Казанский государственный университет

На правах рукописи

Яценко Галина Анатольевна

Теория спиновой диффузии в полимерных расплавах.

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель
д.ф.-м.н. Фаткуллин Н.Ф.

Казань 2001

Работа выполнена в Казанском государственном университете им. В.И.Ульянова-Ленина

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Фаткуллин Н.Ф.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Даринский А.А.

кандидат физико-математических наук, доцент Таюрский Д.А.

Ведущая организация: Тверской государственный университет, г.Тверь

Защита состоится «__» ______ 2001 года в «14» часов «30» минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И.Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И.Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «__» __________ 2001 года.

Учёный секретарь диссертационного совета,
д.ф.-м. н., профессор М.В. Еремин

0 7 2 4 9 1 1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОБЛЕМЫ

Актуальность проблемы.

Изучение трансляционной подвижности макромолекул является одной из фундаментальных задач физики полимеров. Производство новых полимерных материалов и их переработка требуют знания деталей динамики зацепленных полимеров, т.е. эта задача имеет также большое практическое значение.

Эффективным методом измерения коэффициента самодиффузии молекул/макромолекул является метод ЯМР стимулированного спинового эха с постоянным или импульсным градиентом магнитного поля (ССЭ), позволяющий наблюдать диффузионные перемещения кванта спиновой поляризации на расстояния 10^{-8}м и меньше.

Измеряемый при этом коэффициент спиновой диффузии обычно связывают исключительно с трансляционными перемещениями спина вместе с соответствующим сегментом макромолекулы. Однако, это не всегда так. Пространственные перемещения кванта спиновой поляризации на временах $\tau_f \ll t \ll T_1$ (τ_f – характерное время между флип-флоп переходами, T_1 – время спин-решеточной релаксации) в подсистеме одинаковых ядерных спинов могут осуществляться как за счёт перемещений несущей спин частицы, так и за счёт флип-флоп процессов.

Основным механизмом переноса кванта спиновой поляризации в твердых телах являются флип-флоп переходы. В жидкостях, напротив, нет причины различать коэффициент самодиффузии макромолекул и коэффициент спиновой диффузии, поскольку на временах эксперимента перемещения за счет флип-флоп переходов оказываются полностью усредненными. В расплавах и растворах полимеров достаточно большой молекулярной массы существенную роль могут играть оба процесса. Впервые эта проблема изучалась теоретически Н.Ф.Фаткуллиным [1,2]. Коэффициент спиновой диффузии в его работах был получен в виде:

$$D_{sp} = \frac{1}{6\tau_f}(<r^2(\tau_f)> + a_0^2), \qquad (1)$$

где $<r^2(\tau_f)>$ - среднеквадратичное смещение сегментов макромолекулы в течение времени τ_f, a_0^2 - дополнительное среднеквадратичное смещение спиновой поляризации, испытываемое вследствие межмолекулярных флип-флоп процессов. Степень влияния флип-флоп процессов на измеряемый коэффициент диффузии определяется соотношением характерных времён системы τ_{max} и τ_f (τ_{max} – максимальное время релаксации цепи). Если $\tau_{max} \ll \tau_f$, что имеет место в полимерных расплавах с массой $N^* < 10^2$-10^3 (N – число сегментов Куна), то влияние флип-флоп процессов незначительно, и коэффициент спиновой диффузии D_{sp} практически совпадает с коэффициентом самодиффузии D_{sd}. Однако при достаточно больших молекулярных массах возможна реализация случая $\tau_{max} \gg \tau_f$. Тогда коэффициент диффузии D_{sp} может существенно превосходить коэффициент самодиффузии D_{sd}.

До появления этих теоретических работ авторы экспериментальных исследований, получавшие аномально большие значения коэффициентов диффузии, измеряемые методом ССЭ, не связывали их с влиянием флип-флоп переходов. В 1997г были опубликованы экспериментальные результаты Э.Фишера *et al* [3], доказывающие существование спиновой диффузии путём сравнения измеряемых коэффициентов диффузии в расплавах дейтерированных и недейтерированных молекул полиэтиленоксида с молекулярной массой 438 000 дальтон. В 1998г влияние флип-флоп переходов учитывалось в исследованиях М.Комлош и П.Т.Каллахана [4] при измерении диффузии методом стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля в растворах полистирола с молекулярными массами вплоть до $20\ 10^6$дальтон. В свете этой новой экспериментальной ситуации требуются дополнительные теоретические исследования обсуждаемой проблемы.

Постоянный градиент магнитного поля нарушает равновесное распределение фаз спинов, что приводит к увеличению времени между флип-флоп переходами. В работах [1,2] градиент магнитного поля учитывается в виде дополнительного множителя в спаде сигнала стимулированного спинового эха. Поскольку диффузионные измерения всегда проводятся в присутствии градиента магнитного поля, необходимо более последовательное изучение его влияния на коэффициент спиновой диффузии.

Цель работы, таким образом, заключается в систематическом исследовании указанных вопросов.

Научная новизна работы состоит в том, что

- Дан микроскопический вывод кинетических уравнений, описывающих процесс спиновой диффузии в расплавах полимеров.
- В приближении Андерсона-Вейса рассчитаны вероятность того, что спин не будет участвовать в течение времени t в межмолекулярных флип-флоп переходах и вероятность того, что спин не будет участвовать в поперечной релаксации в течение времени t для произвольной модели динамики зацепленных полимеров. Эти вероятности возникают при выводе коэффициента спиновой диффузии.
- Получены критерии для оценки влияния постоянного градиента магнитного поля на коэффициент спиновой диффузии.
- Выведены коэффициенты спиновой диффузии для произвольной модели динамики зацепленных полимеров, подробно исследованы случаи модели рептаций и Дважды ренормированной модели Рауза.
- Дана интерпретация доступным экспериментальным данным по построенной теории. Дважды ренормированная модель Рауза дает более реалистичные предсказания некоторых параметров по сравнению с моделью рептаций.

- Произведено исследование параметра, связанного со степенью коррелированности движения различных полимерных сегментов в системе координат центра масс. Для доступных экспериментальных данных коррелированности в движении сегментов не наблюдается.

Практическая значимость.

Данные исследования представляют самостоятельный интерес и могут быть использованы для интерпретации и обработки экспериментальных данных при изучении аномальной диффузии методами ЯМР. Полученные результаты позволяют оценить вклад от флип-флоп переходов и получить коэффициент сегментальной диффузии.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Апробация работы

Результаты работы представлялись на следующих конференциях: III,V Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем» (1996, 1998гг., Йошкар-Ола); «3rd International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems» (Vigo, Spain, 1997); «Joint 29th AMPERE - 13th ISMAR International Conference on Magnetic Resonance and Related Phenomena» (Berlin, Germany 1998); Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений. Молодежная школа (Казань, 2-5 ноября 1999г.); II Всероссийский Каргинский симпозиум «Физика и химия полимеров на рубеже XXI века» (Черноголовка, 29-31 мая 2000). "14th Conference of International Society of Magnetic Resonance" (Rhodes, Greece 2001).

Публикация результатов исследования.

По теме диссертации опубликовано две статьи в центральной печати, пять статей в сборниках статей отечественных и зарубежных конференций, два тезиса на зарубежной конференции, два тезиса на отечественных конференциях и школах, одна статья в межвузовском сборнике.

Структура диссертации Диссертация состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы из 128 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе «Общие сведения о спиновой диффузии» даны общие представления о спиновой диффузии и принципы измерения коэффициентов самодиффузии методом ЯМР, описаны некоторые современные модели динамики макромолекул. По ходу текста сформулированы задачи диссертации. Дано общее представление о теоретическом методе исследования поставленной задачи – формализме проекционных операторов Цванцига-Мори.

Во второй главе «Вывод общего соотношения для коэффициента спиновой диффузии» содержится вывод кинетических уравнений, описывающих динамику поля продольной намагниченности $\hat{\mu}^z(\vec{r})$ в некотором образце, помещённом в постоянное внешнее, в общем случае, пространственно-неоднородное магнитное поле. В отличие от работ [1,2], в которых использовалась теория возмущений по оператору энергии магнитных диполь-дипольных взаимодействий $\hat{V}$, наш вывод основан на формализме Цванцига-Мори.

Для решения данной задачи в качестве переменной удобно выбрать коллективную («гидродинамическую») моду $\hat{\mu}^z(\vec{k})$, связанную с полем продольной намагниченности $\hat{\mu}^z(\vec{r})$ пространственным Фурье-преобразованием:

$$\hat{\mu}^z(\vec{r}) = \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \exp\left\{-i\vec{k}\vec{r}\right\} \hat{\mu}^z(\vec{k}) \qquad (2)$$

В разделе 2.1 приводится Обобщенное уравнение Ланжевена для гидродинамической моды $\hat{\mu}^z(\vec{k})$. Основной интерес представляет расчет матрицы памяти, содержащей все многочастичные эффекты, выделенный в отдельный раздел 2.2. Матрица памяти содержит, в пренебрежении кросскорреляционными вкладами, два слагаемых. Первое слагаемое связано с трансляционными перемещениями частицы, несущей спин; второе слагаемое является вкладом от перемещений за счет флип-флоп переходов. С использованием суперпозиционного приближения для расцепления многочастичных корреляционных функций, содержащихся в матрице памяти, Обобщенное уравнение Ланжевена для гидродинамической моды получено в следующем виде:

$$\frac{d}{dt}\hat{\mu}^Z(\vec{k},t) = -\sum_{\alpha} k_{\alpha}^2 \int_0^t \tilde{D}_{\alpha\alpha}(\tau)\hat{\mu}^Z(\vec{k},t-\tau)d\tau + \hat{f}^{ZQ}(\vec{k},t), \qquad (3)$$

где $\tilde{D}_{sp}^{\alpha\alpha}(t) \equiv \tilde{D}_{tr}(t) + \tilde{D}_{fl}^{\alpha\alpha}(t),$ (4)

$$\tilde{D}_{tr}(t) = \frac{1}{3}\left\langle \vec{V}^Q(t)\vec{V}(0)\right\rangle \left[P_{fl}(t) + \frac{2-\alpha}{2}\left(1 - P_{fl}(t)\right)\right], \qquad (5)$$

$$\tilde{D}_{fl}^{\alpha\alpha}(t) = \frac{1}{12} I(I+1)\gamma^4\hbar^2 P_2^2(t) \times$$
$$\times \sum_m \left\langle L_{km}^{ZZQ}(t) r_{km}^{Q\alpha}(t) L_{km}^{ZZ}(0) r_{km}^{\alpha}(0) \exp\left\{i\varphi_{km}(t)\right\}\right\rangle_{eq}, \qquad (6)$$

$L_{km}^{ZZ} = \dfrac{1-3\cos^2\theta_{km}}{r_{km}^3}$, $\left\langle \vec{v}^Q(t)\vec{v}(0)\right\rangle$ - автокорреляционная функция скорость-скорость, α - параметр, определяющий коррелированность движения различных сегментов относительно центра масс молекулы. В случае полностью коррелированного движения α=0, в случае полностью некоррелированного движения α=2. Фаза $\varphi_{km}(t) \cong \gamma\vec{g}\vec{r}_{km}(t)t$ появляется под влиянием постоянного градиента магнитного поля $\vec{g}$.

Вероятности

$$P_{fl}(t) \equiv \frac{\left\langle \hat{I}_m^{ZQ}(t)\hat{I}_m^Z \right\rangle_{eq}}{\left\langle \left(\hat{I}_m^Z\right)^2 \right\rangle_{eq}} \text{ и} \tag{7}$$

$$P_2(t) \equiv \frac{\left\langle \hat{I}_m^{+Q}(t)\hat{I}_m^- \right\rangle_{eq}}{\left\langle \hat{I}_m^+\hat{I}_m^- \right\rangle_{eq}} \tag{8}$$

описывают степень участия данного спина в флип-флоп процессе и спин-спиновой релаксации соответственно.

Далее, в разделе 2.3 рассматривается Обобщенное уравнение Ланжевена для поля продольной намагниченности $\hat{\mu}^z(\vec{r},t)$ в двух различных приближениях в зависимости от интересующего нас диапазона времен.

В марковском приближении, используя Фурье-преобразование, получаем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\mu}^Z(\vec{r},t) = \sum_\alpha D_{sp}^{\alpha\alpha}\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2}\hat{\mu}^Z(\vec{r},t) + \hat{f}^{ZQ}(\vec{r},t). \tag{9}$$

где

$$D_{sp}^{\alpha\alpha} = \int_0^\infty \tilde{D}_{sp}^{\alpha\alpha}(\tau)d\tau. \tag{10}$$

Коэффициенты $D_{sp}^{\alpha\alpha}$ образуют компоненты, вообще говоря, анизотропного тензора спиновой диффузии. Тензор спиновой диффузии, в соответствии с соотношениями (4) и (10), содержит два вклада:

$$D_{sp}^{\alpha\alpha} = D_{tr} + D_{fl}^{\alpha\alpha}, \tag{11}$$

Вклад

$$D_{tr} = \frac{1}{3}\int_0^\infty dt\left\langle \vec{V}^Q(t)\vec{V}(0)\right\rangle_{eq}\left[P_{fl}(t) + \frac{2-\alpha}{2}\left(1 - P_{f'}(t)\right)\right]. \tag{12}$$

описывает перемещение кванта спиновой поляризации за счёт трансляционного перемещения соответствующей молекулы, вклад

$$D_{fl}^{\alpha\alpha} = \frac{1}{12}I(I+1)\gamma^4\hbar^2 \times$$
$$\times \int_0^\infty dt P_2^2(t)\sum_m \left\langle L_{km}^{ZZQ}(t) r_{km}^{Q\alpha}(t) L_{km}^{ZZ}(0) r_{km}^\alpha(0)\exp\{i\varphi_{km}(t)\}\right\rangle_{eq} \tag{13}$$

перемещение за счёт флип-флоп скачков.

Для систем с медленными движениями характерными временами затухания динамических корреляционных функций, содержащихся в $\tilde{D}_{tr}(t)$ и $\tilde{D}_{fl}^{\alpha\alpha}(t)$, будут времена между флип-флоп скачками τ_f и время поперечной релаксации T_2, соответственно. Условие $t>>T_2$ для диффузионных измерений методом ССЭ выполняется всегда, т.е. для флип-флоп вклада можно ограничиться выражением (13). Время τ_f=0.1-1с в жидкофазных полимерах [1] одного порядка с временами эксперимента, поэтому для трансляционного вклада возникает необходимость в квазимарковском приближении:

$$D^{*}_{tr}=\frac{1}{t}\int_0^t \tilde{D}_{tr}(\tau)(t-\tau)d\tau=$$
$$=\frac{\left\langle r^2(t)\right\rangle}{6t}+\frac{\alpha\left\langle r^2(t)\right\rangle}{6t}\left(P_{fl}(t)-1\right)+\frac{\alpha}{12}\int_0^t d\tau\left\langle r^2(\tau)\right\rangle\frac{d^2}{d\tau^2}P_{fl}(\tau)-$$
$$-\frac{\alpha}{12t}\int_0^t d\tau\left\langle r^2(\tau)\right\rangle\left(2\frac{d}{d\tau}P_{fl}(\tau)+\tau\frac{d^2}{d\tau^2}P_{fl}(\tau)\right) \qquad (14)$$

Соотношения (9)-(14) составляют главный результат первой главы. Они в достаточно общей форме решают проблему спиновой диффузии в конденсированных средах.

Положим для простоты α=2. Выражение для D_{tr} напоминает формулу Кубо-Грина для коэффициента самодиффузии

$$D_{sd}=\frac{1}{3}\int_0^\infty dt\left\langle\vec{V}(t)\vec{V}(0)\right\rangle_{eq} \qquad (15)$$

Имеющиеся отличия сводятся к двум пунктам. Во-первых, динамическая автокорреляционная функция $\left\langle\vec{V}^Q(t)\vec{V}(0)\right\rangle_{eq}$ определяется «проекционным» оператором эволюции $\exp\{i\hat{Q}\hat{L}t\}$, в то время как в соотношенни (15) автокорреляционная функция $\left\langle\vec{V}(t)\vec{V}(0)\right\rangle_{eq}$ определяется полным оператором эволюции $\exp\{i\hat{L}t\}$. Во-вторых, формула (12), в отличие от (15), в подынтегральном выражении содержит дополнительный динамический фактор $P_{fl}(t)$ - вероятность того, что в течение времени t рассматриваемый спин системы не участвовал в межмолекулярных флип-флоп процессах.

Первое отличие несущественно, поскольку оператор $\hat{Q}$ проектирует динамические величины на подпространство, ортогональное к набору наблюдаемых спиновых величин, и включающее в себя любые чисто решёточные динамические переменные. Теплоёмкость спиновой системы при обсуждаемых температурах много меньше теплоёмкости решётки, поэтому любые кинетические процессы, протекающие в спиновой подсистеме, практически не влияют на динамику решётки. Это позволяет в соотношении (12) положить $\vec{V}^Q(t)\cong\vec{V}(t)$, т.е. аппроксимировать «проекционную» динамику реальной. Во многих случаях, таких, как вывод уравнения теплопроводности, гидродинамических уравнений, самодиффузии и т.д. строго доказывается, что т.н. самосогласованное приближение $\exp\{i\hat{O}\hat{L}t\} \approx \exp\{i\hat{L}t\}$ является асимптотически точным в пределе малых волновых векторов или больших времен.

Второй фактор $P_{fl}(t)$ при определённых обстоятельствах играет принципиальную роль. Среднее время флип-флоп прыжка определим соотношением:

$$\tau_f \equiv \int_0^\infty P_{fl}(t)dt \tag{16}$$

Автокорреляционная функция $\langle \vec{V}(t)\vec{V}(0) \rangle_{eq}$ при временах $t \gg \tau_{max}$ убывает достаточно быстро и в соответствии с формулой (15), главный вклад в коэффициент D_{sd} при интегрировании по времени дают времена $t \sim \tau_{max}$.

В случае низкомолекулярных жидкостей, или полимерных систем с $N<N^*$, $\tau_{max} \ll \tau_f$ и в соотношении (12) можно медленно меняющуюся функцию $P_{fl}(t)$ при $t \ll \tau_f$ положить $P_{fl}(t) \cong 1$. Следовательно, в обсуждаемом пределе соотношение (12) практически не отличается от соотношения (15).

В другом предельном случае $\tau_{max} \gg \tau_f$, $N>N^*$, выражение (12) можно оценить как

$$D_{tr} \cong \frac{1}{6} \frac{\langle r^2(\tau_f) \rangle_{eq}}{\tau_f}. \tag{17}$$

Таким образом, мы получаем первое слагаемое в соотношении (1), выведенное ранее на основе метода матрицы плотности во втором порядке теории возмущений по оператору диполь-дипольных взаимодействий и приводящему к неравенству $D_{sp} \geq D_{tr} \gg D_{sd}$ для полимерных систем с $N>N^*$.

Выражение (13) является, по существу, микроскопическим выражением второго слагаемого в формуле (1), ранее введённого на основе феноменологических соображений.

Дальнейшие расчёты величин D_{tr} и $D_{fl}^{\alpha\alpha}$ требуют детального рассмотрения как ряда аспектов межмолекулярной спиновой кинетики, содержащихся в величинах $P_{fl}(t)$ и $P_2(t)$, так и специфических черт существующих динамических моделей полимерных систем.

Эти вопросы рассматриваются **<u>в третьей главе</u>** «Расчет коэффициента спиновой диффузии для произвольной модели динамики зацепленных полимеров».

В разделах 3.1 и 3.2 в приближении Андерсона-Вейса получены следующие выражения для вероятностей $P_{fl}(t)$ и $P_2(t)$:

$$P_{r1} = \exp\left\{-\frac{\gamma^4\hbar^2}{8}\int_0^t d\tau(t-\tau)\Theta_1(\tau)\right\} \tag{18}$$

$$P_2 \cong \exp\left\{-\frac{\gamma^4\hbar^2}{4}\int_0^t d\tau(t-\tau)\Theta_2(\tau)\right\} \tag{19}$$

где

$$\Theta_1(\tau) = \sum_m \left\langle \frac{1-3\cos^2\theta_{km}(\tau)}{r_{km}^3(\tau)} \frac{1-3\cos^2\theta_{km}(0)}{r_{km}^3(0)} \exp\{i\gamma\bar{g}\bar{r}(\tau)\tau\} \right\rangle \tag{20}$$

$$\Theta_2(\tau) = \sum_m \left\langle \frac{1-3\cos^2\theta_{km}(\tau)}{r_{km}^3(\tau)} \frac{1-3\cos^2\theta_{km}(0)}{r_{km}^3(0)} \right\rangle + \\ + \frac{1}{4}\sum_m \left\langle \frac{1-3\cos^2\theta_{km}(\tau)}{r_{km}^3(\tau)} \frac{1-3\cos^2\theta_{km}(0)}{r_{km}^3(0)} \exp\{i\gamma\bar{g}\bar{r}(\tau)\tau\} \right\rangle \tag{21}$$

В пределе малых градиентов $\bar{g} \to 0$ и волновых векторов $k \to 0$, с учетом только межцепочечных корреляций, расчет корреляционных функций (20) и (21) дает:

$$\Theta_1(\tau,0) = \frac{16}{15\alpha}\sqrt{\frac{6\pi}{\alpha}} \frac{\rho_s}{\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^{3/2}} \tag{22}$$

$$\Theta_2(\tau,0) = \frac{5}{4}\Theta_1(\tau,0) \tag{23}$$

Хотя диполь-дипольные корреляционные функции (19) и (20) описывают затухание различных компонент спинового оператора, с точностью до множителя они совпадают: $\Theta_1, \Theta_2 \propto \rho_s \left\langle r^2(t)\right\rangle^{-3/2}$.

В большинстве экспериментов градиент магнитного поля $\bar{g}$ направлен вдоль постоянного внешнего поля (ось z в общепринятой ЛСК). Тогда, в пределе больших градиентов $\bar{g} \to \infty$:

$$\Theta_1(\tau,q) \cong \frac{6}{\alpha}\sqrt{\frac{6\pi}{\alpha}} \frac{\rho_s}{\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^{3/2}} \times \\ \times \left\{ \frac{8}{5}\frac{1}{q^2(\tau)\alpha\left\langle r^2(\tau)\right\rangle} - \frac{264}{7}\frac{1}{q^4(\tau)\alpha^2\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^2} + \frac{216}{q^6(\tau)\alpha^3\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^3} \right\} \tag{24}$$

$$\Theta_2(\tau,q) \cong \Theta_1(\tau,0) + \frac{1}{4}\Theta_1(\tau,q) \tag{25}$$

где $\vec{q} = \gamma\bar{g}t$ - волновой вектор, наведенный постоянным градиентом.

Аналогичный расчет проводится в разделе 3.3 для бинарной корреляционной функции

$$S^{\sigma\sigma}(\tau)=\sum_m\left\langle\frac{1-3\cos^2\theta^Q{}_{km}(\tau)}{r^{Q3}_{km}(\tau)}r^{Q\sigma}_{km}(\tau)\frac{1-3\cos^2\theta_{km}(0)}{r^3_{km}(0)}r^{\sigma}_{km}(0)\exp\{i\varphi(\tau)\}\right\rangle, \quad (26)$$

содержащейся в (13). Получено:

$$S^{zz}(\tau,0)=\frac{128}{105}\sqrt{\frac{6\pi}{\alpha}}\frac{\rho_s}{\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^{1/2}} \quad (27)$$

$$S^{zz}(\tau,q)\cong\frac{27}{4}S^z(\tau,0)\left\{-\frac{12}{q^4(\tau)\alpha^2\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^2}+\frac{200}{q^6(\tau)\alpha^3\left\langle r^2(\tau)\right\rangle^3}\right\}, \quad (28)$$

x-,y- компоненты тензора $S^{\sigma\sigma}$ получаются умножением S^{zz} на 9/64.

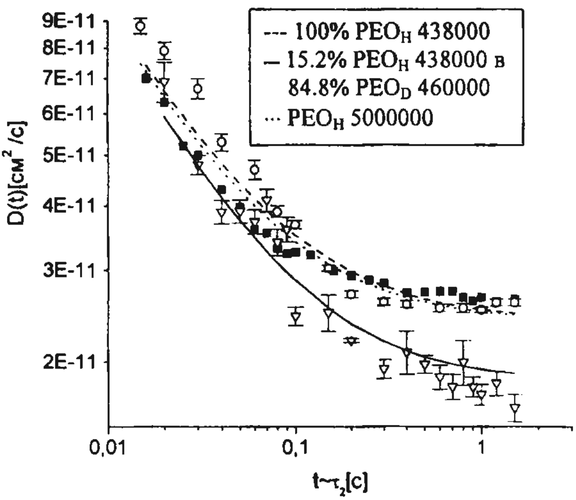

Рис.1. Эффективный коэффициент диффузии для образцов 100% PEO_H 438 000 (■), 15.2% PEO_H 438 000 в 84.8% PEO_D 460 000 (▽) и PEO 5 000 000 (□) как функция от времени диффузии $t\sim\tau_2$. Линии представляют собой теоретические кривые по параметрам α и τ_f для случая Дважды ренормированной модели Рауза.

В случае $\vec{g}=0$ выражения (22), (23) и (27) точные. Для случая $\vec{g}\neq0$ мы ограничились пределом $\vec{g}\to\infty$ с точностью до $(k/q)^7$ (выражения (24), (25) и (28)).

Интересующий нас режим аномальной диффузии можно задать общей для различных моделей динамики зацепленных полимеров формулой

$<r^2(t)>=Kt^n$ (29)

где $K\propto b^2N^{-m}\tau_s{}^{-n}$, b – длина сегмента Куна, N – число сегментов Куна, τ_s – сегментальное время релаксации и m, n определяются деталями модели динамики. Используя (29), окончательно получаем выражения для вероятностей $P_{f1}(t)$, $P_2(t)$ для случая произвольной динамики зацепленных полимеров:

$$P_{f1}(0,t)=\exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau_f^0}\right)^{\frac{4-3n}{2}}\right\} \tag{30}$$

$$P_{f1}(g,t)\cong\exp\left\{-\frac{t}{\tau_f^q}\right\} \tag{31}$$

$$P_2^2(0,t)=\exp\left\{-\left(\frac{t}{T_2^*}\right)^{\frac{4-3n}{2}}\right\} \tag{32}$$

$$P_2^2(g,t)\cong\exp\left\{-\frac{4}{5}\left(\frac{t}{T_2^*}\right)^{\frac{4-3n}{2}}\right\}\exp\left\{-\frac{1}{5}C_1\tilde{\tilde{g}}^{-\frac{2-3n}{2+n}}\frac{t}{T_2^*}\right\} \tag{33}$$

где $\tau_f^q=B\tau_f^0\tilde{g}^{\frac{2-3n}{2+n}}$ - время между флип-флоп переходами в пределе большого градиента магнитного поля, $\tilde{g}=\gamma g\tau_f^0\sqrt{\frac{\alpha}{2}\langle r^2(\tau_f^0)\rangle}$, $\tilde{\tilde{g}}=\gamma g T_2^*\sqrt{\frac{\alpha}{2}\langle r^2(T_2^*)\rangle}$ - безразмерные градиенты магнитного поля, τ_f^0 - время между флип-флоп переходами в отсутствии градиента магнитного поля; B – константа порядка 0.5, C_1 – константа порядка 2, зависящие от n; $T_2^*=5^{-\frac{2}{4-3n}}\tau_f^0$ - эффективное время спин-спиновой релаксации данного спина.

Оценки для расплавов полиэтиленоксида с молекулярными массами 438 000 и 5 000 000 дают, что градиент магнитного поля g=60Тл/м сильно влияет на вероятность $P_{f1}(t)$ и практически не влияет на вероятность $P_2^2(t)$, это же касается соответствующих диполь-дипольных корреляционных функций (20) и (21). Данное различие вызвано тем, что корреляционные функции имеют различную физическую природу. По определению, $P_{f1}(t)$ описывает затухание z-компоненты спинового оператора, которое может происходить через процессы флип-флоп переходов и спин-решеточной релаксации, последней можно пренебречь на рассматриваемых временах. Под действием градиента магнитного поля спины поворачиваются на различные углы в зависимости от своего пространственного положения, и число взаимных переворотов уменьшается. Затухание z-компоненты замедляется, что формально отражается в переходе от соотношения (30) к (31) для вероятности $P_{f1}(t)$ или в переходе от (22) к (24) для соответствующей корреляционной функции. Вероятность $P_2^2(t)$ описывает затухание поперечных компонент спинового оператора, которое происходит за времена $T_2^* \ll \tau_f$, и $P_2^2(t)$ не должно подвергаться сильному влиянию флип-флоп переходов. Поэтому в последующих расчетах мы пренебрегаем зависимостью $P_2^2(t)$ от величины градиента.

В разделах 3.4 и 3.5 в марковском приближении получены следующие выражения для вкладов в коэффициент спиновой диффузии:

$$D_{tr}(\tilde{g}) = \frac{2-\alpha}{2} D_{cm} + \frac{\alpha n \Gamma\left(\frac{2-n}{4-3n}\right)}{12} \frac{\langle r^2(\tau_f)\rangle}{\tau_f} = \qquad \tilde{g} \le \tilde{g}_{tr}^* \qquad (34)$$

$$= \frac{2-\alpha}{2} D_{cm} + D_{tr}(\tilde{g}=0),$$

$$D_{tr}(\tilde{g}) = \frac{2-\alpha}{2} D_{cm} + \frac{C_1^{1-n}\Gamma(n)}{\Gamma\left(\frac{2-n}{4-3n}\right)} D_{tr}(\tilde{g}=0)\tilde{g}^{-\frac{(2-3n)(1-n)}{2+n}}, \qquad \tilde{g} \ge \tilde{g}_{tr}^* \qquad (35)$$

$$D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}) = \Gamma\left(\frac{2-n}{4-3n}\right) \frac{16}{105(4-3n)} \sqrt{\frac{6\pi}{\alpha}} \frac{\gamma^4 \hbar^2 \rho_s T_2^*}{\langle r^2(T_2^*)\rangle^{1/2}} = D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}=0), \quad \tilde{\tilde{g}} \le \tilde{\tilde{g}}_{fl}^* \qquad (36)$$

$$D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}) = C D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}=0)\tilde{\tilde{g}}^{-\frac{2-n}{2+n}}, \qquad \tilde{\tilde{g}} \ge \tilde{\tilde{g}}_{fl}^* \qquad (37)$$

где Γ – Гамма-функция, $D_{cm} = \frac{1}{3}\int_0^\infty dt\langle \vec{v}(t)\vec{v}(0)\rangle$, $\tilde{g}_{tr}^*$ - корень уравнения $D_{tr}(\tilde{g}_{tr}^* = 0) = D_{tr}(\tilde{g}_{tr}^*)$, $\tilde{\tilde{g}}_{fl}^*$ - корень уравнения $D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}^*) = D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}^* = 0)$, C – численный множитель порядка 2, определяемый выбранной моделью динамики.

В неявном виде вклады D_{tr} и D_{fl} зависят от спиновой плотности как

$$D_{tr}, D_{fl} \propto \rho_s^{\frac{2(1-n)}{4-3n}} \qquad (38)$$

в пределе малых градиентов. В пределе больших градиентов зависимость вклада D_{fl} более сильная:

$$D_{tr} \propto \rho_s^{\frac{2(1-n)}{4-3n}+\frac{(2-3n)(1-n)}{4-3n}} \qquad (39)$$

$$D_{fl} \propto \rho_s^{\frac{2(1-n)}{4-3n}+\frac{2-n}{4-3n}} \qquad (40)$$

Полученное нами выражение (34) с точностью до численного множителя совпадает с оценками, полученными в работе [3].

Сравнивая корни уравнений $D_{tr}(\tilde{g}_{tr}^* = 0) = D_{tr}(\tilde{g}_{tr}^*)$, $D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}^*) = D_{fl}^{zz}(\tilde{\tilde{g}}^* = 0)$ с экспериментальными параметрами, можно оценить степень влияния градиента на различные вклады в коэффициент спиновой диффузии. Оценки переходного значения градиента магнитного поля дают g=290Тл/м для $\tilde{g}^*_{rl}$, и g=3Тл/м для $\tilde{g}^*_{tr}$. Здесь мы использовали Дважды ренормированную модель Рауза и τ_f=0.1с, T_2^*=0.002с. Таким образом, в типичных экспериментальных ситуациях постоянный градиент магнитного поля может достаточно сильно влиять на трансляционный вклад (12), (14) и незначительно на вклад (13).

В разделе 3.6 представлены результаты (34)-(37) для случаев модели рептаций и Дважды ренормированной модели Рауза.

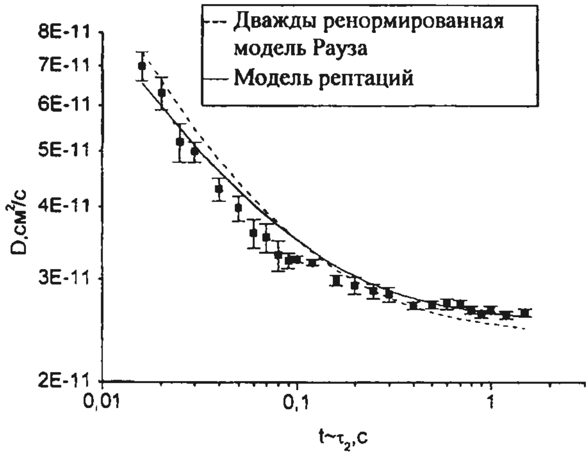

Рис.2. Эффективный коэффициент диффузии 100% PEO_H M_w=438 000при 80°С как функция времени диффузии $t \approx \tau_2$. Линии представляют собой теоретические кривые по свободным параметрам τ_f и σ.

В разделе 3. 7 по построенной теории интерпретируются существующие экспериментальные данные [3,5], полученным Э.Фишером *et al.* В этих работах исследовались два недейтерированных образца полиэтиленоксида с весовыми молекулярными массами M_w=438 000 и M_w=5 000 000 с полидисперсностью M_w/M_n<1.2 (PEO M_w=438 000: τ_d=0.6с и PEO_H M_w=5 000 000 соответственно). Для обнаружения влияния флип-флоп переходов дополнительно была исследована смесь, состоящая из 15.2% недейтерированного полиэтиленоксида M_w=438 000 и 84.8% дейтерированного PEO M_w=460 000 (полидисперсность M_w/M_n<1.4) со степенью дейтерированности 99% (15.2% PEO_H M_w=438 000 в 84.8% PEO_D M_w=460 000). Хроматографический контроль по молекулярно-массовому распределению проводился до и после диффузионных измерений, таким образом, разрушение цепей исключается. Диффузионные измерения проводились при температуре 80°С (температура плавления полиэтиленоксида – 61°С). Использовался метод стимулированного спинового эха с постоянным краевым градиентом магнитного поля (supercon fringe steady gradient) до 60 Тл/м при резонансной частоте для протонов 200МГц.

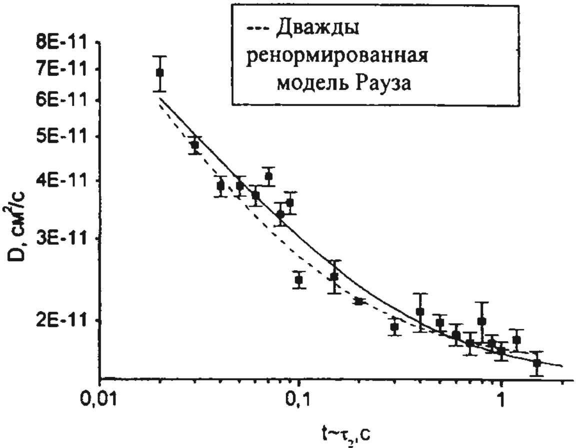

Рис.3. Эффективный коэффициент диффузии 15.2% PEO_H 438 000 в 84.8% PEO_D 460000 при 80°C как функция времени диффузии $t \approx \tau_2$. Линии представляют собой теоретические кривые по свободным параметрам τ_f и σ.

В качестве модели динамики полимерной цепи нами выбраны модель рептаций [6] и Дважды ренормированная модель Рауза [7]. В работе [5] использовалась модель рептаций. В качестве свободных параметров в ней были выбраны параметры $\sigma = \langle R_F^2 \rangle / M_w$ (R_F – радиус Флори) и τ_f (α=2). Фитинг дал удовлетворительные значения для параметра τ_f=0.1÷0.3c. Значения для параметра σ оказались σ=5÷8 10^{-20}м^{2}моль/г. В этой работе также производилась подгонка по амплитуде стимулированного спинового эхо с использованием модели рептаций, в этом случае единственным свободным параметром является σ. Результаты σ=5÷25 10^{-20}м^{2}моль/г оказались завышенными по сравнению с данными, известными из эксперимента по нейтронному рассеянию σ=1.01 10^{-20}м^{2}моль/г.

Оценки для модели рептаций дают, что на временах эксперимента наблюдаются режимы III и IV для PEO M_w=438 000: τ_d=0.6c и τ_R=10^{-3}c; и II и III режимы для PEO_H M_w=5 000 000, поскольку в этом случае τ_d=900c, τ_R=0.1c. Исходя из этих оценок мы видим, что плато на рисунках рис.1-4 для образцов PEO_H M_w=438 000 и PEO_H M_w=5 000 000 обусловлено вкладом флип-флоп процессов. В случае 15.2% PEO_H M_w=438 000 в 84.8% PEO_D M_w=460 000 влияние флип-флоп переходов уменьшено, и плато практически соответствует выходу в режим нормальной диффузии в модели рептаций.

В Дважды ренормированной модели Рауза максимальное время релаксации $\tau_1^{TRR} \approx 2$c для M_w=438 000 и $\tau_1^{TRR} \approx 3\ 10^3$c для M_w=5 000 000, т.е. согласно Дважды ренормированной модели Рауза, выход в режим

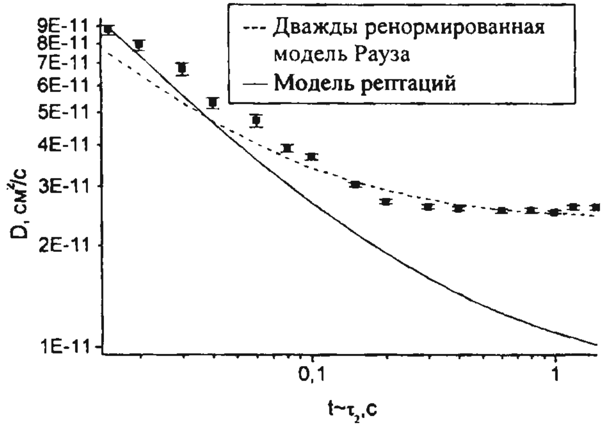

Рис.4. Эффективный коэффициент диффузии PEO 5 000 000 при 80°C как функция времени диффузии $t \approx \tau_2$. Линии представляют теоретические кривые по свободным параметрам τ_f и σ.

нормальной диффузии на доступных экспериментальных временах не может наблюдаться и наблюдаемое плато обусловлено влиянием флип-флоп процессов.

Оценка степени влияния постоянного градиента магнитного поля на результаты измерений дает следующие результаты. Для режима III модели рептаций $\tilde{g}=46>\tilde{g}^{*}_{tr}$, $\tilde{\tilde{g}}=0.4<\tilde{\tilde{g}}^{*}_{fl}$. Для Дважды ренормированной модели Рауза также $\tilde{g}=52>\tilde{g}^{*}_{tr}$, $\tilde{\tilde{g}}=0.7<\tilde{\tilde{g}}^{*}_{fl}$. Здесь мы используем приблизительные экспериментальные значения для времен τ_f=0.1с и T_2^{*}=2.5мс, поскольку эти величины также могут зависеть от градиента магнитного поля. Таким образом, мы видим, что влияние постоянного градиента магнитного поля сильное на вклад D_{tr} и незначительное на вклад D^{z}_{fl}.

Оценки характерного времени между флип-флоп переходами в присутствии сильного градиента магнитного поля дают: τ_f^q=3.3с для модели рептаций и τ_f^q=0.09с для Дважды ренормированной модели Рауза. Дважды ренормированная модель Рауза дает более реалистичные значения этого параметра.

Марковское приближение для слагаемого D^{zz}_{fl} справедливо. Для вклада D_{tr} возникает необходимость использовать квазимарковское приближение, для которого имеем:

$$D_{tr}(t)=\frac{\alpha K t^{n}}{12}e^{-t/\tau_f}\left(\frac{1}{t}+\frac{1}{\tau_f}\right)+\frac{\alpha K \tau_f^{n}}{12}\left(\frac{1}{\tau_f}+\frac{1-n}{t}\right)\gamma\left(n+1;\frac{t}{\tau_f}\right), \qquad (41)$$

где $\gamma(\alpha,x)$ – неполная гамма-функция.

Исследуем параметры α и τ_f, считая σ равным 1.01 10^{-20}м²моль/г, по Дважды ренормированной модели Рауза. Фитинг проводился методом наименьших квадратов с весовыми долями различных точек в зависимости от среднеквадратичной ошибки с использованием программных пакетов Origin и MATLAB.

При приближении по всему диапазону значений были получены значения τ_f, близкие к ожидаемым, параметр α для всех образцов оказался практически равным 2. Результаты приведены в таблице (таб.1) и на рисунке (рис.1).

Поскольку $\alpha \cong 2$, мы зафиксировали этот параметр и провели подгонку по свободным параметрам τ_f и σ. Результаты приведены в таблице (таб.2) и на рисунках (рис.2-4). Для сравнения приведены значения τ_f и σ, полученные в работе [5] для модели рептаций. В Дважды ренормированной модели Рауза таких сильных расхождений по параметру σ, как в модели рептаций, не наблюдается.

Таб.1

Образец	α	τ_f с	D^{zz} (10^{-15} м^2/с)	$D^{zz}(\tau_f)$ (10^{-15} м^2/с)
100% PEO_H 438 000	2±0.6	0.15±0.02	1.7	3.2
15.2% PEO_H 438 000 в 84.8% PEO_D 460 000	1.9±0.2	0.16±0.03	0.82	2.3
PEO 5 000 000	2±0.8	0.11±0.03	2.1	3.7

В обеих таблицах третий столбец представляет собой коэффициент спиновой диффузии (11), вычисленный по формулам (35), (36) с использованием результатов фитинга, не зависящий от времени. Последний столбец – это коэффициент спиновой диффузии (11) в момент времени τ_f, вычисленный по формулам (41), (36).

Таб.2

Дважды ренормированная модель Рауза	σ (10^{-20} м^{2}моль/г)	τ_f с	D^{zz} (10^{-15} м^2/с)	$D^{zz}(\tau_f)$ (10^{-15} м^2/с)
100% PEO_H 438 000	0.66±0.03	0.101 ±0.004	2	3.4
15.2% PEO_H 438 000 в 84.8% PEO_D 460 000	1.08±0.08	0.18±0.03	0.75	2.2
PEO 5 000 000	1.2±0.1	0.13±0.01	1.6	3.2
Модель Трубы/рептаций.				
100% PEO_H 438 000	4.5±.0.5	0.11±0.01	2.69	4.12
15.2% PEO_H 438 000 в 84.8% PEO_D 460 000	6±1	0.27±0.03	2.27	2.5
PEO 5 000 000	8.1±0.4	0.12±0.02	1.93	2.42

ВЫВОДЫ

1) Методом проекционных операторов Цванцига-Мори с использованием суперпозиционного приближения для расцепления многочастичных корреляционных функций получено интегро-дифференциальное уравнение, описывающее процессы спиновой диффузии в системе, помещённой в постоянное пространственно-неоднородное внешнее магнитное поле. В марковском и квазимарковском приближении выведено общее соотношение для тензора спиновой диффузии. Коэффициент спиновой диффузии содержит два вклада. Первый вклад отвечает за трансляционные смещения спина вместе с соответствующей молекулой и отличается от известной формулы Кубо-Грина наличием в подынтегральном выражении дополнительного множителя – вероятности для спинов молекул не участвовать в течение времени t в межмолекулярных флип-флоп переходах. Второй вклад, связанный с межмолекулярными флип-флоп процессами, представлен в виде интеграла по времени от межмолекулярных диполь-дипольных динамических корреляционных функций и содержит вероятность того, что спин не будет участвовать в поперечной релаксации в течение времени t. В конечные выражения входит параметр, характеризующий степень коррелированности движения сегментов с различных цепей.
2) Рассчитаны межмолекулярные диполь-дипольные динамические корреляционные функции, содержащиеся в выражении для коэффициента спиновой диффузии. В приближении Андерсона-Вейса получены вероятность того, что спин не будет участвовать в течение времени t в межмолекулярных флип-флоп переходах и вероятность того, что спин не будет участвовать в поперечной релаксации в течение времени t для произвольной модели динамики зацепленных полимеров.
3) Выведены коэффициенты спиновой диффузии для произвольной модели динамики зацепленных полимеров, подробно исследованы случаи модели рептаций и Дважды ренормированной модели Рауза.
4) Изучено влияние постоянного градиента магнитного поля на процесс спиновой диффузии в пределе больших и малых градиентов. Градиент магнитного поля уменьшает влияние флип-флоп процессов на измеряемый коэффициент диффузии.
5) По построенной теории исследованы экспериментальные данные ЯМР спиновое эхо для расплавов полиэтиленоксида с молекулярными массами M_w=438 000 и M_w=5 000 000. Отношение радиуса Флори цепочки к её молекулярной массе, полученное на основе модели рептаций, не согласуется с литературными данными. При использовании Дважды ренормированной модели Рауза такого расхождения не наблюдается.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Г.А.Яценко Влияние диполь-дипольных корреляций на амплитуду стимулированного спинового эха с импульсным градиентом магнитного поля в системах с медленными движениями // III Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем", 1996, сб.статей, ч.2, стр.32;
2. N.Fatkullin, G.Yatsenko, R.Kimmich, E.Fisher Theory of spin-diffusion in polymer melts // 3rd International Discussion Meeting on Relaxation in Complex Systems, Vigo, Spain, 30 June-11 July, 1997.- Vigo, Spain: Universidad de Vigo, 1997.-Poster III-14;
3. Н.Ф.Фаткуллин, Г.А.Яценко, Р.Киммих, Э.Фишер Теория спиновой диффузии в жидкофазных полимерных системах // ЖЭТФ.- 1998.- Т.114.- С.538-554;
4. Г.А.Яценко, Н.Ф.Фаткуллин, Э.Фишер, Р.Киммих, Коэффициент спиновой диффузии в полимерных расплавах в присутствии постоянного градиента магнитного поля // V Всероссийская Конференция "Структура и динамика молекулярных систем", 1998, сб.статей, ч.3, стр.46;
5. N.Fatkullin, E.Fischer, G.Yatsenko, R.Kimmich Spin Diffusion in Polymer Melts // Magnetic resonance and related phenomena, Joint 25th AMPERE-13th ISMAR International Conference, Berlin, August 2-7, 1998.- Berlin: Technische Universitaet Berlin, 1998.- V.1.- P.242;
6. G.Yatsenko, N.Fatkullin, E.Fischer, R.Kimmich The effect of a Magnetic Field Gradient on the Spin-Diffusion Coefficient in Polymer Melts // Magnetic resonance and related phenomena, Joint 25th AMPERE-13th ISMAR International Conference, Berlin, August 2-7, 1998.- Berlin: Technische Universitaet Berlin, 1998.- V.1.- P.499;
7. Н.Ф.Фаткуллин, К.В.Фенченко, Г.А.Яценко, Р.Киммих ЯМР в зацепленных полимерных системах // Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений. Молодежная школа, Казань, 2-5 ноября 1999г.- Казань: Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений. Молодежная школа. Лекционные заметки. Учебно-методическая разработка, 1999.- С.20-21;
8. E.Fischer, R.Kimmich, N.Fatkullin, G.Yatsenko Segment diffusion and flip-flop spin diffusion in entangled polyethyleneoxide melts: A field-gradient NMR diffusometry study// Phys.Rev.E.- 2000.- V.62, N.1.- P.775-789;
9. Г.А.Яценко, Н.Ф.Фаткуллин, Э.Фишер, Р.Киммих Исследование коэффициента спиновой диффузии в расплавах полиэтиленоксида с большими молекулярными массами // II Всероссийский Каргинский симпозиум Химия и физика полимеров в начале XXI века, Черноголовка, 29-31 мая 2000г.- Черноголовка: РАН, 2000.- Ч.2.- С4-103;

2-

10. K.Fenchenko, N.Fatkullin, G.Yatsenko, S.Vladimirov NMR in entangled polymer melts: coming out of the frame of Anderson-Weiss approximation // 30th Congress Ampere on Magnetic Resonance and Related Phenomena, Lisbon, Portugal, 23-28 July 2000.- Lisbon: Calouste Gulbenkian Foundation, 2000.- O-17;
11. Яценко Г.А., Фаткуллин Н.Ф., Фишер Э., Киммих Р. Изучение коэффициента спиновой диффузии в расплавах зацепленных полимеров // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение. Выпуск 7. Тверь 2001;
12. Yatsenko G., Fatkullin N., Fischer E., Kimmich R. Investigation of spin diffusion coefficient in polyethyleneoxide melts // 14th Conference of International Society of Magnetic Resonance, Rhodes, Greece, 19-23 August 2001. Book of abstracts, p.33.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Н.Ф.Фаткуллин Теория стимулированного спинового эха в полимерных системах // ЖЭТФ, **99**, 1013 (1991).
2. Фаткуллин Н.Ф. К теории спин-решеточной релаксации и диффузионного затухания стимулированного спинового эхо в полимерных системах и неоднородных средах // Диссертация на соискание уч. ст. д.ф.м.н., Казань, 1994.
3. E.Fischer, R.Kimmich, N.Fatkullin, Spin diffusion in polymer melts // J.Chem.Phys., **106**, 9883 (1997).
4. Komlosh M.E., Callaghan P.T. Segmental motion of entangled random coil polymers studied by pulsed gradient spin echo nuclear magnetic resonance // - J. Chem. Phys. **109**, 10053 (1998).
5. E.Fischer, R.Kimmich, N.Fatkullin, G.Yatsenko Segment diffusion and flip-flop spin diffusion in entangled polyethyleneoxide melts: A field-gradient NMR diffusometry study // Phys.Rev.E.- 2000.- V.62, N.1.- P.775-789.
6. М.Дой, С.Ф.Эдвардс, Динамическая теория полимеров // М.: Химия, 1998 (M.Doi, S.F.Edwards, The Theory of Polymer Dynamics // Clarendon Press, Oxford, 1986).
7. N.F.Fatkullin, R.Kimmich, M.Kroutieva The Twice Renormalized Rouse Formalism of Polymer Dynamics: Segment Diffusion, Terminal Relaxation, and Nuclear Spin-Lattice Relaxation // ЖЭТФ.- 2000 Т.118, №1.- С.170-188.

Лицензия № 189 от 28.05.97 г.

Издательство "Мастер Лайн", г. Казань, ул. Б. Красная, 55, к. 003, т. (8432) 64-11-23
Отпечатано на полиграфическом участке издательства. Тираж 100. Заказ 456