

А. А. ДУБИНСКИЙ, О. Я. ГРИНБЕРГ, А. А. ТАБАЧНИК, Я. С. ЛЕБЕДЕВ

**ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ВЯЗКИХ МАТРИЦАХ  
ПО СПЕКТРАМ Э. П. Р. ПЕРЕХОДА  $\Delta M_s = 2$**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 XI 1973)

Для исследования динамики молекулярных движений в вязких средах в последнее время находит широкое применение метод спиновых меток <sup>(1)</sup>. Чувствительность метки к молекулярным движениям обусловлена тем, что движения модулируют обменные, электрон-ядерные и спин-орбитальные взаимодействия, вызывая частичное усреднение анизотропных параметров спин-гамильтониана и изменение формы спектров э.п.р. Весьма трудоемкий анализ этих изменений <sup>(2)</sup> значительно усложняется, если физическая картина движений оказывается нетривиальной (анизотропное вращение, структурная неоднородность матрицы).

В настоящей работе проводилось параллельное изучение изменений спектров «запрещенного» ( $\Delta M_s = 2$ ) и разрешенного ( $\Delta M_s = 1$ ) переходов в растворах стабильных моно- и бирадикалов в вазелиновом масле в зависимости от температуры в диапазоне 200–300° К. Слабая анизотропия перехода  $\Delta M_s = 2$  и зависимость его релаксационной ширины от модуляции магнитных электрон-электронных взаимодействий позволили качественно проанализировать достаточно сложную картину молекулярных движений в исследуемых системах. В работе Фрида и др. <sup>(3)</sup> проведен теоретический анализ влияния изотропной вращательной диффузии тринитротолуола на спектры э.п.р.  $\Delta M_s = 1$  и  $\Delta M_s = 2$ . Выполненные в <sup>(3)</sup> расчеты показывают, что интегральная интенсивность запрещенного перехода при его релаксационном уширении не изменяется, по крайней мере, в пределах тех уширений, которые позволяют корректно измерять эту интенсивность, т. е. не превышают протяженности спектра.

В настоящей работе обнаружено, что при разогреве раствора бирадикала в вазелиновом масле от 200 до 300° К происходит падение интегральной интенсивности запрещенного перехода (рис. 1а). В качестве меры интенсивности перехода  $\Delta M_s = 2$  использована его относительная интегральная интенсивность:

$$\alpha = I_{\Delta M_s=2} / I_{\Delta M_s=1}. \quad (1)$$

При этом во всем диапазоне температур регистрации спектры перехода  $\Delta M_s = 2$  не демонстрируют значительных уширений (рис. 1б). Эти результаты не могут быть объяснены в рамках релаксационной теории <sup>(3)</sup>.

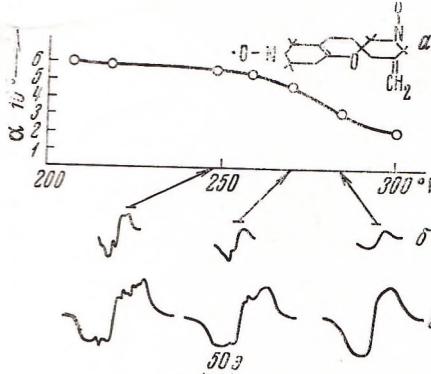


Рис. 1. Зависимость  $\alpha$  от температуры раствора бирадикала ( $c = 1,2 \cdot 10^{-3}$  сп/см<sup>3</sup>) в вазелиновом масле (а) и спектры сигнала э.п.р. «запрещенных» (б) и разрешенных переходов (с)

В растворе помимо двухспиновых центров, образованных парамагнитными фрагментами внутри бирадикалов, могут существовать radicalные пары, образованные фрагментами соседних бирадикалов, либо связанных в комплексе, либо случайно оказавшихся рядом. Если основной вклад в запрещенный переход дают комплексы, то падение  $\alpha$  отражает снижение константы комплексообразования при повышении температуры.

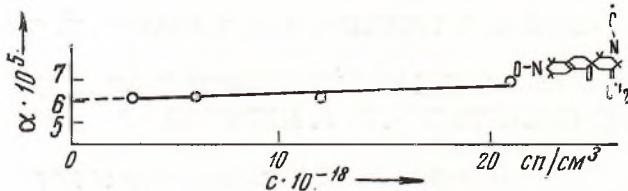


Рис. 2. Зависимость  $\alpha$  от концентрации растворенных в толуоле бирадикалов

Число междубирадикальных пар пропорционально квадрату концентрации бирадикалов, что обусловливает линейную зависимость  $\alpha$  от  $c$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta c, \quad (2)$$

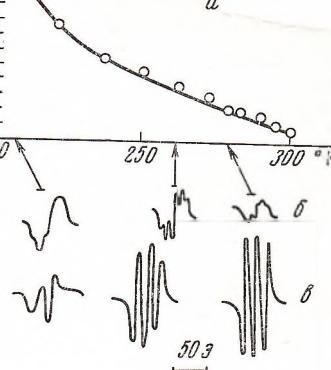
где  $\beta$  — коэффициент, зависящий от расстояния минимального сближения парамагнитных фрагментов соседних бирадикалов;  $\alpha_0$  — вклад в запрещенный переход от внутрибирадикальных пар.

На рис. 2 представлена зависимость (2), полученная для замороженного раствора изученного бирадикала в толуоле в широком диапазоне концентраций. Поскольку при разогреве  $\alpha$  (рис. 1) становится меньше  $\alpha_0$  (рис. 2), падение интенсивности перехода  $\Delta M_s = 2$  не может быть объяснено распадом комплексов.

Уменьшение  $\alpha$  при отсутствии значительного уширения запрещенного перехода можно объяснить, если предположить, что образец структурно неоднороден. Тогда часть парамагнитных центров (п.ц.) находится в менее вязких микрообластях (фаза  $A$ ), где интенсивное тепловое движение приводит к тому, что спектр перехода  $\Delta M_s = 2$  сильно уширяется и не регистрируется. Остальные п.ц. находятся в более вязких микрообластях (фаза  $B$ ), интенсивность теплового движения в которых недостаточна для уширения линии запрещенного перехода. Таким образом, регистрируемый сигнал  $\Delta M_s = 2$  обусловлен п.ц. второго типа, а падение  $\alpha$  характеризует относительное уменьшение общего объема  $V_B$  вязкой микрофазы:

$$\alpha(T)/\alpha(77^\circ \text{ K}) = V_B/(V_A + V_B). \quad (3)$$

Рис. 3. Зависимость  $\alpha$  от температуры раствора монорадикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-оксила ( $c = 5 \cdot 10^{19}$  спин/ $\text{cm}^3$ )) в вазелиновом масле (а) и спектры сигналов э.п.р. «запрещенных» (б) и разрешенных переходов (в)



Единственной характеристикой, позволяющей отнести микрообласть к фазе  $A$  или  $B$ , является время корреляции движений, усредняющих межэлектронное диполь-дипольное взаимодействие (временная граница двух фаз  $\tau_B \approx 10^{-9}$  сек., что соответствует релаксационному уширению, равному протяженности спектра  $\sim 30$  э).

Представляет интерес сужение спектра перехода  $\Delta M_s=2$  для раствора монорадикала в вазелиновом масле (рис. 3б). Такое сужение, по-видимому, объясняется тем, что в системе, кроме движений, характеризуемых временем  $\tau_b$ , есть движения, усредняющие остаточную анизотропию  $g$ -фактора и с.т.в. запрещенного перехода, которые могут характеризоваться другим временем  $\tau_a$ . Таким движением может быть, например, вращение монорадикалов, в то время как для усреднения межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия требуются трансляционные движения радикалов. Следует отметить, что в растворах бирадикалов  $\tau_b$  и  $\tau_a$ , по-видимому, совпадают: первоначальное сужение линий спектра запрещенного перехода не наблюдается (рис. 1б), т. е. диполь-дипольное взаимодействие и анизотропия  $g$  и с.т.в. усредняются одним видом движения — вращением бирадикала как целого.

В рамках упрощенной двухфазовой модели форма спектра запрещенного перехода обусловлена характером движения п.ц. в фазе  $B$ . Спектр разрешенного перехода представляет собой сумму сигналов п.ц., находящихся в обеих фазах, и характеризуется набором параметров  $\alpha$ ,  $\tau_b^A$ ,  $\tau_b^B$ ,  $\tau_a^A$ ,  $\tau_a^B$ .

Такое обилие параметров, обусловливающих форму спектра разрешенного перехода, затрудняет корректный анализ картины движений в вязких средах по «обычным» спектрам  $\Delta M_s=1$ . Специфичность перехода  $\Delta M_s=2$  в этом случае позволяет выделить отдельные виды из общего набора движений, определяющих релаксационные процессы.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Н. Лихтенштейн, Метод спиновых меток в молекулярной биологии, «Наука», 1973. <sup>2</sup> J. H. Freed, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, J. Phys. Chem., v. 75, 3385 (1971).  
<sup>3</sup> J. H. Freed, G. V. Bruno, C. F. Polnaszek, J. Chem. Phys., v. 55, 5270 (1971).