримых и больших терминального времени релаксации макромолекулы $t > \tau_1$, вообще говоря, вся цепочка оказывается одним большим краем, что можно видеть из соотношения (20).

Частотная природа концевых эффектов порождает экспериментально наблюдаемые эффекты. Например, спад свободной индукции ядер дейтерия в полимерных расплавах должен содержать протяженный участок медленного степенного убывания со временем (см. соотношения (33) и (37)). Отметим, что соотношения (33) и (37) являются асимптотически точными в пределе слабой связи, когда оказывается корректным приближение коротких времен корреляций. В более общем случае, например, в модели рептации, возможны дополнительные эффекты, порождающие участки ССИ, убывающие с так называемой растянутой экспонентой [32]. Детальное рассмотрение этой более сложной ситуации, выходящей за пределы приближения коротких времен корреляций, является предметом дальнейших исследований авторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул: Учеб. руководство. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. С. 344.
2. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1986. С. 271.
3. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Clarendon Press. Oxford, 1989.
4. De Gennes P.G. Scaling concepts in polymer physics. Cornell university press, 1979.
5. Kimmich R., Bachus R. // Colloid. Polym. Sci. 1982. V. 260. Iss. 10. P. 911.
6. Huirua T.W.M., Wang R., Callaghan P.T. // Macromolecules. 1990. V. 23. Iss. 6. P. 1658.
7. Doi M. // J. Polym. Sci.: Polymer Letters Edition. 1981. V. 19. Iss. 5. P. 265.
8. Kimmich R., Köpf M. // Relaxation in Polymers. Progress in Colloid & Polymer Science Steinkopff. 1989. V. 80. P 8.
9. Folland R., Charlesby A. // J. Polym. Sci.: Polymer Letters Edition. 1978. V. 16. Iss. 7. P. 339.
10. Götz W.L.F., Zachmann H.G. // Macromol. Chem. Phys. 1975. V. 176. Iss. 9. P. 2721.
11. Berry G.C., Fox T.G. // Adv. Polym. Sci. 1968. V. 5. P. 261.
12. Trutschel M.L. et al. // Macromolecules. 2018. V. 51. Iss. 11. P. 4108.
13. Markelov D.A., Dolgushev M., Lahderanta E. // Annual Reports on NMR Spectroscopy. 2017. V.91, P. 1-66.
14. Dolgushev M. et al. // Phys.Rev. E. 2016. V. 94. Iss. 1. P. 012502.
15. Markelov D.A., Fürstenberg F., Dolgushev M. // Polymer. 2018. V. 144. P. 65.
16. Bixon M., Zwanzig R. // J.Chem.Phys. 1978. V. 68. Iss. 4. P. 1896.
17. Gotlib Y.Y., Svetlov Y.E. // Высокомолек. соед. А. 1979. V. 21. Iss. 7. P. 1531.
18. Bawendi M.G., Freed K.F. // J.Chem.Phys. 1985. V. 83. Iss. 5. P. 2491.
19. Lagowski J.B., Noolandi J., Nickel B. // J.Chem.Phys. 1991. V. 95. Iss. 2. P. 1266.
20. Winkler R. G., Reineker P., Harnau L. // J.Chem.Phys. 1994. V. 101. Iss. 9. P. 8119.
21. Ha B.Y., Thirumalai D. // J.Chem.Phys. 1995. V. 103. Iss. 21. P. 9408.
22. Kimmich R., Fatkullin N. // Advances in Polymer Science. 2004. V. 170. P. 1.
23. Kimmich R. NMR: Tomography, diffusometry, relaxometry. Springer Science & Business Media, 2012.
24. Schweizer K.S. // J.Chem.Phys. 1989. V. 91. Iss. 9. P. 5802.

25. Крутьева М.А, Фаткуллин Н.Ф., Киммих Р. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1716. (Krutueva M.A., Fatkullin N.F., Kimmich R. // Polymer Science, Ser. A. 2005. V. 47. Iss. 9. P. 1022.)
26. Фаткуллин Н.Ф., Шакиров Т.М., Балакирев Н.А.// Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 1. С. 67. (Fatkullin N.F., Shakirov T.M., Balakirev N.A. // Polymer Science, Ser. A. 2010. V. 52. Iss. 1. P. 72.)
27. Fatkullin N. et al. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. Iss. 22. P. 224907.
28. Kimmich R., Fatkullin N. // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 2017. V. 101. P. 18.
29. Fatkullin N. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 407. P. 309.
30. Прудников А.П., Брычков Ю.А., Маричев О.И. Интегралы и ряды. Том 1. Элементарные функции. Учебное пособие. Физматлит, 2003.
31. Хазанович Т.Н. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. №. 1. С. 112.
32. Fatkullin N.F., Körber T., Rössler E.A. // Polymer. 2018. V. 142. P. 310.