

С 344.2
К-36



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

А.В. Кессених, В.И. Лушиков, А.А. Маненков, Ю.В. Таран

P-1518

**ОРИЕНТАЦИЯ ПРОТОНОВ
И МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНАХ**

Дубна 1984

Лубна 1964



ОРИЕНТАЦИЯ ПРОТОНОВ
И МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ОБЛИЧЕННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНАХ

2292/2 4p.

P-1518

А.В. Кесених, В.И. Лушников, А.А. Машков, Ю.Б. Таран

Ориентация протонов и магнитная релаксация в облученных полиэтиленах.

Исследована динамическая поляризация протонов и магнитная релаксация протонов и неспаренных электронов в полиэтиленах, облученных в ядерном реакторе. Измерения проведены при температурах $1,6^{\circ}\text{K}$, $4,2^{\circ}\text{K}$ и 77°K . Динамический коэффициент усиления поляризации протонов не зависит от температуры образца и изменяется от 20 до 34 от образца к образцу. Расстояние между точками максимальных значений отрицательного и положительного коэффициентов усиления (в функции магнитного поля) растет с понижением температуры, что объясняется влиянием электронной спин-спиновой кросс-релаксации. Показано, что динамическая поляризация в исследованных образцах вызывается насыщением электронного парамагнитного резонанса долгоживущих радикалов полиенового типа. Результаты обсуждаются и сравниваются с феноменологической теорией динамической поляризации и ядерной магнитной релаксации.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.

Дубна. 1964.

Kessenikh A.V., Luschykov V.I., Manenkov A.A., Taran Yu.V.

Proton Orientation and Magnetic Relaxation in Irradiated Polyethelene.

The dynamical proton polarization and the magnetic relaxation of protons and unpaired electrons in polyethelene irradiated in the nuclear reactor have been investigated. The measurements were made at the temperatures $1,6^{\circ}\text{K}$, $4,2^{\circ}\text{K}$ and 77°K . The dynamical enhancement factor of the proton polarization does not depend on the sample temperature and varies from 20 to 34 for different samples. The distance between the maximum values for the negative and positive enhancement factor (as a function of the magnetic field) is becoming longer with the decrease in temperature what is accounted for the effect of electron spin-spin cross relaxation. It is shown that the dynamical polarization in the samples under investigation is due to the saturation of the electron paramagnetic resonance of the long-lived radicals of the $\text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH} = \text{CH})_n - \text{CH}_2$ type. The results are discussed and compared with the phenomenological theory of the dynamical polarization and nuclear magnetic relaxation.

Preprint Joint Institute for Nuclear Research.

Dubna. 1964.

В в е д е н и е

В связи с успешным развитием экспериментальной техники получения ориентированных ядерных мишеней (ОЯМ) методом динамической поляризации ядер (ДПЯ) значительный интерес представляют поиски разнообразных систем, пригодных для ОЯМ. В настоящей работе подводятся некоторые итоги исследований ДПЯ в облученных полиэтиленах (ПЭ), начатых в ^{1/}, ^{2/}.

Результаты эксперимента сопоставляются с феноменологической теорией ДПЯ и ядерной магнитной релаксации.

На установке ^{1/} измерено относительное возрастание ядерной поляризации (коэффициент ДПЯ η) при насыщении электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в нескольких образцах ПЭ высокой плотности, облученных в канале ядерного реактора. Коэффициент ДПЯ измерен при 77°К, 4,2°К и 1,6°К по относительному возрастанию сигнала ядерного магнитного резонанса (ЯМР) протонов. Частота генератора СВЧ, насыщающего ЭПР, $\nu = 9400$ Мгц оставалась в наших экспериментах постоянной, а магнитное поле H и частота ЯМР соответственно менялись, что позволило насыщать преимущественно один из переходов с одновременным изменением ориентации электронного и ядерного спинов. При некотором значении $H = H_+$ коэффициент ДПЯ η достигал максимального положительного значения η_+ , а при $H = H_-$ наблюдалась максимальная отрицательная ДПЯ, характеризуемая значением η_- .

Нами измерены также времена ядерной и электронной спиришеточной релаксации ($T_{Я}$ и $T_{Э}$), изучены природа и концентрация парамагнитных центров (ПЦ) в исследованных образцах ПЭ, сняты спектры ЯМР облученных и необлученных ПЭ при комнатной температуре.

1. Общая характеристика изученных образцов ПЭ

Изучались образцы из ПЭ низкого давления, не подвергавшиеся специальной очистке от примесей. Средние молекулярные веса ПЭ до облучения, определенные по вязкости растворов, экстраполированной к бесконечному разведению, лежали в пределах $M = 10^5 - 2,3 \cdot 10^6$. Исследован также один образец ПЭ высокого давления с $M = 1,3 \cdot 10^5$. Степень кристалличности необлученных ПЭ, определенная нами методом ЯМР (по соотношению интегральных интенсивностей широкой и узкой линий ЯМР при комнатной температуре, которые можно, следуя ^{2/}, отнести к протонам затормо-

женной кристаллической и аморфной фазы ПЭ, соответственно), достигала 90%. В образце высокого давления кристалличность не превышала 65%.

Образцы облучались в канале ядерного реактора при 60–70°C в течение 20 часов. Интегральная доза облучения составляла около $7 \cdot 10^{17}$ нейтр. см⁻².

Известно, что при действии на ПЭ нейтронов и ионизирующих излучений происходит в основном отщепление атомов H от молекулы $(CH_2)_n$, в меньшей степени идет процесс деструкции (разрыв связей C–C). За счет освободившихся связей атомов C в полимере образуются сшивки между молекулами, двойные связи, или же неспаренный электрон локализуется в некоторой части макромолекулы, образуя F-центр (свободный радикал). По данным рентгеноструктурного анализа, кристалличность ПЭ при облучении падает. Применение метода ЯМР для определения кристалличности облученных полимеров оказывается невозможным, поскольку начинает проявляться локальная заторможенность внутренних движений в полимере, обусловленная сшивками между молекулами, что вызывает увеличение вклада широкой линии, не зависящее от дальнего порядка (кристалличности)^{/3/}. Спектры ЯМР облученных и необлученных образцов ПЭ приводятся на рис. 1.

Установлено (см. например^{/4/}), что делокализация неспаренного электрона увеличивает стабильность свободного радикала в облученных полимерах. Так, время жизни алкильных радикалов $-(CH_2-CH-CH_2)^\cdot$ при 300°K исчисляется часами, алкильных радикалов $-(CH_2-CH-CH=CH-CH_2)^\cdot$ – сутками, а полиеновых радикалов $-(CH_2-CH-(CH=CH)_n-CH_2)^\cdot$ – месяцами. Увеличение дозы и времени облучения, а также повышение температуры, при которой ведется облучение, способствуют увеличению выхода наиболее стабильных полиеновых радикалов. Благодаря наличию большого числа неразрешенных компонент сверхтонкой структуры в спектре ЭПР, линия ЭПР полиеновых радикалов имеет вид синглета с функцией формы линии, близкой к гауссовой кривой, и с шириной между точками с максимальной крутизной $\Delta'_g = 23$ э. Наши измерения спектров ЭПР и времени жизни свободных радикалов показали, что в изученных образцах образуются радикалы полиенового типа. Спектры ЭПР представляют во всех образцах синглет с g-фактором $g = 2,00$, $\Delta'_g = 23-25$ э, число ПЦ в образцах при хранении на воздухе в течение 60 суток уменьшалось примерно вдвое (при комнатной температуре). После выдержки образца в течение 90 мин при 100°C число ПЦ не изменилось.

Наблюдавшееся после выдержки образца при 300°K (на воздухе) в течение 2–3 суток падение коэффициента ДПЯ следует приписать влиянию диффундирующего в ПЭ кислорода, в связи с чем оказалось полезным хранить образцы в жидком азоте. Концентрация ПЦ в образцах определялась по сравнению интегральных интенсивностей сигналов ЭПР от образца и эталона с известным числом спинов. Значения концентрации ПЦ в исследованных образцах лежали в пределах $N = 3-8,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³.

Спектр ЭПР облученных ПЭ приводится на рис. 2.

2. Измерения ДПЯ в облученных ПЭ

Измерения на ряде образцов, проведенные нами, показали, что в согласии с [1,2], коэффициент ДПЯ в ПЭ не зависит от температуры в области $1,6^{\circ}-77^{\circ}\text{K}$. Значения η для всех исследованных образцов лежали в пределах от 20 до 34.

На четырех образцах ПЭ, измеренных первоначально и принадлежащих к одной технологической серии, была обнаружена линейная зависимость коэффициента ДПЯ от среднего молекулярного веса ПЭ до облучения. Однако измерения на различных образцах, проведенные вслед за этим, показали, что непосредственная корреляция между коэффициентом ДПЯ η и исходным значением M отсутствует. Не обнаруживается также зависимость η от концентрации ПЦ в диапазоне $3-8,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Мы считаем, что разброс значений η от среднего значения (для измеренных нами образцов среднее относительное отклонение η от своего среднего значения достигало 20%) определяется факторами технологического порядка и в особенности наличием примесей. Наибольшее значение η было получено на наиболее чистых образцах. Изменение же концентрации ПЦ, в частности при возрастании интенсивности облучения, сопровождается также более сильными нарушениями структуры полимера, что должно в какой-то мере маскировать влияние концентрации ПЦ на коэффициент ДПЯ. Один из исходных образцов облучался дважды, и, хотя концентрация ПЦ различалась при этом в полтора раза, измерения η дали одинаковый результат.

Результаты измерений ДПЯ и релаксации сведены в таблицу 1.

3. Зависимость коэффициента ДПЯ от магнитного поля

На исследованных нами образцах ПЭ обнаружена температурная зависимость расстояния между максимумами положительной и отрицательной ДПЯ $\Delta_{\Pi} = H_{+} - H_{-}$. С понижением температуры расстояние между максимумами возрастает. Расстояние между максимумами зависело также от интенсивности облучения. При 77°K имело место, в согласии с [5], $\Delta_{\Pi} = \Delta'_{\Pi}$. При $4,2^{\circ}\text{K}$ $\Delta_{\Pi} \approx 50$ э и 67 э (соответственно для образцов, подвергающихся более сильному и более слабому облучению), при $1,6^{\circ}\text{K}$ $\Delta_{\Pi} \approx 65$ э и 90 э. От образца к образцу при облучении в одинаковых условиях расстояние между максимумами практически не менялось. Нами установлено, что величина Δ_{Π} не меняется в широких пределах изменения мощности СВЧ, лишь при мощности порядка $0,004$ мвт (максимальная мощность генератора 20 мвт) отмечено некоторое уменьшение расстояния между максимумами. Коэффициент ДПЯ при соответствующем изменении мощности снижался в 6 раз.

На рис. 3 показана зависимость коэффициента ДПЯ (при фиксированном значении частоты ЭПР) от магнитного поля.

4. Зависимость коэффициента ДПЯ от мощности СВЧ

Измерения коэффициента ДПЯ η в зависимости от мощности СВЧ W_r показали, что (см. рис. 4) при $4,2^\circ\text{K}$ для различных образцов:

$$\eta = 1 + A \frac{W_r / a}{1 + W_r / a},$$

где $A = |\eta_{\text{max}} - 1|$, a - мощность, соответствующая значению $\eta = \frac{|\eta_{\text{max}} - 1|}{2}$. В наших измерениях при добротности резонатора $Q \approx 2000$, оказалось $a \approx 0,0155$ мвт, что соответствует амплитуде высокочастотного поля усредненной по образцу $H \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ э.

5. Измерения ядерной релаксации при $4,2$ и $1,8^\circ\text{K}$

Измерения ядерной релаксации осуществлялись обычно путем записи сигнала ЯМР после выключения СВЧ - мощности, насыщающей ЭПР. Нами были проведены также измерения релаксации по записи сигнала ЯМР после снятия насыщения ЯМР. Релаксационные измерения, проведенные обоими способами, дают идентичные результаты. Некоторые типичные релаксационные зависимости сигнала ЯМР приведены на рис.5.

Измерялось также τ - время нарастания ДПЯ после включения мощности СВЧ, достаточной для полного насыщения ЭПР. При $T = 4,2^\circ\text{K}$ $\frac{\tau_{\text{я}}}{T_{\text{я}}} \approx 1$, а при $1,8^\circ\text{K}$ $\frac{\tau_{\text{я}}}{T_{\text{я}}} \approx 0,5$ для всех изученных образцов.

У ряда образцов наблюдалась релаксационная зависимость, которая описывается суммой двух экспонент с характеристическими временами $T'_{\text{я}}$ и $T''_{\text{я}}$ и относительными весами a' и a'' . Один из образцов облучался дважды в различных условиях, и оба раза обнаружил двухэкспонентную релаксацию. Величины $\frac{T'_{\text{я}}}{T''_{\text{я}}}$ и $\frac{a'}{a''}$ не зависели от температуры. Нам не удалось связать наличие двух экспонент в ядерной релаксации со степенью кристалличности исходных образцов ПЭ, скорее всего здесь также играют роль какие-либо структурные особенности образцов, влияющие на неравномерность распределения ПЦ. Анализ зависимости между обратной величиной времени релаксации и концентрацией ПЦ N , показал, что эта зависимость приближенно описывается формулой $T_{\text{я}}^{-1} \approx \text{const } N^a$, где $a = 1-2$.

Время релаксации $T_{\text{я}}$ ($T'_{\text{я}}$ и $T''_{\text{я}}$) приближенно обратно пропорционально температуре. При $4,2^\circ\text{K}$ $T_{\text{я}} \approx 40-100$ сек, при $1,8^\circ\text{K}$ $T_{\text{я}} \approx 90-230$ сек (см. табл. 1). По данным /1/ при 77°K $T_{\text{я}} \approx 2$ сек.

6. Измерения электронной релаксации

Измерения времени электронной спин-решеточной релаксации были осуществлены

методом импульсного насыщения^{/6/}. В электронной релаксации при 4,2°К наблюдается короткая экспонента с длительностью порядка 10⁻⁴ сек и длинная экспонента с характеристическим временем около 1 сек. Относительный вес короткой экспоненты падает с увеличением длительности насыщающего импульса, а ее характеристическое время не зависит от температуры. Это свидетельствует о том, что мы наблюдаем наряду со спин-решеточной релаксацией (длинная экспонента) спин-спиновую кросс-релаксацию внутри ширины неоднородно уширенной линии. Обратная величина времени спин-решеточной релаксации сильно зависит от температуры при переходе от 77° до 4,2°К и приближенно линейно в диапазоне гелиевых температур. При 77°К $T_{1\rho} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ сек. Релаксационные зависимости сигнала ЭПР см. на рис. 6.

7. Обсуждение результатов

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных результатов, мы остановимся на некоторых общих вопросах теории динамической поляризации. Рассмотрим систему n ядерных и N электронных спинов $I = 1/2$, $S = 1/2$ с магнитными моментами μ_n , μ_e и гиромагнитными отношениями γ_n , γ_e . Для наиболее простого случая, когда каждый ядерный спин непосредственно взаимодействует с одним электронным спином, схема энергетических спиновых уровней в магнитном поле H_0 представлена на рис.7.

В состоянии термического равновесия с решеткой значения поляризации ядерных и электронных спинов $p = \frac{n_+ - n_-}{n}$ и $P = \frac{N_+ - N_-}{N}$, где N_+ , n_+ ; N_- , n_- - числа спинов, ориентированных по и против поля, определяются соотношениями $P_0 = th \frac{\gamma_n \hbar H_0}{2kT}$, $p = th \frac{\gamma_e \hbar H_0}{2kT}$ (по Больцману).

Динамическая поляризация (возрастание p до величин порядка P_0) становится в принципе возможной, если путем возбуждения резонансных переходов между какой-либо парой уровней удастся выравнивать заселенность этих уровней, но, кроме того, существует некоторый релаксационный механизм, за счет которого идет дальнейшее перераспределение заселенностей между между одним из насыщаемых и каким-либо третьим уровнем.

В случае эффекта Оверхаузера насыщаются чисто электронные спиновые переходы, а роль перекачивающего релаксационного механизма играют комбинированные переходы. Эффект Оверхаузера (см.^{/7/}) наблюдается, как правило, в области низких полей и высоких температур.

С точки зрения получения ОЯМ эффективным методом оказалась ДПЯ при насыщении "запрещенных" (комбинированных) переходов, как это имеет место в нашем случае. Здесь роль перекачивающего релаксационного механизма играет чисто электронная

релаксация, которая от электронно-ядерных спиновых взаимодействий по большей части зависит слабо. Электронная релаксация может оказаться достаточно быстрой и при довольно низких температурах и высоких полях, что необходимо для получения достаточно высоких абсолютных значений ядерной поляризации.

Эффект Оверхаузера наблюдается в системах, обладающих однородно уширенной линией ЭПР, тогда как ДПЯ при насыщении комбинированных переходов в таких системах практически невозможна^{/8/}, поскольку насыщаются одновременно два перехода, ведущие к поляризации различных знаков.

При магнитном разведении, то есть при уменьшении концентрации парамагнитных центров, и при понижении температуры большинство линий ЭПР становится неоднородно уширенными, и функция формы линии ЭПР соответствует функции распределения спинов по значениям локальных полей. Это делает возможным раздельное насыщение комбинированных переходов, ведущих к поляризации различных знаков, даже для широких линий (ширина линии $\Delta\varepsilon > \frac{\gamma_a}{\gamma_e} H_0$ ^{/8/}). Выбор же систем с достаточно узкой линией ЭПР позволяет получить высокие значения коэффициента динамической поляризации. Теория^{/8/} указывает на два принципиальных затруднения в осуществлении метода ДПЯ при насыщении комбинированных переходов. Дело в том, что с понижением концентрации ПЦ коэффициент ДПЯ уменьшается пропорционально $(1 + \frac{n}{N} \frac{T_{I\alpha}}{T_{I\beta}})^{-1}$, где $T_{I\alpha}$ и $T_{I\beta}$ - времена ядерной и электронной релаксации, n и N - числа ядерных и электронных спинов в образце. С уменьшением концентрации ПЦ этот множитель уменьшается. С возрастанием же концентрации ПЦ спин-спиновые взаимодействия ведут к выравниванию факторов насыщения по всем переходам внутри ширины линии за счет кросс-релаксации^{/9,11/}, что также снижает коэффициент ДПЯ.

Таковы выводы простой феноменологической теории ДПЯ.

При сравнении экспериментальных результатов по ДПЯ и магнитной релаксации в облученных ПЭ с выводами простой феноменологической теории, которые изложены выше, нами обнаружены следующие противоречия: во-первых, расстояние между максимумами положительной и отрицательной ДПЯ оказалось зависящим от температуры, тогда как коэффициент ДПЯ от температуры не зависит. Во-вторых, уже при 77°К простая феноменологическая теория ДПЯ не дает вполне удовлетворительного согласия с экспериментом, поскольку фактор релаксации равен $(1 + \frac{n}{N} \frac{T_{I\alpha}}{T_{I\beta}})^{-1} \approx 0,4$, что с учетом большой ширины линии ЭПР дает возможное значение коэффициента усиления $\eta \approx \frac{H_0}{\Delta\varepsilon} (1 + \frac{n}{N} \frac{T_{I\alpha}}{T_{I\beta}})^{-1} = 7-15$. При 4,2°К аналогичная оценка дает $\eta \approx 1$ по сравнению с наблюдаемой величиной $\eta \approx 20-30$. Последнее противоречие с данными эксперимента, по-видимому, следует сопоставить с расхождением измеренной зависимости $T_{I\alpha}$ от $T_{I\beta}$ с теорией пространственной диффузии ядерного спина^{/10/}.

Если отнести наблюдаемую нами в электронной релаксации длинную экспоненту к спин-решеточной релаксации, а короткую - к спин-спиновой кросс-релаксации (сопоставление с результатами других аналогичных измерений, в частности зависимость веса короткой экспоненты от длительности насыщающего импульса, не оставляет сомнения в правильности этого отнесения), то теория дает $T_{Iя} \approx 10^6$ сек. В ^{/10/} имеется указание на то, что в отдельных случаях характеристическим временем для электронно-ядерных спиновых взаимодействий будет время спин-спиновой электронной кросс-релаксации T_{I2} , которое следует подставить в соответствующую формулу ^{/10/} вместо $T_{Iя}$. В последнем случае получим для времени ядерной релаксации значение более близкое к экспериментальному, однако $T_{Iя}$ не должно зависеть от температуры. Г.Р. Хуцишвили ^{/10/} обратил наше внимание на то, что температурная зависимость при этом может быть обусловлена зависимостью от температуры так называемого "радиуса диффузионного барьера", то есть минимального расстояния ядерного спина от электронного, на котором взаимодействие двух соседних ядерных спинов (ведущее к диффузии ядерной поляризации), превышает взаимодействие ядерного спина с электронным. Хотя количественные оценки в упрощенной сферически симметричной модели спиновой диффузии настолько грубы для облученного ПЭ с его сильно делокализованными ПЦ, что подробное обсуждение модели спиновой диффузии ^{/10/} в нашем случае не имеет смысла, можно сказать, что учет влияния спин-спиновых электронных взаимодействий на релаксацию ядер улучшает согласие теории с экспериментом.

Укажем, что учет спин-спиновых взаимодействий для однородно-уширенных линий ЭПР не улучшает согласия с экспериментом, а, напротив (сравни с результатами ^{/8/}), ведет к снижению η . Однако в случае неоднородно уширенных линий ЭПР положение меняется, поскольку одновременная переориентация электронных спинов с различными резонансными частотами может служить дополнительным источником энергии для переориентации ядерного спина.

Удлинение времени электронной релаксации $T_{Iэ}$ с понижением температуры ведет к тому, что спин-спиновые электронные взаимодействия (кросс-релаксация) в значительной мере выравнивают факторы насыщения ЭПР для спинов с различным значением резонансной частоты. При этом эффективным становится насыщение на крыльях линии ЭПР, то есть возможен рост расстояния между максимумами ДПЯ. Процесс установления равновесных значений электронной поляризации $P(h)$ для спинов с разными значениями резонансной частоты (или резонансного поля h при фиксированной частоте ЭПР ω_0) подчиняется уравнению спектральной спиновой диффузии ^{/11/}:

$$T_{Iэ}^{-1} \frac{dP(h)}{dt} = -a^2 G(h) P''(h) + 2a^2 G'(h) P'(h) - 2a^2 G''(h) P(h) - P(h) + P_0(h),$$

где $G(h)$ - функция формы линии ЭПР с центром при $h = H_0$, $a = \delta h \sqrt{T_{13}/T_{12}}$, δh - некоторый интервал^{1/}, соответствующий однородной ширине ЭПР (ширина спинового пакета). При некотором значении $h = H$ достигается полное насыщение ЭПР $P(H) = 0$. Значение ядерной поляризации, среднее по образцу при этом определяется зависимостью $P(h)$ и выражается приближенно в виде:

$$\langle p \rangle \approx \int_{-\infty}^{\infty} G(h) \left\{ \frac{G(h+\delta) [P(h+\delta) - P(h)]}{2 + \beta [G(h+\delta) + G(h-\delta)]} - \frac{G(h-\delta) [P(h-\delta) - P(h)]}{2 + \beta [G(h+\delta) + G(h-\delta)]} \right\} dh,$$

где $\delta = \frac{\gamma_{\text{я}}}{\gamma_{\text{э}}} H$,

$$\beta \approx \sqrt{\frac{T_{13}}{T_{12}}} C_0,$$

C_0 - вероятность кросс-релаксационного перехода, сопровождающегося одновременной переориентацией двух электронных и одного ядерного спина (то есть электронного спина с резонансным полем h и спина с полем $h + \delta$ совместно с взаимодействующим с ним ядерным спином).

Приведенные выше формулы получены с предположении, что:

1. Учитываются кросс-релаксационные взаимодействия между переходами с близкими резонансными частотами;
2. Считается, что каждый ядерный спин взаимодействует лишь с одним ПЦ;
3. Пренебрегается влиянием насыщения комбинированных спиновых переходов на поляризацию электронов.

Зависимость η от T_{13} , наблюдаемая в экспериментах, качественно соответствует зависимости $\langle p \rangle$ от параметра a , предсказываемой приведенными формулами: расстояние между максимумами η должно расти с ростом a , то есть с ростом T_{13} .

При разумном выборе значений параметра a численный расчет показал согласие с экспериментом по порядку величины η и по зависимости $\eta(H)$ (см. рис. 8).

З а к л ю ч е н и е

В ходе настоящей работы:

1. Исследована динамическая поляризация протонов в облученных полиэтиленах при 77°К, 4,2°К и 1,6°К. Коэффициент динамической поляризации η в исследованных образцах колебался в пределах от 20 до 34. Влияние технологических факторов,

^{1/} Количественная оценка δh затруднительна. Мы предполагаем, что $\delta h \approx \Delta H_{\text{loc э}}$ (в нашем случае $\approx 0,1 \text{ э}$), где $\Delta H_{\text{loc э}}$ - величина изменения локального поля, создаваемого электронным спином, при изменении его ориентации в месте нахождения его ближайшего соседа. При более высоких температурах величина δh может быть обусловлена модуляцией эффективных локальных магнитных полей внутренними движениями в решетке.

времени облучения исходного молекулярного веса образцов в некоторых пределах существенно не сказывается на величине η .

2. Расстояние между максимумами отрицательной и положительной ДПЯ Δ_{II} растет с понижением температуры. Измерены времена спин-решеточной релаксации ядерных и электронных спинов, концентрация парамагнитных центров в облученных полиэтиленах. Установлено, что величина коэффициента ДПЯ и зависимость расстояния между максимумами ДПЯ не могут быть объяснены простой феноменологической теорией ДПЯ. Наблюдаемая зависимость Δ_{II} от температуры объясняется с учетом кросс-релаксации внутри ширины неоднородно-уширенной линии ЭПР.

3. Определена природа парамагнитных центров в полиэтиленах, облученных в ядерном реакторе. Установлено, что в исследованных нами образцах наблюдались радикалы типа полиеновых с сильной делокализацией неспаренного электрона.

Л и т е р а т у р а

1. В.И. Лушиков, А.А.Маненков, Ю.В.Таран. ФТТ, 3, 3503 (1961).
2. А.В.Кессених, В.И. Лушиков, А.А.Маненков, Ю.В.Таран. ФТТ, 5, 443 (1963);
ФТТ, 5, 1640 (1963).
3. W.P.Slichter, R.F.Mandel. J. Phys. Chem, 62, 334 (1958).
4. S.I.Onichi, Y.Ikeda, S.I.Sugimoto, I.Nitta. J. Polymer Sci., 47, 503 (1960).
5. M.Abraham, M.A.McCousland, F.N.Robinson. Phys. Rev. Let., 2, 449 (1959).
6. А.А. Маненков, В.А. Миляев. ЖЭТФ, 41, 100 (1961).
7. А.В.Кессених. Проблемы физической химии, вып. 3, стр. 187, ГХИ (1963).
8. O. S. Leifson, C.D.Jeffries. Phys. Rev., 122, 1781 (1962).
9. N.Bloembergen, N.S.Shapiro, P.S.Pershan, I.O.Artman. Phys. Rev., 114, 445 (1959).
10. Г.Р. Хуцишвили. ЖЭТФ, 42, 1311 (1962);
ЖЭТФ, 43, 2179 (1962).
11. А.В.Кессених, А.А.Маненков. ФТТ, 5, 1143 (1963).

Рукопись поступила в издательский отдел
30 декабря 1963 г.

Т а б л и ц а I
 Результаты измерения ДП и релаксации в полиэтиленах при 4,2°K

Образец	Исходное M	Концентрация ПЦ $n \cdot 10^{-18} \text{ см}^{-3}$	η	τ_I (сек)	Δ (з)	Примечание
ПЭ I/1/	$9,23 \cdot 10^5$	4 ± 1	31 ± 3	$T_{IЯ}^* = 20 \pm 5$ $T_{IЯ}^n = 100 \pm 20$ $\frac{\sigma'}{\sigma} = 0,25$	64 ± 4	Окраска светло-бурая
ПЭ II/1/	$6,35 \cdot 10^5$	4 ± 1	24 ± 3	$T_{IЯ}^* = 20 \pm 5$ $T_{IЯ}^n = 100 \pm 20$ $\frac{\sigma'}{\sigma} = 0,25$	67 ± 4	Окраска светло-бурая
ПЭ III/1/	$4,78 \cdot 10^5$	4 ± 1	21 ± 2	$T_{IЯ}^* = 20 \pm 5$ $T_{IЯ}^n = 100 \pm 20$ $\frac{\sigma'}{\sigma} = 0,25$	64 ± 4	Окраска светло-бурая
ПЭ I /2/	$2,3 \cdot 10^6$	$5,2 \pm 0,5$	28 ± 3	70 ± 10	52 ± 5	Образец полу- прозрачный бурый со свет- лыми включения- ми
ПЭ II/2/	$9,5 \cdot 10^5$	$8,5 \pm 0,8$	34 ± 3	39 ± 5	50 ± 2	Образец бурый полупрозрачн.
ПЭ III/2/	$4,78 \cdot 10^5$	$5,8 \pm 0,5$	20 ± 2	$T_{IЯ}^* = 10 \pm 2$ $T_{IЯ}^n = 40 \pm 5$ $\frac{\sigma'}{\sigma} = 0,5$	49 ± 2	Образец бурый полупрозрачн. со светлыми включениями
ПЭ IV/2/	10^5	$5,9 \pm 0,5$	33 ± 3	80 ± 10	52 ± 2	Образец полу- прозрачный с массивным не- прозрачным включением
ПЭ V/2/	$1,3 \cdot 10^5$	$2,8 \pm 0,3$	24 ± 3			Измерения при 77°K, полиэти- лен высокого давления. Обра- зец прозрачный с включениями пузырьков, дефор- мировка при об- лучении

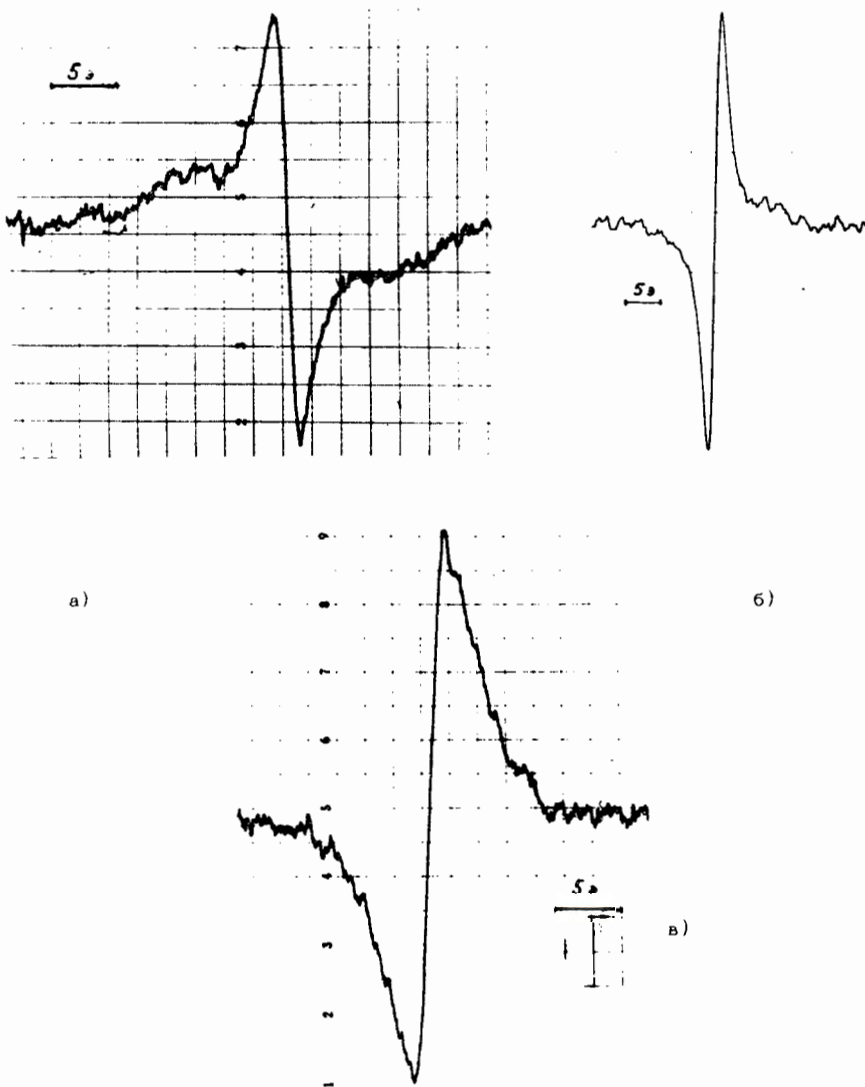


Рис. 1. Производные сигналов поглощения ЯМР протонов в полиэтиленах при 300°K .
 а) высококристаллический полиэтилен низкого давления $M = 9,23 \cdot 10^5$;
 б) полиэтилен высокого давления $M = 1,3 \cdot 10^5$;
 в) облученный в течение 20 часов в ядерном реакторе полиэтилен с исходным $M = 9,23 \cdot 10^5$ (образец ПЭ 1^{1/1}).

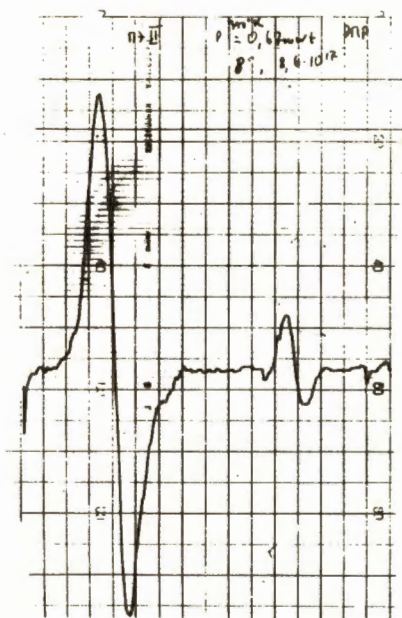


Рис. 2. Производная сигнала поглощения ЭПР при 300°K в ПЭ $12/$, $N = 8,5 \pm 0,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $\Delta'_3 = 23 \pm 2 \text{ э}$.
На той же спектрограмме сигнал ЭПР Cr^{3+} в Al_2O_3 .

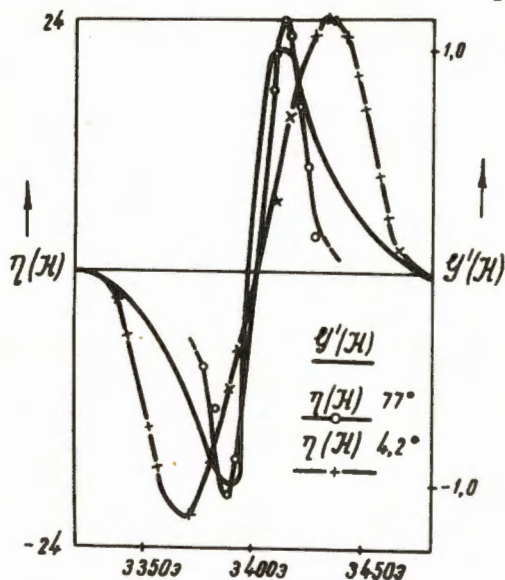


Рис. 3. Зависимость коэффициента динамической поляризации в облученном ПЭ от магнитного поля при 77° и $4,2^{\circ}\text{K}$. Для сравнения приводится форма производной сигнала поглощения ЭПР.

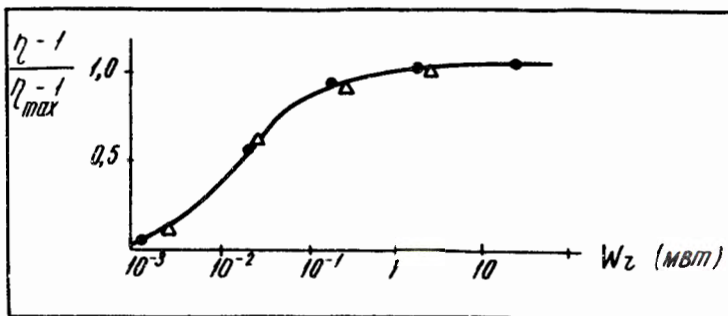


Рис. 4. Зависимость η от мощности генератора СВЧ при $4,2^{\circ}\text{K}$.

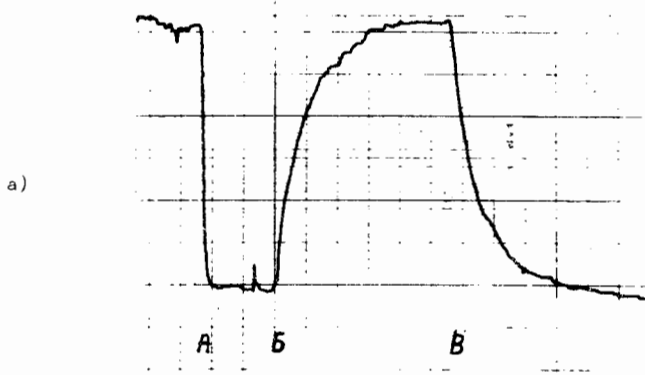


Рис. 5. Релаксационные зависимости сигналов протонного магнитного резонанса в облученных ПЭ при $4,2^{\circ}\text{K}$.

а) При включенной мощности СВЧ А - насыщение ЯМР, Б - насыщение ЯМР снято; В - мощность СВЧ выключена;

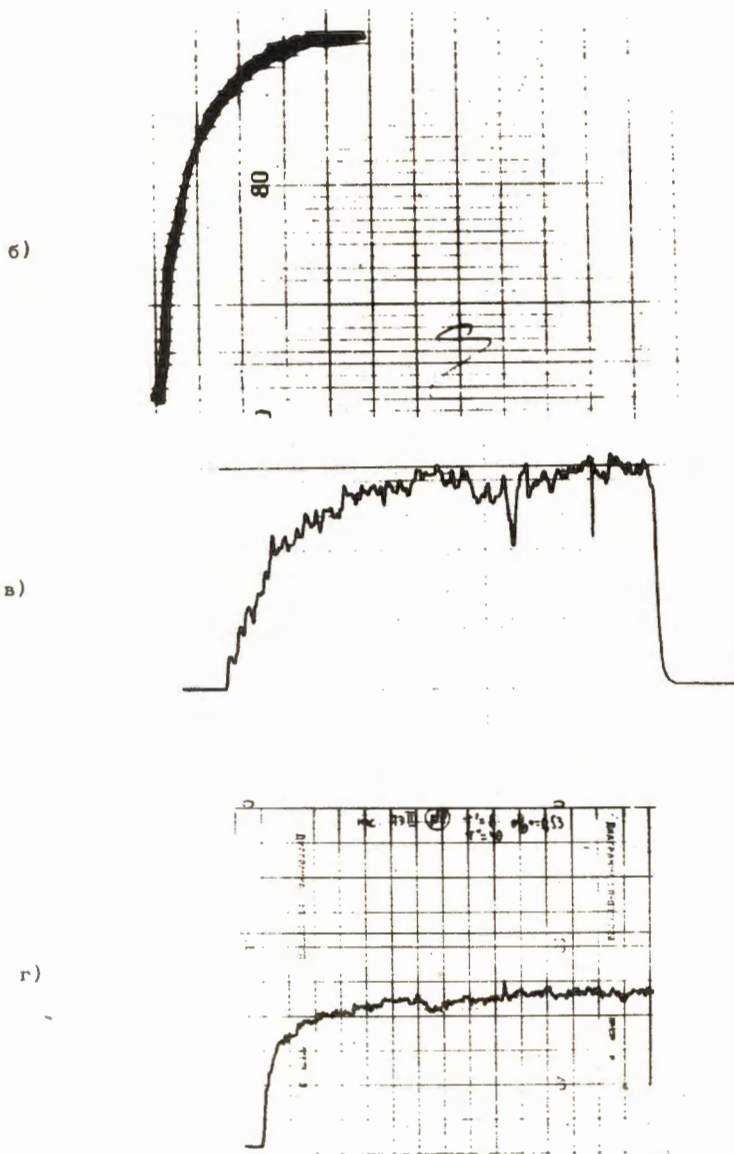
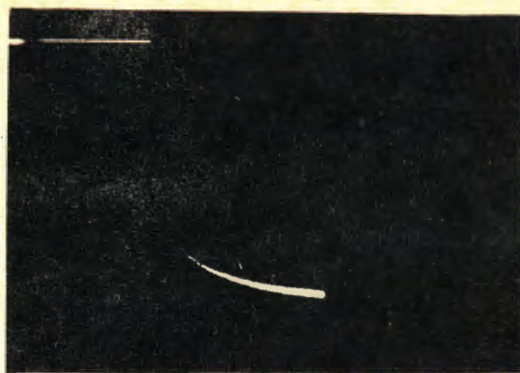
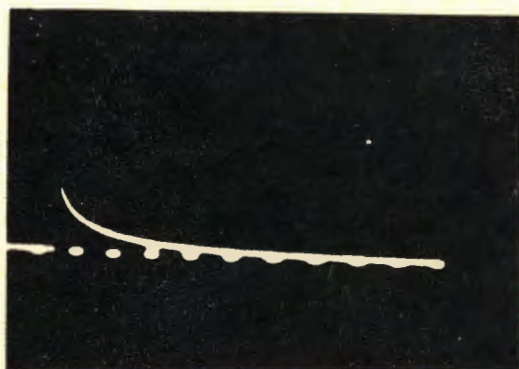


Рис. 5. Релаксационные зависимости сигналов протонного магнитного резонанса в облученных ПЭ при 4,2°К.

- б) Сравнение кривых нарастания и разрушения поляризации, полученных на спектрограмме /а/;
- в) Восстановление поляризации при снятии насыщения ЯМР в отсутствие СВЧ мощности в ПЭ /2/ описывается одной экспонентой;
- г) Восстановление поляризации при снятии насыщения ЯМР в ПЭ /2/ описывается двумя экспонентами.



а)



б)

Рис. 8. Релаксационная зависимость сигналов ЭПР в ПЭ /2/.

- а) При $4,2^{\circ}\text{K}$ насыщение прямоугольными импульсами со скважностью $1/2$ и частотой следования $0,1$ гц.
- б) При 77°K длительность насыщающего импульса 50 мксек, метки времени 2 мсек.

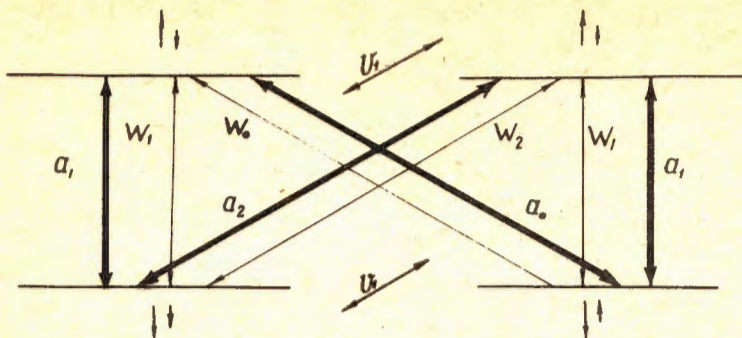


Рис. 7. Схема энергетических уровней изолированной пары (электронный и ядерный спин, взаимодействующие между собой $S=I=1/2$).

Средние вероятности релаксационных переходов с соответствующим изменением магнитного квантового числа m :

$$\Delta m_I = +1 \quad -V_1; \quad \Delta m_0 = +1 \quad -w_1; \\ \Delta(m_2 + m_1) = 0 \quad -w_0; \quad \Delta(m_0 + m_1) = +2 \quad -w_2$$

Средние вероятности переходов, индуцированных внешним радиочастотным полем a_1, a_0, a_2 .

Стрелки соответствуют знакам, указывающим на ориентацию спинов \hat{S} и \hat{I} в магнитном поле.

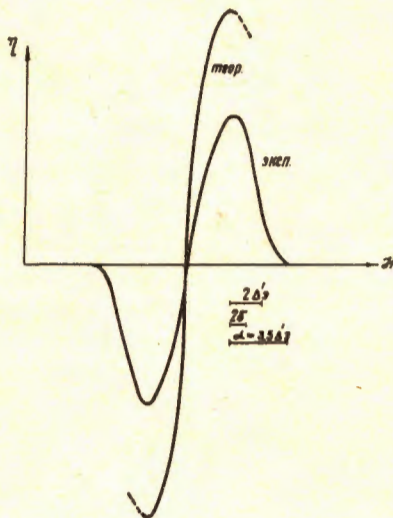


Рис. 8. Сравнение теоретической зависимости коэффициента динамической поляризации $\eta(H)$, при значении параметра диффузии $2a = 3,5 \Delta'_0$ (функция формы линии $G(h)$ в расчете взята из эксперимента) с экспериментом при $4,2^\circ \text{K}$. Выбранное значение a примерно соответствует $\delta h \approx 3 \cdot 10^{-1} \text{e}$, $T_1 = 1 \text{ сек}$, $T_{12} \approx 10^{-2} \text{ сек}$ (для одного спинового пакета), т.е. условиям эксперимента.