

- [1] *Lea M. J., Dobbs E. R. Cryogenics*, 1973, vol. 13, N 2, p. 114—115.
- [2] *Adler D., Flora L. P., Schturia S. D. Sol. St. Commun.*, 1973, vol. 12, N 1, p. 9—12
- [3] *Watarajan V., Lamb J. D., Woollam J. A. J. Vac. Sci. Technol. A*, 1985, vol. 3, N 3, Pt 1, p. 681—685.
- [4] *Azzeer A. M., Silber L. M., Spain I. L., Patton C. E., Gobdberg H. A. J. Appl. Phys.*, 1985, vol. 57, N 7, p. 2529—2531.
- [5] *Crossman R. A. Polym. Eng. Sci.*, 1985, vol. 25, N 8, p. 507—513.
- [6] *Clarke R., Uner C. Adv. Phys.*, 1984, vol. 33, N 5, p. 469—566.
- [7] *Абдурахманов У., Забродский А. Г., Магзунов М. А., Умиров А. В. ФТТ*, 1986, т. 28, № 12, с. 3680—3686.
- [8] *Matsumura K., Takahashi A., Tsukamoto J. Synth. Met.*, 1985, vol. 11, N 1, p. 9—20.
- [9] *Sheng P. Phys. Rev. B*, 1980, vol. B-21, N 6, p. 2180—2195.
- [10] *Молчанова О. С. Натрпневоборосиликатные и пористые стекла. М.: Оборонгиз*, 1961. 159 с.
- [11] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука*, 1979. 416 с.
- [12] *Abeles B., Sheng P., Couffys M. D., Arie Y. Adv. Phys.*, 1975, vol. 24, N 3, p. 407—461.
- [13] *Забродский А. Г., Зиновьева К. Н. ЖЭТФ*, 1984, т. 96, № 2, с. 727—742.
- [14] *Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: ГИФМП*, 1962. 247 с.
- [15] *Schumacher R., Thomas P. Sol. St. Commun.*, 1987, vol. 62, N 1, p. 15—18.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.

УДК 537.635 : 541.515

Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988

Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988

СПЕКТРЫ ДЭЯР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

Н. Г. Квачадзе, Э. Е. Томашевский

Метод ДЭЯР дает детальную информацию о сверхтонких взаимодействиях (СТВ) в парамагнитных соединениях. Хотя этот метод успешно применялся для изучения свободных радикалов в монокристаллах органических соединений, исследования полимерных радикалов практически не проводились [1]. В настоящей работе ставилась задача выяснения перспектив применения ДЭЯР для изучения строения макрорадикалов в полимерах.

С этой целью была разработана методика регистрации ДЭЯР на базе ЭПР спектрометра (Вариан V-4503), работающего на частоте 35 ГГц в режиме малой модуляции магнитного поля с частотой 100 кГц. Для создания радиочастотного (РЧ) магнитного поля внутрь объемного резонатора помещалась одновитковая катушка [2], через которую протекал РЧ ток с двойной амплитудой более 1 А. Напряженность РЧ магнитного поля модулировалась на частоте 200 Гц. При регистрации двойного резонанса усилительный тракт ЭПР спектрометра был включен по схеме, обычно применяемой для записи второй производной линии поглощения по магнитному полю. Спектры ДЭЯР регистрировали в первообразной форме путем медленного сканирования по радиочастоте в диапазоне 45—120 МГц при фиксированной настройке на максимум производной одной из компонент спектра ЭПР по магнитному полю и насыщающем уровне СВЧ мощности, поступающей в объемный резонатор.

Радикалы создавали рентгеновским облучением образцов диаметром 1—2 мм, дозы облучения не превышали 50 кДж/кг. Результаты измерений

показали, что спектры ДЭЯР облученных полимеров уверенно регистрируются при умеренно низких температурах с отношением сигнала к шуму около 10. Относительная величина сигнала ДЭЯР в наших условиях не превышала 0.5 % от величины сигнала ЭПР. Разрешение линий было лучше, если после низкотемпературного облучения образцы прогревались при комнатной температуре.

На рис. 1 и 2 показаны спектры ДЭЯР свободных радикалов



созданных облучением в неориентированных полимерах: полиэтилене (ПЭ), поликапроамиде (ПКА), полипропилене (ПП) и полиметилметакри-

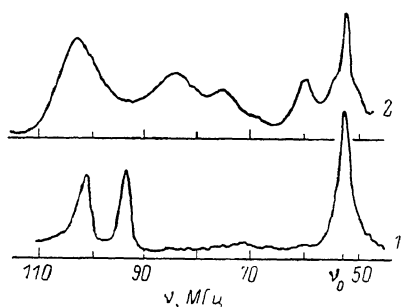


Рис. 1. Спектры ДЭЯР свободных радикалов в облученном ПЭ (1) и ПКА (2).

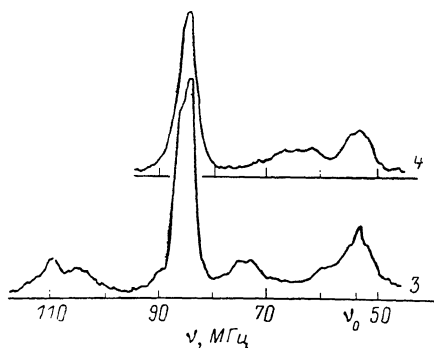


Рис. 2. Спектры ДЭЯР свободных радикалов в облученном ПП (3) и ПММА (4).

лате (ПММА). Спектры записаны при температуре 140 К в области частот, в основном лежащих выше частоты свободного ЯМР протонов ($\nu_0 \approx 53.2$ МГц). Частоты двойного резонанса ν_d определяются величиной a константы СТВ неспаренного электрона с данным протоном: $\nu_d = \nu_0 \pm |a|/2$. В спектрах видны линии, принадлежащие протонам, находящимся в различных положениях по отношению к неспаренному электрону в радикалах, а также наблюдается поглощение в области ν_0 (матричный ДЭЯР).

Спектры ДЭЯР дают новые данные о СТВ с β -протонами, характеризующие пространственное строение радикалов. В облученном ПЭ двойной резонанс от четырех β -протонов радикала (1) наблюдается на двух частотах 101 и 94 МГц. Магнитная неэквивалентность β -протонов означает, что срединный радикал в ПЭ не сохраняет плоское строение исходной макромолекулы. Обработка полученных данных, согласно теории изотропного СТВ, с β -протонами [3, 4] показывает, что углы внутреннего вращения по $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связям в радикале (1) изменены на 4° относительно плоской трансконфигурации.

В случае ПКА линии поглощения от β -протонов метиленовой группы наблюдаются на частотах 103.8 и 85.5 МГц. Срединный радикал (2) в ПКА также оказывается неплоским, а изменение угла внутреннего вращения по $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ -связи достигает 11° .

В спектре облученного ПП наиболее интенсивная линия на частоте 83.5 МГц принадлежит протонам вращающейся метильной группы. Кроме нее имеется ряд линий на частотах 110, 105, 73, 59 МГц, а также две ли-

нии на склоне полосы поглощения, принадлежащей метильной группе. Анализ спектра показывает, что все β -протоны метиленовых групп в радикале (3) являются магнитно неэквивалентными. Кроме того, можно полагать, что радикал (3) в ПП стабилизируется в двух конформациях. При этом обе конформации радикала отличаются от конформации исходной макромолекулы, образующей спираль типа Z_1 , а изменение углов внутреннего вращения достигает $12 \div 25^\circ$.

В спектре концевой радикала (4) в облученном ПММА наблюдалась интенсивная линия, принадлежащая протонам метильной группы. Более слабое поглощение в области $60 \div 70$ МГц в соответствии с данными по ЭПР спектроскопии [4] следует отнести к β -протонам метиленовой группы радикала.

Линии ДЭЯР от β -протонов в облученных полимерах оказались значительно более широкими ($1.5 \div 5$ МГц), чем в монокристаллах органических соединений (0.1 МГц [1]), что обусловлено проявлением анизотропии СТВ, а также вариацией углов внутреннего вращения в радикалах.

Поглощение от α -протона в радикале (1) надежно зарегистрировать не удалось. В спектре ДЭЯР радикала (2) поглощение от α -протона обнаруживается в области частот с максимумом на 74 МГц. В этом спектре имеется также линия в районе 62 МГц, которую предположительно можно отнести к протону атома водорода, связанного с атомом азота.

Поглощение, наблюдаемое в области свободного ЯМР, имеет подструктуру, которая отчетливо проявляется при исследовании ориентированных образцов. Существенный вклад в это поглощение наряду с протонами соседних молекул могут вносить удаленные протоны свободных радикалов, находящиеся в γ - или δ -положениях к неспаренному электрону.

Л и т е р а т у р а

- [1] Multiple Electron Resonance Spectroscopy. Ed. by M. M. Dorio, J. H. Freed. N. Y.—London: Plenum Press, 1979. 572 p.
[2] Cook R. I. J. Sci. Instr., 1966, vol. 43, p. 548—553.
[3] Heller H., Mc. Connel H. M. J. Chem. Phys., 1960, vol. 32, N 5, p. 1535—1539.
[4] Пшежецкий С. Я. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 480 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.

УДК 535.33 : 548.0

Физика твердого тела, том 30, в. 6, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 6, 1988

РАДИАЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛЕ $LiLuF_4$

М. В. Никанович, А. П. Шкадаревич, Ю. С. Типенко,
С. В. Никитин, Н. И. Силкин, Д. С. Умрейко

Радиационные дефекты в кристаллах двойных фторидов со структурой шеелита, создаваемые различными видами излучений, исследовались в ряде работ [1-3]. Однако достоверная идентификация образующихся центров окраски (ЦО) до сих пор отсутствует.

В настоящей работе впервые сообщается о радиационных ЦО в кристалле $LiLuF_4$ и приводятся их спектрально-люминесцентные и кинетические характеристики. Эти результаты представляют самостоятельный интерес для оценки свойств кристаллической матрицы, а также должны,