

БИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ШАКИРЬЯНОВ Эдуард Данисович

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ
ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
(спин-спиновой и спин-решеточной релаксации и самодиффузии)

01.04.17 – химическая физика,
в том числе физика горения и взрыва

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2003

Работа выполнена в Проблемной лаборатории «Математического моделирования и механики сплошных сред» АН РБ при Бирском государственном педагогическом институте

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Усманов С.М.
Официальные оппоненты: ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, Курамшина Г.М.
кандидат физико-математических наук,
Мальгинова С.Д.

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н.Н.Семенова
РАН

Защита состоится «___» _____ 2003 г. в ____ час. на заседании диссертационного совета Д 200.71.01 в институте физики молекул и кристаллов УНЦ РАН по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151.

Отзывы направлять по адресу: 450075, г. Уфа, пр. Октября, 151. ИФМК УНЦ РАН, диссертационный совет Д002.099.01.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук

Автореферат разослан «26» апреля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-
математических наук

Ломакин Г.С.

Общая характеристика работы

Актуальность. Проблема проведения физического эксперимента с минимальными затратами и эффективным использованием средств вычислительной техники всегда оставалась весьма актуальной. Комплексная система «физический прибор + ЭВМ», в этом отношении, имеет огромные возможности. Применение такого подхода в ряде случаев эквивалентно повышению разрешающей способности экспериментальной установки за счет использования вычислительных алгоритмов при математической обработке результатов физического опыта. В этом плане изучение возможностей применения алгоритмов численного решения интегральных уравнений первого рода на ЭВМ, разработанных на основе метода регуляризации А.Н. Тихонова для математической обработки данных импульсных ЯМР измерений, позволяют однозначно разделить на компоненты экспериментальные зависимости спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций и кривых диффузионного затухания.

С другой стороны, установление связи между химическим строением высокомолекулярных соединений (ВМС) и проявлением процессов их молекулярной подвижности по сей день остается основной задачей физики полимеров. Последнее обусловлено тем, что большинство физико-химических свойств полимерных материалов имеют релаксационную природу и, следовательно, определяются характером молекулярного движения различных кинетических единиц. В то же время, при изучении физико-химических свойств полимеров важно использование неразрушающих методов исследования, таких как импульсный метод ЯМР, который позволяет в комплексе с вычислительной техникой получить мгновенные частотные характеристики (такие как спектр времен корреляций (СВК), распределений коэффициентов самодиффузии (КСД) и энергии активации) как для мономеров и мономер-полимерных систем, так и для конечных трехмерных полимеров при различных температурах и степенях превращения.

Целью работы является разработка методики однозначного разделения спектров ЯМР на основе метода регуляризации А.Н. Тихонова и расчет распределения мгновенных частотных характеристик (времен корреляций, коэффициентов самодиффузии и энергии активации) мономеров и полимеров олигокарбонат(мет)акрилатов (ОКМ). Идентификация механизмов молекулярного движения в трехмерных полимерах ОКМ.

Научная новизна и защищаемые результаты. Автором были впервые:

- 1) разработаны алгоритмы численного решения обратных задач с быстрозатухающими ядрами с применением логарифмической модели дискретизации входных аргументов;
- 2) из экспериментальных кривых затухания сигнала свободной индукции рассчитаны соответствующие спектры времен корреляций и коэффициентов самодиффузии;
- 3) получена функция распределения по энергиям активации, описывающая молекулярную подвижность полиметакрилатных цепей и колебательно-вращательное движение метиленовых и эфирных групп при основной цепи трехмерных полимеров ОКМ в области проявления β -процесса;
- 4) произведена идентификация механизмов молекулярного движения полимеров ОКМ.

Практическая значимость результатов работы

Разработанный пакет программ позволяет быстро и корректно провести обработку большого количества экспериментальных измерений по импульсному ЯМР независимо от типов изучаемых полимерных объектов.

Алгоритмы численного решения обратных задачи ЯМР (спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций), а также пакет программ, разработанный в среде Delphi для персональных машин могут быть использованы для численного решения большого количества других некорректных задач с аperiodическими экспоненциальными быстро затухающими ядрами. Они находят широкое применение в научной и методической работе со студентами-физиками по дисциплинам «Математическое моделирование» (кафедра математического моделирования БГУ, зав. кафедрой д. ф.-м. н., проф. Спивак С.И.; кафедра математического моделирования и информационных систем Бирского ГПИ, зав. кафедрой д.ф.-м.н., проф. Усманов С.М.) и в проведении практических и лабораторных занятий по химической физике.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждались на: **1)** Всероссийской научно-практической Школе-семинаре «Обратные задачи химии» (Бирск, 1999); **2)** Региональной конференции «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах» (Уфа, БГУ, 1999); **3)** Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2000); **4)** Международной конференции «Механика многофазных систем» (Уфа, АН РБ, 2000); **5)** 13-й Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» – ММТТ-

2000 (Санкт-Петербург, 2000); **6)** Втором Всероссийском Каргинском Симпозиуме (с международным участием) «Химия и физика полимеров в начале XXI века» (Черноголовка, 2000); **7)** Всероссийском симпозиуме по прикладной и промышленной математике (летняя сессия) (Самара, 2001); **8)** Второй Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии» (Бирск, 2001); **9)** Всероссийской научной конференции «ЭВТ в обучении и моделировании» (Бирск, 2001); **10)** Втором Всероссийском симпозиуме по прикладной и промышленной математике (зимняя сессия) (Йошкар-Ола, 2001); **11)** International School-Conference «Inverse Problems: Theory and Applications» (Khanty-Mansiysk, Russia. August, 2002); **12)** 9^{ой} Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2002» (Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола, 2002).

Публикации. Основной материал диссертации опубликован в 19 работах, из них 7 работ изданы в центральной и в зарубежной печати.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы и приложения.

Объем диссертации составляет 125 страниц, включая 20 рисунков, 5 таблиц и список литературы, состоящий из 87 наименований.

Краткое содержание работы

Введение

Во введении показана актуальность вопросов, рассмотренных в диссертации, отмечена научная новизна работы, сформулирована цель и кратко изложена структура диссертации.

Глава I. Ядерная магнитная релаксация в высокомолекулярных соединениях и обратные задачи ЯМР (литературный обзор)

В первой главе представлен краткий литературный обзор по теме диссертационного исследования, а также изложена постановка задач исследования.

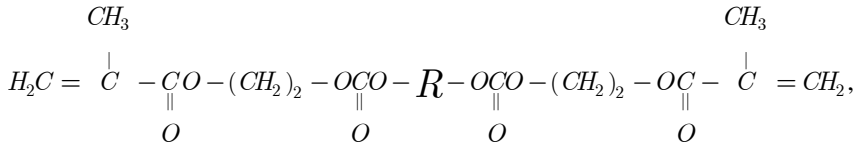
Глава II. Объекты исследования и методы расчета

Во второй главе кратко приводятся физико-химические характеристики объектов исследования – трехмерных полимеров олигокарбонат (мет)акрилатов, синтезированных в ИХФ РАН (г.Москва).

В качестве метода исследования использован метод регуляризации А.Н. Тихонова.

Рассмотрены особенности равномерной и логарифмической моделей дискретных преобразований аргументов для численного решения обратных задач ядерной магнитной релаксации. Приводится также описание программного блока и тексты отдельных фрагментов кода.

В **пн** 2.1 описываются объекты исследования – мономеры и трехмерные полимеры олигокарбонат(мет)акрилатов (ОКМ). В качестве объектов исследования были выбраны образцы общей формулы:



где

- 1) $R = CH_2 - CH_2 - CH_2$ – α, ω -бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-1,3-пропилен (МЭКП);
- 2) $R = CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2$ – α, ω -бис(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилокси)-2,2-диметилпропилен (МЭКНПГ).

В **пн** 2.2 рассмотрены теоретические аспекты основного используемого метода для расчета – численного метода регуляризации Тихонова. Приводится стандартное описание данного метода.

В **пн** 2.3 рассматривается класс задач, связанный с измерением и обработкой функций $u(x)$, имеющих релаксационную природу. На функции $u(x)$ накладываются следующие условия, то есть данные функции:

- 1) существуют в пределах изменения непрерывного аргумента x от 0 до ∞ ;
- 2) имеют непрерывные и нефинитные преобразования Фурье;
- 3) имеют производные, которые асимптотически стремятся к нулю при стремлении аргумента к бесконечности ($x \rightarrow \infty$).

В общем виде такие функции представляются интегральным уравнением через так называемый релаксационный спектр $G(\tau)$:

$$u(x) = \int_0^{\infty} K(x, \tau) \cdot G(\tau) \cdot d\tau, \quad x > 0 \quad (1)$$

с ядрами $K(x, \tau)$ аperiodического типа, в частности:

$$1 - \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right), \quad \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right), \quad \exp(-x\tau), \quad (2)$$

где τ – время релаксации.

Аналитически задачи (1) в общем виде не решаются. Для решения таких задач нами был использован численный метод регуляризации Тихонова. При численном решении предполагается введение дискретизации ис-

ходных аргументов решаемой задачи. В данном пункте рассматриваются две модели дискретных преобразований входных аргументов при решении задач класса (1): модель с равномерной дискретизацией аргументов и модель с логарифмическим преобразованием исходных аргументов.

1. *Равномерной модели* соответствуют равноотстоящие точки аргумента:

$$x_i = x(i \Delta x), \quad (3)$$

где $i = 0, 1, \dots, m$, Δx – интервал равномерной дискретизации, то есть

$h_x = \Delta x = \frac{d - c}{m} = \text{const}$ – шаг равномерной сетки по переменной x на отрезке $[c, d]$, $x_0 = c$; $x_m = d$. Тогда:

$$x_i = c + i \cdot h_x. \quad (4)$$

Численное решение на ЭВМ интегральных уравнений Фредгольма первого рода (1) с помощью алгоритмов равномерной дискретизации, как правило, сопровождается большой избыточностью отсчетов.

2. В основу второй модели заложена логарифмическая трансформация аргумента:

$$\xi = \log_q \left(\frac{x}{x_0} \right), \quad (5)$$

которая может найти широкое практическое применение при использовании аperiодических функций типа $u(x)$ при анализе различных релаксационных сигналов. В случае *логарифмической дискретизации* точки аргумента x_i распределены согласно закону геометрической прогрессии

$$u_i = u(x_i) = u(x_0 q^i), \quad (6)$$

где q – знаменатель прогрессии, причем $q > 1$; $i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$,

при $i = 0$ имеем $x_i = x_0$. Геометрический закон (6) порождает равномерную в логарифмическом масштабе (5) дискретизацию:

$$\xi_i = \xi(i \Delta \xi), \quad (7)$$

где $\Delta \xi$ интервал дискретизации логарифмически трансформированного аргумента ξ . Величина интервала $\Delta \xi$ определяется как:

$$\Delta \xi = \xi_i - \xi_{i-1} = \log_q \left(\frac{x_i}{x_{i-1}} \right). \quad (8)$$

Логарифмическая дискретизация (6) соответствует характеру изменений функции $u(x)$ в интегральном выражении (1) и существенно сокращает избыточность отсчетов. Как показывает литературный обзор, алго-

ритмы с логарифмической дискретизацией вообще не исследованы. поэтому они до этого не использовались при решении обратных задач релаксационной спектроскопии.

В *пп* 2.4 приводится описание основных блоков программы для численного решения некорректных задач ядерной магнитной релаксации. Рассмотрена детально работа отдельных блоков программы и представлены основные фрагменты программного текста этих блоков. Общая блок-схема работы программы отражена в схеме.

Схема

Структурная блок-схема программы



ИУ – интегральное уравнение;

PTIMR – процедура минимизации функционала А.Н.Тихонова по обобщенному принципу невязки.

Глава 3. Обратные задачи поперечной и продольной магнитной релаксации

В третьей главе рассмотрены преобразования релаксационных функций в логарифмической дискретизации. Проведены тестовые расчеты по обратным задачам спин-спиновой и спин-решеточной релаксации. Получены спектры времен корреляции, характеризующих молекулярное движение мономеров исследуемых ОКМ. Изучены особенности проявления β -процесса ядерной магнитной релаксации в исследуемых трехмерных полимерах ОКМ. Проведен численный расчет функции распределения по энергиям активации. Получена динамика изменения спектра времен корреляций в температурной области проявления β -процесса. Проведена однозначная идентификация молекулярного движения отдельных атомных групп ОКМ.

В *п.п.* 3.1 проводится сравнительный анализ моделей равномерной и логарифмической дискретизации применяемых при решении некорректных задач. Исходя из результатов анализа, для численного решения задач (1) с ядрами (2) предложена логарифмическая модель дискретизации, как наиболее соответствующая изменению релаксационных сигналов и функций. Ввиду специфических особенностей ядер (2) интегральных уравнений (1), логарифмическая дискретизация позволяет более равномерно распределить количество выборок при малых и больших значениях дискретного аргумента. Во-первых, исключается проблема, возникающая при равномерной дискретизации, связанная с недостатком дискретных выборок при малых значениях аргумента. Во-вторых, разрешается проблема, связанная с переизбытком дискретных выборок при больших значениях аргумента, когда значения ядра уравнения сопоставимы с величиной погрешности. В-третьих, решается проблема, связанная с избыточностью отсчетов, которая возникает с использованием равномерной дискретизации при попытке разрешить первую проблему.

В *п.п.* 3.2. приводятся результаты тестовых расчетов некорректных задач спин-спиновой и спин-решеточной релаксаций. На соответствующих графиках приводится оценка точного и приближенного решения.

Численный расчет спектров времен корреляций обратной задачи спин-спиновой релаксации проводится в *п.п.* 3.3.

$$u_{\delta}(t) = \int_a^b K(t, \tau) G(\tau) d\tau = A_z, \quad t \in [c, d], \quad (9)$$

где $u_{\delta}(t) = A_{\perp}(t)$ – данные физических измерений с погрешностью δ ,

$K(t, \tau) = \exp\left\{-\sigma^2 \tau^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + \frac{t}{\tau} - 1\right]\right\}$ – ядро уравнения, действительная непрерывная в прямоугольнике $\Pi = \{[a, b], [c, d]\}$ аperiodиче-

ская функция, A – интегральный оператор, устанавливающий связь между $G(\tau)$ и $u_\delta(t)$.

Задача нахождения вида кривой спектра $G(\tau)$ сводится к численному решению интегрального уравнения Фредгольма (9). В качестве метода был использован метод регуляризации Тихонова с использованием логарифмической модели (5) дискретного преобразования аргументов:

$$\xi = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right), \text{ откуда } \tau = \tau_0 \cdot e^\xi, \quad (10)$$

где $\tau_0 > 0$ – некоторый предэкспоненциальный множитель.

С учетом (10) уравнение (9) переписывается в следующем виде:

$$u_\delta(t) = \int_{\bar{a}}^{\bar{b}} \bar{K}(t, \xi) \bar{z}(\xi) d\xi, \quad t \in [c, d], \quad (11)$$

где $\bar{K}(t, \xi) = \exp\left[-\sigma^2 \tau_0^2 e^{2\xi} \cdot \left(\frac{t}{\tau_0 e^\xi} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau_0 e^\xi}\right)\right)\right]$, $\bar{a} = \ln \frac{\tau_a}{\tau_0}$,

$\bar{b} = \ln \frac{\tau_b}{\tau_0}$, $[c, d]$ – определяется условиями эксперимента.

Решение ищется в виде:

$$\bar{z}(\xi) = G(\tau_0 e^\xi) \cdot \tau_0 e^\xi. \quad (12)$$

Априори искомого решения:

$$1) \int_c^d \left[\int_{\bar{a}}^{\bar{b}} \bar{K}(t, \xi) \bar{z}_\alpha(\xi) d\xi - u_\delta(t) \right]^2 dt \leq \delta^2;$$

$$2) \int_{\bar{a}}^{\bar{b}} \bar{z}_\alpha(\xi) d\xi = 1;$$

$$3) \bar{z}_\alpha(\xi) \in W_2^1[\bar{a}, \bar{b}];$$

$$4) \text{ решение } \bar{z}_\alpha(\xi) \geq 0 \text{ для любых } \xi \in [\bar{a}, \bar{b}].$$

На рис.1 представлены кривые затухания поперечной составляющей намагниченности для мономеров МЭКП и МЭКНПГ.

Результаты численного решения представлены на рис.2. Из полученных результатов следует, что молекулярное движение исходных мономеров исследуемых ОКМ описываются одномодальным спектром времен корреляции, характерным для чистых жидкостей.

Из соотношения:

$$\tau_{cp} = \int_a^b \tau \cdot G(\tau) d\tau \quad (13)$$

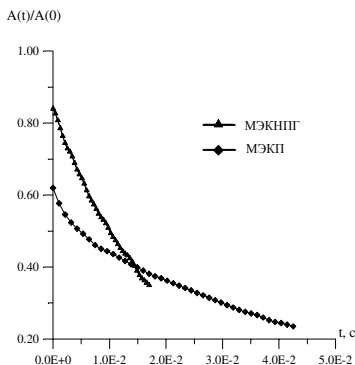


Рис. 1. Кривые затухания поперечной составляющей вектора намагниченности для мономеров МЭКП ($t = 45^{\circ}\text{C}$) и МЭКНПГ ($t = 22^{\circ}\text{C}$).

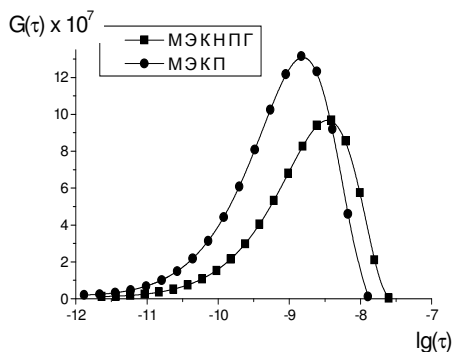


Рис. 2. СВК для олигокарбонат(мет)акрилатов МЭКП ($T = 45^{\circ}\text{C}$) и МЭКНПГ ($T = 22^{\circ}\text{C}$)

были рассчитаны средние значения времен корреляции τ_{cp} .

Используя полученные распределения, были определены время спин-спиновой релаксации (T_2). В случае, когда основным компонентом взаимодействий в спиновой системе является внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие, выражение для времени T_2 запишется в виде:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{A}{2} \int_0^{\infty} \left[3\omega\tau + \frac{5\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{2\omega\tau}{1 + 4\omega^2\tau^2} \right] G(\tau) d\tau, \quad (14)$$

где τ – время корреляции, $A = \frac{\gamma^2 \Delta H_2^2}{3\omega}$, γ – гиромангнитное отношение резонирующего ядра (протона), ω – резонансная частота, ΔH_2^2 – значение второго момента для жесткой решетки.

Численный расчет интеграла (14) осуществлялся по методу трапеций с оценкой погрешности по формуле:

$$|R_n| \leq M \frac{h^2 |b - a|}{12}, \quad (15)$$

где $M = \max_{x \in [a,b]} |f''(x)|$, $f''(x)$ – вторая производная подынтегральной функции.

Согласно проведенным расчетам были получены соответствующие значения времени спин-спиновой релаксации (T_2) для образцов МЭКП ($T = 45^{\circ}\text{C}$) и МЭКНПГ ($T = 22^{\circ}\text{C}$) и сопоставлены со значениями T_2 , полученными методом Хана «спиновое эхо». Хотя метод Хана для находж-

дения T_2 и ограничен по своим возможностям вследствие влияния молекулярной диффузии, однако исследованные образцы представляют собой при данных температурах вязкие жидкости и из-за сильного внутри- и межмолекулярного взаимодействия обладают малыми коэффициентами самодиффузии. Такая специфичность данных полимеров позволяет нам использовать результаты экспериментальных измерений времени спин-спиновой релаксации по методу Хана для качественной оценки наших расчетов.

Таблица 1

**Времена спин-спиновой релаксации,
определенные расчетным путем и экспериментально**

Образец	T_2 , мс (расчетное)	T_2 мс (экспериментальное)	τ_{cp} , с
МЭКП	26,4	27,6	$1,92 \cdot 10^{-9}$
МЭКНППГ	7,7	8,1	$6,78 \cdot 10^{-9}$

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными экспериментальных измерений (относительная ошибка составляет ~4% для МЭКП и ~5% для МЭКНППГ), что позволяет использовать для качественной оценки временной характеристики спин-спиновой релаксации в олигокарбонат(мет)акрилатах.

В п.п.3.4. рассмотрено численное решение обратной задачи спин-решеточной релаксации. Исходя из условий изучаемого локального β -процесса ядерной магнитной релаксации, протекающего в трехмерных полимерах ОКМ, впервые предложена методика численного расчета основных кинетических параметров молекулярного движения, основанная на методе регуляризации А.Н.Тихонова.

Движение макромолекул и их составляющих чаще всего описывают временем корреляции τ , температурная зависимость которого определяется по уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (16)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации рассматриваемого типа движения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Для локальных процессов релаксации считается, что τ_0 и E не зависят от температуры, а значение времени корреляции τ может быть определено из измерений диэлектрических и механических потерь, вязкости и т.п. С точки зрения ядерной магнитной релаксации полимерные материалы представляют собой сложные по строению молекулы с большим числом внутренних степеней свободы движения, что уже приводит к появлению спектра времен корреляции. Если распределение времен корреляции описывается функцией $G(\tau)$, и когда основным компонентом взаимодействий в спиновой системе является внутримолекулярное диполь-дипольное взаимодействие, температурная зависимость для времени спин-решеточной релаксации T_1 описывается модифицированным соотношением Кубо-Гомиты:

$$\frac{1}{T_1} = A \int_0^{\infty} \left[\frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2} \right] G(\tau) d\tau, \quad (17)$$

где $A = \frac{\Delta H_2^2 \gamma^2}{3}$ – постоянная, характеризующая структуру исследуемого вещества, ω – резонансная частота.

Поскольку каждое значение температуры будет характеризоваться своим набором времен τ , то и спектр $G(\tau)$ будет изменяться соответственно, и найти его из соотношения (17) представляет собой сложную математическую задачу.

Анализ выражения для времени корреляции (16) с учетом того, что E не зависит в данном процессе релаксации от температуры, позволяет сделать предположение, что спектр $G(\tau)$ формирует энергия активации E , точнее – *функция распределения по энергиям активации* $F(E)$. Поскольку полимерная молекула может участвовать в нескольких типах молекулярного движения, то каждому типу должна соответствовать своя энергия активации E_i .

Таким образом, ставится задача по нахождению функции распределения по энергиям активации $F(E)$.

Комбинируя уравнения (16) и (17), запишем следующее выражение для температурной зависимости для времени T_1 :

$$\frac{1}{T_1(T)} = C \int_0^{\infty} \left[\frac{e^{\frac{E}{RT}}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{RT}}} + \frac{4e^{\frac{E}{RT}}}{1 + 4\omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{RT}}} \right] F(E) dE, \quad (18)$$

где $C = A\tau_0$ – константа, характеризующая исследуемое вещество, $F(E)$ – функция распределения по энергиям активации.

$F(E)$ определяем из условия нормировки:

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = \int_0^{\infty} F(E) dE. \quad (19)$$

Введем следующие обозначения:

$$K(T, E) = \left[\frac{\frac{E}{e^{RT}}}{1 + \omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{RT}}} + \frac{\frac{E}{4e^{RT}}}{1 + 4\omega^2 \tau_0^2 e^{\frac{2E}{RT}}} \right];$$

$$u_\delta(T) = \frac{1}{T_1(T)}.$$

Тогда выражение (18) запишется в виде интегрального уравнения Фредгольма первого рода в общем виде:

$$u_\delta(T) = C \int_0^{\infty} K(T, E) F(E) dE, \quad (20)$$

где $K(T, E)$ – ядро уравнения, $u_\delta(T)$ – экспериментальные данные температурной зависимости времени спин-решеточной релаксации с погрешностью измерений δ , $F(E)$ – искомое решение.

На рис.3 показаны температурные зависимости времени T_1 . Видно, что в изучаемой области данные кривые имеют асимметричный вид, что говорит о наложении нескольких механизмов молекулярного движения. На рис. 4 представлены результаты численного решения задачи (20). Как видно из рисунка, в случае полимера МЭКП имеем два явных пика, а в случае МЭКНПГ выделяются в распределении три пика. Таким образом, численное решение обратной задачи спин-решеточной релаксации в области проявления β -процесса позволило впервые явно выявить и разделить несколько механизмов молекулярной подвижности.

Используя соотношение (16) и взаимосвязь между $F(E)$ и $G(\tau)$, нами была получена динамика спектра времен корреляций в области проявления β -процесса ядерной релаксации исследуемых полимеров ОКМ (рис.5).

В *п.п. 3.5.* рассмотрены механизмы молекулярной подвижности в трехмерных ОКМ в области проявления β -процесса. Проведена идентификация механизмов молекулярного движения. На основе численного решения обратной задачи спин-решеточной релаксации в области проявления β -перехода позволило однозначно идентифицировать механизмы молекулярного движения, которые могут быть обнаружены только с помощью импульсного ЯМР-измерения, а именно:

1) минимум T_1 , наблюдаемый вблизи 365 К (МЭКП) и 361 К (МЭКНПГ) (энергия активации 33,2 кДж/моль и 32,9 кДж/моль соответст-

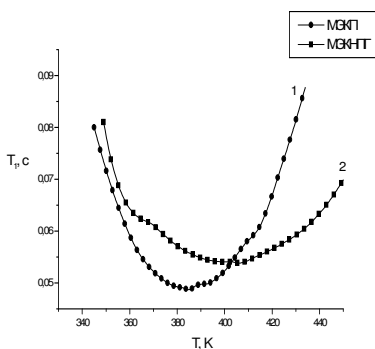


Рис.3. Температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации для МЭКП и МЭКНПГ.

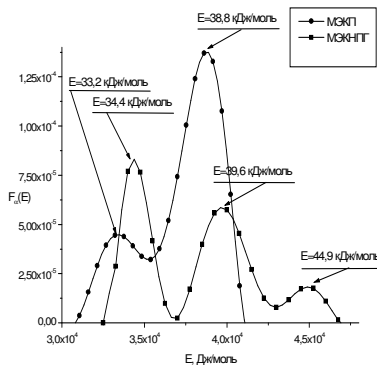


Рис.4. Результаты численного расчета функций по энергиям активации для образцов МЭКП и МЭКНПГ.

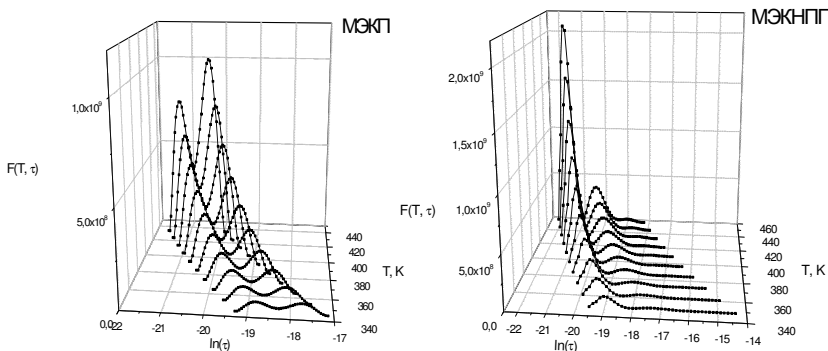


Рис.5. Динамика поведения СВК для образца полимера МЭКП в интервале температур $345 \leq T \leq 434$ К и МЭКНПГ $349 \leq T \leq 457$ К.

венно), обусловлен подвижностью метиленовых групп, расположенных между простыми эфирными группами и полиметилметакрилатными макроцепями;

2) минимум T_1 , обнаруженный вблизи температуры 401 К (МЭКП) и 442 К (МЭКНПГ) (энергия активации 38,8 кДж/моль и 44,9 кДж/моль соответственно), связан с общим движением полиметакрилатных цепей совместно с прилегающими к ним эфирными и метиленовыми группами. Поэтому подвижность этих механизмов молекулярного движения обнаруживается как и в ЯМР-измерениях, так и при испытаниях с помощью диэлектрических методов;

3) проявление среднего минимума у полимера МЭКНПГ 409 К (энергия активации 39,6 кДж/моль) связано с подвижностью метильных групп в олигомерном блоке.

Глава 4. Обратная задача самодиффузии

В четвертой главе рассмотрено численное решение обратной задачи самодиффузии. Выполнены тестовые расчеты с целью проверки алгоритма вычисления спектра коэффициента самодиффузии. Проведен расчет коэффициента упаковки молекул ОКМ по методу инкрементов, входящих в структурную формулу атомных групп. Рассмотрена взаимосвязь вращательного и трансляционного движения. Используя связь между временем корреляции и коэффициентом самодиффузии (КСД) в рамках модели жидкости Дебая, были оценены молярный объем исследованных ОКМ и коэффициент упаковки.

В *п.п. 4.1.* используя экспериментальные измерения сигнала диффузионного затухания по двухимпульсной методике Хана, решена обратная задача самодиффузии.

Использование метода спинового эха позволяет определять коэффициенты D в интервале от 10^{-6} до $\sim 10^{-14}$ м²/с. При численном решении обратной задачи самодиффузии эти параметры эксперимента необходимо учитывать.

Для низкомолекулярных жидкостей диффузионное затухание поперечной намагниченности $A(2\tau)/A(0)$, вызванное переносом молекул ОКМ в неоднородном магнитном поле за время 2τ , описывается соотношением:

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3}\gamma^2 g^2 D\tau^3\right). \quad (21)$$

Если времена спин-спиновой релаксации и коэффициенты самодиффузии молекул ОКМ, находящихся в различных структурных областях сетки, различаются, то затухание поперечной намагниченности описывается выражением:

$$\frac{A(2\tau)}{A(0)} = \sum_i p_i \exp\left[-\frac{2\tau}{T_{2i}} - \frac{1}{3}\gamma^2 g^2 D_i\tau^3\right], \quad (22)$$

где $A(0)$ и $A(2\tau)$ – амплитуды сигналов в начальный момент времени и в момент 2τ (максимум амплитуды эха после 180° импульса), p_i – интенсивность вклада i -ой компоненты в общем сигнале эха, γ – гиромагнитное отношение резонансных ядер (для протона

$\gamma = 1,81 \cdot 10^{14} \text{ Гц}^2 / \text{Тл}^2$); $\frac{1}{T_2}$ – скорость поперечной ядерной релаксации; g – амплитуда градиента постоянного магнитного поля; τ – временной интервал между радиочастотными импульсами; D – коэффициент самодиффузии молекул ОКМ.

Из уравнения (22) видно, что амплитуда сигнала спинового эха уменьшается со временем как вследствие спин-спиновой релаксации, так и за счет трансляционной диффузии молекул жидкости. Для того чтобы амплитуда определялась только процессом диффузии, необходимо выполнение условия:

$$\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 D \tau^3 > \frac{2\tau}{T_2} \quad (23)$$

Согласно данным о времени спин-спиновой релаксации T_2 для МЭКП, приведенным в предыдущей главе, из соотношения (23) минимальное значение коэффициента самодиффузии составляет $D \sim 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$. Следовательно, наиболее преобладающий вклад в кривую затухания (рис.6) дает диффузионная составляющая.

Перепишем (22) в интегральной форме:

$$u_\delta(\tau) = \int_a^b K(\tau, D) Z(D) dD, \quad \tau \in [c, d], \quad (24)$$

где: $u_\delta(\tau) \equiv \frac{A(2\tau)}{A(0)}$ – экспериментальные измерения с погрешностью δ ,

$K(\tau, D) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \frac{2}{3} \gamma^2 g^2 \tau^3 D\right)$ – ядро интегрального уравнения, действительная функция, непрерывная в прямоугольнике $\{[a, b], [c, d]\}$, причем ядро невырождено. Пределы $[a, b]$ определяются свойствами изучаемого вещества, отрезок $[c, d]$ – условиями эксперимента. $Z(D)$ – искомый спектр КСД.

Уравнение (24) является уравнением Фредгольма первого рода. Для нахождения $Z(D)$ нами был использован метод регуляризации А.Н.Тихонова.

На рис. 6 показана кривая диффузионного спада поперечной намагниченности для мономера МЭКП.

Поскольку ядро интегрального уравнения (24) представляет собой быстро затухающую экспоненциальную функцию, то при численном решении было предложено использование логарифмической модели преобразования аргументов:

$$\ln \frac{D_i}{D_0} = \xi_i, \quad i = \overline{1, n},$$

Тогда уравнение (24) запишется в виде:

$$u_\delta(\tau) = \int_{a_\xi}^{b_\xi} K_\xi(\tau, \xi) Z_\xi(\xi) d\xi, \quad \tau \in [c, d], \quad (25)$$

где $a_\xi = \ln \frac{a}{D_0}$, $b_\xi = \ln \frac{b}{D_0}$, $K_\xi(\tau, \xi) = \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - \gamma^2 g^2 \tau^3 D_0 e^\xi\right)$, а решение ищется в виде $Z_\xi(\xi) = Z(D) \cdot D_0 \exp(\xi)$.

При выборе решения $Z_\xi(\xi)$ учитывается априорная информация: 1) квадрат нормы невязки не должен превышать ошибки экспериментальных данных; 2) решение принадлежит к классу гладких функций $Z_\xi(\xi) \in W_2^1[a_\xi, b_\xi]$; 3) решение нормировано; 4) решение неотрицательно.

На рис.7 представлено результат численного решения (25). Из полученного распределения было определено среднее значение коэффициента самодиффузии:

$$D_{cp} = \int_0^\infty D \cdot Z(D) dD. \quad (26)$$

В таблице 2 приведены значения коэффициентов самодиффузии, полученные из (26) (D_{cp}) и экспериментальные данные ($D_{экс}$) при $t = 45^0$.

Таблица 2

Значения коэффициентов самодиффузии для МЭКП

$D_{cp}, \text{ м}^2/\text{с}$	$D_{экс}, \text{ м}^2/\text{с}$
$4,98 \cdot 10^{-11}$	$4,42 \cdot 10^{-11}$

Из табл.2 видно, что значение коэффициента D_{cp} качественно соответствует экспериментальному. Причем, относительная разница составляет порядка 8%.

В **п.п. 4.2.** выполнены тестовые расчеты по обратной задаче самодиффузии.

В **п.п.4.3.** проведен расчет коэффициента упаковки молекул исследуемых ОКМ по методу инкрементов.

В **п.п.4.4.** рассмотрена связь между вращательным и трансляционным движением молекул.

Согласно модели Дебая – одна из моделей для описания жидкого состояния вещества, времена корреляции и коэффициенты самодиффузии для трансляционного движения связаны следующим соотношением:

$$\tau = \frac{a_0^2}{3D}, \quad (27)$$

где a_0 – средний радиус кинетических частиц жидкости.

По формулам (13) и (26) были вычислены средние значения $\tau_{\text{ср}}$ и $D_{\text{ср}}$. Подставляя вычисленные значения $\tau_{\text{ср}}$ и $D_{\text{ср}}$ для мономера МЭКП в (27), можно рассчитать средние размеры кинетических частиц исследуемого мономера. Поскольку данный расчет носит только оценочный характер, предполагаем, что форма молекул мономера МЭКП сферическая. Используя следующие соотношения, нами был рассчитан молярный объем мономера и коэффициент упаковки:

$$V_M = \frac{4}{3}\pi a_0^3 \cdot N_A, \quad (28)$$

$$K = \frac{\rho V_M}{M} \quad (29)$$

В табл.3 приведены значения собственных объемов ОКМ, полученные методом инкрементов и объем молекул МЭКП, определенный из спектров СВК $G(\tau)$ и КСД $Z(D)$, расчетные значения молярного объема V_M по методу инкрементов и (28), а также табличные данные молярного объема V_{M_T} и коэффициента упаковки K .

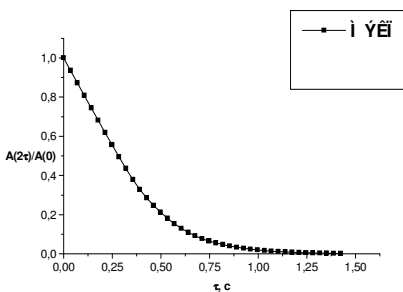


Рис.6. Кривая диффузионного затухания поперечной протонной намагниченности для мономера МЭКП при температуре 45°C

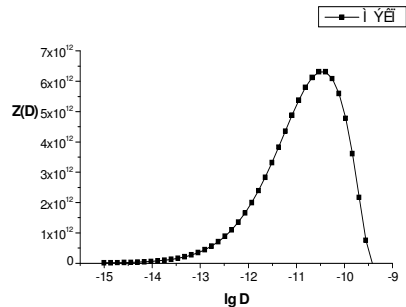


Рис.7. Спектр коэффициентов самодиффузии для мономера МЭКП при температуре 45°.

Мольный объем МЭКП при комнатной температуре

Образец	$V_C \cdot 10^{-8}, \text{ м}^3$		$V_M, \text{ м}^3/\text{моль}$		$V_{M_r}, \text{ м}^3/\text{моль}$	К	
МЭКП	3,42*	3,47	2,06*	2,09	2,17	0,70*	0,71
МЭКНПГ	3,76*	3,68	2,24*	2,2	2,38	0,68*	0,69

* Данные рассчитаны методом инкрементов

Как видно из таблицы результат, полученный из (28), хорошо коррелирует со литературными значениями, причем ошибки даже при таком грубом подходе находятся в пределах $\sim 5\% - 8\%$.

Основные результаты работы

1. Сформулированы некорректно-поставленные задачи ядерной магнитной релаксации, а именно: а) обратные задачи спин-спиновой и спин-решеточной релаксации; б) обратная задача самодиффузии. На основе метода регуляризации А.Н. Тихонова был разработан и реализован рабочий программный проект в среде Delphi с использованием логарифмической модели дискретизации для решения обратных задач ядерной магнитной релаксации. Разработанное программное обеспечение позволяет быстро и качественно обработать большое количество экспериментальных данных ЯМР-измерений.
2. Впервые из экспериментальных кривых затухания сигнала свободной индукции олигокарбонат(мет)акрилатов рассчитаны соответствующие спектры времен корреляций. Установлено удовлетворительное согласие (ошибка в пределах 5-7%) между экспериментальными и расчетными значениями времени спин-спиновой релаксации, рассчитанных по модифицированной формуле Кубо-Томиты с учетом спектра времен корреляций.
3. Численное решение обратной задачи для локального β -процесса спин-решеточной релаксации в трехмерных полимерах олигокарбонат(мет)акрилатов позволило однозначно разделить экспериментальные температурные зависимости времени T_1 на ряд кинетических переходов, которые описываются соответствующими распределениями по энергиям активации, и провести идентификацию каждого механизма молекулярного движения. Такие полимодальные функции распределения по энергии активации в области проявления локального процесса ядерной магнитной релаксации ядерной магнитной релаксации получены впервые.

4. Для исходных олигокарбонат(мет)акрилатов измерены коэффициенты самодиффузии при комнатной температуре и выше; впервые получены действительные спектры коэффициентов самодиффузии для исходных мономеров. Сопоставление результатов численного решения обратных задач самодиффузии и спин-спиновой релаксации, позволило оценить линейные размеры, а также молярный объем и коэффициент упаковки молекул мономеров.

По теме диссертации были опубликован следующие работы

1. Usmanov S.M., Shakiryaynov E.D., Zaikov G.E. //Oxidation Communication. – 2001. – V. 24. – №1. – P.52 – 55.
2. Usmanov S.M., Shakiryaynov E.D., Zaikov G.E. Numerical solution of an inverse Task a Self-Diffusion. /In books: Radical and Ion Reactions Problems and Ways of Their Solution. /Editor Zaikov G.E. – New York: Nova Science Publisher, Inc. – 2002. – P.131 – 134.
3. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Заиков Г.Е. //Пластические массы. – 2002. – №7. – С.39 – 40.
4. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Латыпов И.И. Численное моделирование обратной задачи самодиффузии. //Математическое моделирование. – 2000. – Т.12. – №3. – С.28 – 29.
5. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Спивак С.И. Модели дискретных преобразований при численном решении обратных задач ЯМР. //Обзорение прикладной и промышленной математики. – 2001. – Т.8. – Вып.1. – С.352-353.
6. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численное решение обратной задачи спин-решеточной релаксации. Материалы Второго Всероссийского симпозиума по прикладной и промышленной математике 1–6 декабря 2001 г, г. Йошкар-Ола. //Обзорение прикладной и промышленной математики. – 2001. – Т.8. – Вып.2. – С.702 –703.
7. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Латыпов И.И. Обратные задачи релаксационной спектроскопии. //Тезисы Международной Школы-Конференции «Обратные задачи: теория и применение». – Ханты-Мансийск, Россия. – 11-19 августа, 2002. – Часть 1. –С.57 – 61.
8. Шакирьянов Э.Д., Усманов А.С. Численное решение обратной задачи самодиффузии. //Сб. научных трудов Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии». – Бирск: Изд.БирГПИ, 1999. – С.101-107.

9. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Обратная задача самодиффузии. //Сб. научных трудов региональной конференции «Резонансные и нелинейные явления в конденсированных средах». – Уфа: Изд. БГУ, 1999. – Т.2. – С.37–39.

10. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Набиуллин А.Р. Численный расчет дискретных спектров коэффициентов самодиффузии. //Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». – Вып. VII. – М., Изд. Институт физ. химии РАН, 2000 г. – С. 57 – 59.

11. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численный расчет функции коэффициентов самодиффузии. //Сб. научных трудов Международной конференции «Механика многофазных систем». – Уфа, АН РБ, 2000.

12. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численное решение обратных задач релаксационной спектроскопии на модели логарифмической дискретизации входных аргументов. //Сб. науч. трудов «Вопросы математического моделирования и механики сплошных сред». – Бирск: Изд. БирГПИ. – Вып.5. – 2000. – С.3 –13.

13. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численный расчет функции коэффициентов самодиффузии. //Сб. научных трудов 13-й Международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» – ММТТ-2000. – С.-Пб.: Изд. С-Пб ГТИ (технический университет), 2000. – Т.3. – С.50 – 52.

14. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Обратная задача самодиффузии. //Второй Всероссийский Каргинский Симпозиум (с международным участием) «Химия и физика полимеров в начале XXI века». – Черноголовка, 2000. – С. 54 – 55.

15. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Об особенностях численного решения обратной задачи ЯМР. //Материалы Второй Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии». – Бирск: Изд. БирГПИ, 2001. – Ч.2. – С.92 – 97.

16. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д., Спивак С.И. Модели дискретных преобразований аргументов при численном решении обратных задач ЯМР. //Материалы Второй Всероссийской научно-практической Школы-семинара «Обратные задачи химии». – Бирск: Изд. БирГПИ, 2001. – Ч.2. – С.98 – 99.

17. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численное решение обратной задачи ЯМР. – ЭВТ в обучении и моделировании: Сб. науч. тр.: в 2-х ч./ Отв. ред. С.М. Усманов //Всерос. научн. конф. 9-10 июня 2001 г. – Бирск: Изд. БирГПИ, 2001. – Ч.2 – С.68 – 73.

18. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численное решение обратной задачи самодиффузии. //Труды кафедры экспериментальной и теоретической физики. – Уфа: Изд. «Гилем», 2001. – Вып.1. – С.72 – 76.

19. Усманов С.М., Шакирьянов Э.Д. Численное решение обратной задачи спин-решеточной релаксации. /Сб.статей 9^{ой} Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2002». – Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола: Изд. ИФМК УНЦ РАН, 2002. – Вып.9. – Т.2. – С.196 – 201.