

УДК 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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 ⁽¹⁾. 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 ⁽²⁾ 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. ⁽³⁾ проведен теоретический анализ влияния изотропной вращательной диффузии триплетных молекул на спектры э.п.р. $\Delta M_S = 1$ и $\Delta M_S = 2$. Выполненные в ⁽³⁾ 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 ⁽³⁾.

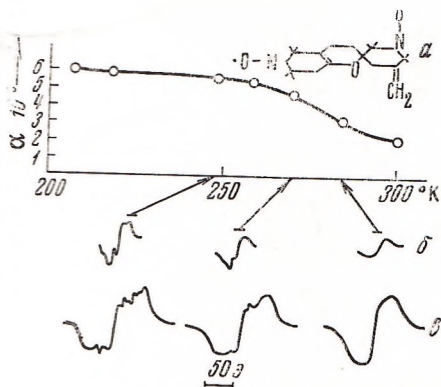


Рис. 1. Зависимость α от температуры раствора бирадикала ($c = 1,2 \cdot 10^{19}$ сп/см³) в вазелиновом масле (а) и спектры сигнала э.п.р. «запрещенных» (б) и разрешенных переходов (в)

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

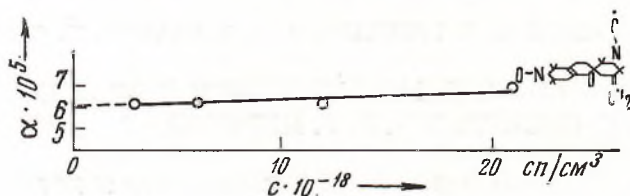


Рис. 2. Зависимость α от концентрации растворенных в толуоле бирадикалов

Число междубирадикальных пар пропорционально квадрату концентрации бирадикалов, что обуславливает линейную зависимость α от c :

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

где β — коэффициент, зависящий от расстояния минимального сближения парамагнитных фрагментов соседних бирадикалов; α_0 — вклад в запрещенный переход от внутрибидикальных пар.

На рис. 2 представлена зависимость (2), полученная для замороженного раствора изученного бирадикала в толуоле в широком диапазоне концентраций. Поскольку при разогреве α (рис. 1) становится меньше α_0 (рис. 2), падение интенсивности перехода $\Delta M_s = 2$ не может быть объяснено распадом комплексов.

Уменьшение α 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 А), 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 В), 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 α характеризует относительное уменьшение общего объема V вязкой микрофазы:

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

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

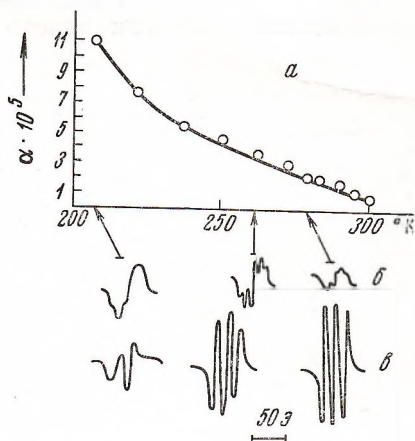


Рис. 3. Зависимость α от температуры раствора монорадикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид) ($c = 5 \cdot 10^{19}$ спин/см³) в вазелиновом масле (а) и спектры сигналов э.п.р. «запрещенных» (б) и разрешенных переходов (в)

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, характеризующихся временем τ_D , есть движения, усредняющие остаточную анизотропию g -фактора и с.т.в. запрещенного перехода, которые могут характеризоваться другим временем τ_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 τ_D и τ_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 В. Спектр разрешенного перехода представляет собой сумму сигналов п.ц., находящихся в обеих фазах, и характеризуется набором параметров α , τ_D^A , τ_D^B , τ_a^A , τ_a^B .

Такое обилие параметров, обуславливающих 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

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