

- [4] Иванов В.Ю., Горбунов С.В., Яковлев В.Ю. и др. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. ВУФ-89. Иркутск, 1989. С. 14-15.
- [5] Горбунов С.В., Яковлев В.Ю., Иванов В.Ю. и др. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 2942-2946.
- [6] Гиниятуллин К.Н., Малышева А.Ф., Кружалов А.В. и др. // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 71-82.
- [7] Pustovarov V.A., Betenekova T.A., Zinin E.I. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1991. V. A308. P. 203-204.
- [8] Лобач В.А., Рубин И.Р., Кружалов А.В. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2610-2615.
- [9] Родный П.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 1975-1988.
- [10] Schwentner N., Dossel O., Nahme H. Laser Techniques for Extreme Ultraviolet Spectroscopy. New York, 1982. P. 163.
- [11] Itoh M., Hashimoto S., Ohno N. // J. Phys. Soc. Japan. 1991. V. 60. N 12. P. 4357-4365.
- [12] Мюрк В.В., Исмаилов К.М. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 2. С. 498-500.

Уральский государственный  
технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
7 декабря 1993 г.

УДК 539.193:537.635:541.(64-516)

© Физика твердого тела, том 36, № 5, 1994  
Solid State Physics, vol. 36, N 5, 1994

## ДАЛЬНЕЕ СВЕРХТОНКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В МАКРОРАДИКАЛАХ ПОЛИЭТИЛЕНА

*Н.Г.Квачадзе, Э.Е.Томашевский*

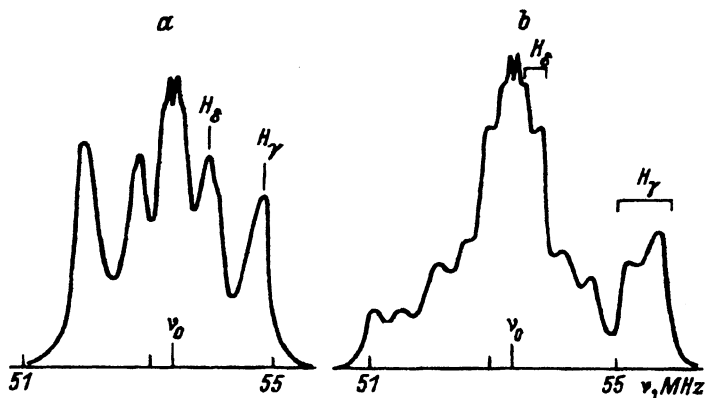
Высокая разрешающая способность метода двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) позволяет исследовать слабые магнитные взаимодействия в свободных радикалах, стабилизирующихся в полимерах. В настоящей работе метод ДЭЯР был применен для изучения сверхтонкого взаимодействия (СТВ) между неспаренным электроном и удаленными протонами в полиэтиленовом макрорадикале



Радикалы создавали рентгеновским облучением одноосноориентированных образцов полиэтилена высокой плотности. Спектры ДЭЯР записывали при низких температурах на лабораторном спектрометре [1], работающем на частоте 35 GHz. Развертка по радиочастоте осуществлялась в пределах от 50 до 58 MHz.

На рисунке, *a, b* показан участок спектра ДЭЯР, характеризующий СТВ с собственными удаленными протонами в макрорадикале и с протонами соседних молекул полимера. Спектр, записанный при параллельной ориентации оси вытяжки *L* образца в магнитном поле *H*, имеет более простую форму по сравнению со спектром, записанным при перпендикулярной ориентации.

При анализе спектров было принято во внимание следующее. Изотропная компонента СТВ *a*, обусловленная возникновением неравной нулю спиновой плотности на *S*-орбитали атома водорода, существенна



Спектры ДЭЯР макрорадикалов в облученном полиэтилене.  
Ориентация образца в магнитном поле:  $\mathcal{L} \parallel \mathcal{H}(a)$ ,  $\mathcal{L} \perp \mathcal{H}(b)$ .

лишь для  $\gamma$ -протонов [2]. Для  $\gamma$ -протонов в плоском радикале компонента  $a_\gamma$  имеет отрицательный знак. Для более удаленных  $\delta$ - и  $\epsilon$ -протонов изотропным СТВ можно пренебречь.

Анизотропия диполь-дипольного взаимодействия определяется положением протонов относительно атома углерода  $C_\alpha$ . В приближении точечных диполей анизотропная компонента СТВ равна

$$b = B(3 \cos^2 \alpha - 1),$$

где  $\alpha$  — угол между направлением  $C_\alpha-H_i$  и магнитным полем. Для собственных протонов радикала анизотропная компонента  $b$  достигает максимума при расположении образца вдоль поля. При поперечном расположении она меняется по величине и знаку, а спектр превращается в полосу с границами, зависящими от геометрии радикала. Для ближайших протонов соседних макромолекул, лежащих в плоскостях, перпендикулярных оси ориентации полимера, характер изменения спектра должен быть иным. При  $\mathcal{L} \parallel \mathcal{H}$  спектр ДЭЯР определяется отрицательными компонентами анизотропного СТВ, а при  $\mathcal{L} \perp \mathcal{H}$  — как положительными, так и отрицательными.

С учетом этих соображений в спектрах ДЭЯР были выделены полосы поглощения, принадлежащие протонам  $\gamma$ - и  $\delta$ -метиленовых групп радикала  $(-\dot{C}H(\alpha) - CH_2(\beta) - CH_2(\gamma) - CH_2(\delta) - CH_2(\epsilon) -)$ . Для  $\gamma$ -протонов величины расщеплений с указанием знаков оказались равными  $(+)$ 2.8 МГц при  $\mathcal{L} \parallel \mathcal{H}$  и от  $(-)$ 4.85 до  $(-)$ 3.80 МГц при  $\mathcal{L} \perp \mathcal{H}$ . Для изотропной компоненты СТВ получено значение  $\alpha_\gamma = -1.93$  МГц, для

Анизотропия СТВ 2p-электрона с удаленными протонами

$H_i$	$R, \text{Å}$	$\theta, \text{grad}$	$B_{xx}$	$B_{yy}$	$B_{zz}$	$B_{zz}$
			МГц			
$H_\gamma$	2.74	19	7.03	-3.74	-3.29	0.61
$H_\delta$	4.18	12	2.07	-1.06	-1.00	0.05
$H_\epsilon$	5.2	10	1.09	-0.56	-0.54	0.01

$$b_{\parallel} = +4.8, \quad b_{\perp}(1) = -3.2, \quad b_{\perp}(2) = -1.6 \text{ МГц.}$$

Отсюда следует, что константа анизотропного СТВ  $\gamma$ -протона равна  $B_{\gamma} = 3.2$  МГц. Значению  $b_{\parallel}$  отвечает угол  $\alpha_{\gamma} = 24^{\circ}$ , характеризующий положение направления  $C_{\alpha}-H_{\gamma}$  относительно оси ориентации макрорадикалов в полимере.

Расщепления в спектрах ДЭЯР  $\delta$ -протонов определяются анизотропными компонентами СТВ и равны

$$b_{\parallel} = +1.2, \quad b_{\perp}(1) = -0.9, \quad b_{\perp}(2) = -0.4 \text{ МГц.}$$

Отсюда  $B_{\delta} = 0.9$  МГц, а  $\alpha_{\delta} = 27^{\circ}$ .

Неспаренный электрон в макрорадикале находится на молекулярной  $\pi$ -орбитали, основную часть которой составляет  $2p$ -орбиталь атома углерода  $C_{\alpha}$ . Теоретические расчеты анизотропного СТВ между протоном и неспаренным  $2p$ -электроном выполнены в [3,4] для  $H_{\alpha}$ - и  $H_{\beta}$ -протонов. Уравнения, полученные в [4], справедливы при любом произвольном расположении протона относительно  $2p$ -орбитали неспаренного электрона. Нами были рассчитаны главные значения тензоров анизотропного СТВ для удаленных протонов, находящихся на разных расстояниях  $R$  для атома  $C_{\alpha}$ . Предполагалось, что макрорадикал сохраняет конформацию плоского трансзигзага со следующими значениями длин связей и валентных углов:  $r_{C_{\alpha}-C_{\beta}} = 1.50 \text{ \AA}$ ,  $r_{C-C} = 1.535 \text{ \AA}$ ,  $r_{C-H} = 1.10 \text{ \AA}$ ,  $\angle CCC = 112^{\circ}$ ,  $\angle HCH = 106^{\circ}$ . Результаты вычислений приведены в таблице. Компоненты тензоров  $B_{xx}$ ,  $B_{yy}$ ,  $B_{zz}$ ,  $B_{zx}$  даны в системе координат  $XYZ$ , где ось  $X$  проходит от атома  $C_{\alpha}$  через данный протон  $H_i$  под углом  $\theta_i$  между этой осью и перпендикуляром к  $2p$ -оси неспаренного электрона в плоскости  $XZ$ . Расчетные значения компонент тензоров вполне удовлетворяют опытным данным, определяемым с погрешностью 0.1 МГц. Следует также принять во внимание, что плотность неспаренного электрона на атоме углерода  $C_{\alpha}$  уменьшена и равна 0.85.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 93-03-5236.

### Список литературы

- [1] Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // ПТЭ. 1988. № 6. С. 112.
- [2] Ingold K.V., Nonhebel D.C., Walton J.C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 90. N 13. P.2859.
- [3] McConnel H.M., Strathdee J. // Mol. Phys. 1959. V. 2. N 1. P. 129.
- [4] Derbyshire W. // Mol. Phys. 1962. V. 5. N 3. P. 225.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
17 декабря 1993 г.