

С. А. ДЗЮБА
Ю. Д. ЦВЕТКОВ

**ДИНАМИКА
МОЛЕКУЛ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
СРЕДАХ**



«НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ

Бурштейн
С. А. ДЗЮБА
Ю. Д. ЦВЕТКОВ

ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
А. И. Бурштейн



НОВОСИБИРСК
«НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1991

Динамика молекул в неупорядоченных средах/
Дзюба С. А., Цветков Ю. Д.— Новосибирск:
Наука. Сиб. отд-ние, 1991.— 118 с.
ISBN 5—02—029243—5.

В монографии суммированы результаты исследования быстрой ориентационной подвижности молекул (β -релаксация) в неупорядоченных органических средах. Данный тип движения имеет общий характер для неупорядоченных сред различного происхождения (полимеры, биополимеры, пластические кристаллы, низкомолекулярные стеклющиеся жидкости), обладает рядом необычных свойств, обнаруживает связь с важными физико-химическими процессами в этих системах. Подробно излагаются экспериментальные результаты, полученные методами диэлектрической и ЯМР-релаксации, ЭПР спиновых зондов и другими, рассматриваются существующие теоретические модели.

Книга предназначена для широкого круга специалистов—физиков, химиков, биофизиков, объектом исследования которых являются вещества в неупорядоченном состоянии.

Ил. 29. Библиогр.: 217 назв.

Рецензенты

доктора физико-математических наук
А. Б. Докторов, В. К. Малиновский
кандидат физико-математических наук
В. Н. Новиков

Утверждено к печати
Институтом химической кинетики и горения
СО₂АН₃СССР

Д $\frac{1708000000-024}{042(02)-91}$ 355—90 II полугодие

ISBN 5—02—029243—5

© Издательство «Наука», 1991

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1	
Исследование молекулярной подвижности методами диэлектрической и ЯМР-релаксации	8
1.1. Основные представления о динамике молекул в неупорядоченных средах	—
1.2. Диэлектрическая β -релаксация	14
1.3. ЯМР-релаксация	18
1.4. Модели и теории β -релаксации	25
Глава 2	
ЭПР-спектроскопия спиновых зондов в молекулярных стеклующихся средах	35
2.1. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов	36
2.2. Динамика спиновых зондов в стеклующихся низкомолекулярных жидкостях по данным стационарного ЭПР	44
2.3. Методы импульсного ЭПР для изучения молекулярной подвижности	46
2.4. Эффекты переноса намагниченности в спектрах ЭПР спиновых зондов в стеклующихся средах	49
2.5. Расчеты переноса намагниченности для разных моделей ориентационного движения	55
2.6. Температурная зависимость времен ориентационного движения спиновых зондов в широком диапазоне температур и вязкостей	71
2.7. Корреляция движений примесных молекул (спиновых зондов) и молекул основного вещества	77
2.8. Соответствие между временами ориентационного движения в высоковязкой и маловязкой жидкости	82
2.9. Концентрационная зависимость времен движения примесных молекул в органических стеклах	84
2.10. Заключение. О быстром ориентационном движении примесных молекул в неупорядоченных средах	85

Глава 3

Связь между быстрым ориентационным движением примесных молекул и некоторыми другими физико-химическими явлениями в неупорядоченных средах	88
3.1. Молекулярная диффузия в неупорядоченных средах	89
3.2. Некоторые особенности кинетики химических реакций в неупорядоченных средах	95
3.3. Динамика спиновых зондов и меток в аморфных полимерах	99
3.4. Другие физико-химические процессы и явления	102
Заключение	106
Приложение. Структуры используемых нитроксильных радикалов	108
Список литературы	109

Структурно-неупорядоченные среды — широкий класс веществ, для которых отсутствует дальний порядок расположения атомов и молекул. Иногда такие вещества называют разупорядоченными, некристаллическими, стеклами. К ним относятся аморфные и аморфно-кристаллические полимеры, аморфные полупроводники и металлы, стекла, переохлажденные и застеклованные жидкости, пластические кристаллы, многие биологические системы.

Особое место среди неупорядоченных сред различного происхождения занимают молекулярные неупорядоченные среды — вещества, состоящие из молекул (обычно органических), связанных между собой вандер-ваальсовыми силами. Представители этого класса веществ имеют большое практическое значение. Это полимеры и биополимеры, белки и другие биологические системы. Молекулярные неупорядоченные среды обладают рядом структурных особенностей, среди которых сложность геометрической формы первичного элемента структуры (т. е. самой молекулы), относительная слабость по сравнению с другими веществами сил межмолекулярного взаимодействия. Следствием последнего обстоятельства являются относительно низкие температуры перехода жидкость — стекло.

Движением молекул и атомов определяются различные физические свойства аморфных материалов, в том числе практически важные: стойкость к воздействию внешней среды, процессам старения и разрушения. Исследование молекулярной подвижности в аморфных веществах представляет также значительный интерес с точки зрения изучения их фундаментальных свойств. В неупорядоченных средах наблюдается целый ряд необычных физико-химических явлений. К ним относятся быстрое ориентационное движение молекул в

органических стеклах [1], комбинационное рассеяние света при низких частотах [2], широкий спектр низкоэнергетических возбуждений, обусловленный двухъямными потенциалами или так называемыми двухуровневыми системами [3, 4], торможение в органических стеклах скорости химической реакции [5], более эффективная по сравнению с кристаллами стабилизация свободных электронов и других дефектов после облучения [6], явление нефотохимического выжигания стабильных провалов в оптических спектрах молекул красителей в органических стеклах при низких температурах [7] и некоторые другие. Все эти явления имеют общий характер для стекол самого разного состава. Их природа раскрыта еще далеко не полностью. Можно ожидать, что многие из указанных явлений могут быть непосредственно связаны с особенностями динамики молекул в неупорядоченных средах.

Подвижность молекул исследуется различными методами. Чаще всего это методы диэлектрической, акустической и ЯМР-релаксации. При изучении подвижности в молекулярных средах используется также метод спиновых меток и зондов, основанный на применении спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Он позволяет получать недоступную для других методов информацию о важных типах молекулярного движения, например движения примесных молекул или селективно меченных фрагментов больших биомолекул. В последнее время возможности метода спиновых зондов и меток существенно расширились благодаря развитию методик импульсной ЭПР-спектроскопии для изучения молекулярной подвижности.

Основное внимание в работе уделено изучению быстрой ориентационной подвижности молекул в органических неупорядоченных средах. Это явление обнаружено в 1970 г. канадскими учеными Джохари и Голдстейном, которые использовали метод диэлектрической релаксации [8]. Затем данные об ориентационной подвижности были получены также методами ЯМР-релаксации и спиновых зондов. В последнем случае исследовалась молекулярная подвижность примесных молекул, включенных в структурно-неупорядоченные среды.

В работе не рассматриваются вопросы молекулярных движений, связанных с какой-либо спецификой строения молекул. Например, в полимерах такими движениями могут быть вращения боковых групп или движения различных сегментов и звеньев полимерных цепей, в низкомолекулярных органических веществах — конформационные переходы между различными структурами молекул и т. д. Подробно эти вопросы освещены, например, в [9]. В настоящей работе анализируются ориентационные движения, имеющие общий характер для всех молекулярных неупорядоченных систем независимо от конкретного химического строения входящих в их состав молекул. Поэтому здесь в основном излагаются результаты для низкомолекулярных веществ, состоящих из жестких, не имеющих внутренних степеней свободы, молекул. Эти результаты не теряют своей общности при переходе к аморфным полимерам и другим сложным молекулярным системам.

Стеклообразующие низкомолекулярные органические вещества удобны как объект исследования еще и тем, что их поведение можно изучать в широком диапазоне температур и вязкостей — от жидкости с низкой вязкостью до твердого стекла.

Кроме результатов изучения свойств и характеристик быстрого ориентационного движения молекул, в монографии рассмотрены вопросы, связанные с различными физико-химическими проявлениями этих движений. По-видимому, существует непосредственная связь этого типа движения с диффузионной проницаемостью вещества, реакционной способностью молекул в конденсированных веществах и другими важными процессами и явлениями в неупорядоченных молекулярных средах.

Вопросам быстрой ориентационной подвижности молекул в неупорядоченных средах уже посвящен ряд обзоров и монографий [1, 10—12]. Однако число публикаций на эту тему постоянно растет. В данной работе сделана попытка обобщения новых результатов, в том числе полученных в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР в последнее десятилетие. Отметим, что многие существующие в этой области представления пока дискуссионны, поэтому авторы стремились изложить, насколько это оказалось возможным, все имеющиеся в литературе точки зрения.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ МЕТОДАМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ЯМР-РЕЛАКСАЦИИ

1.1. Основные представления о динамике молекул в неупорядоченных средах

Движение молекулы осуществляется путем поступательных перемещений, изменения ориентации ее осей, колебаний молекул как целого относительно положения равновесия в решетке. Поступательное движение характеризуется коэффициентом диффузии D , изменение ориентации — временем вращения τ , в течение которого ориентация меняется на угол, сравнимый со 180° , колебательное движение — плотностью колебательных состояний $n(\hbar\omega)$ и другими параметрами. Для неупорядоченных сред представляет интерес изучение всех этих трех типов движения. Однако в настоящее время значительное количество экспериментальных данных накоплено об ориентационном движении, существенно меньшее — о диффузии в неупорядоченных молекулярных средах и об особенностях колебательного движения молекул как целого в этих средах.

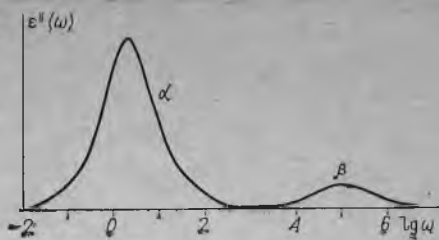
Ориентационное движение (или вращательное движение, ориентационная релаксация) чаще всего исследуется методом диэлектрических потерь, в котором измеряется частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega). \quad (1)$$

Максимум частотной зависимости мнимой части $\varepsilon''(\omega)$ наблюдается при совпадении угловой частоты переменного электрического поля ω со скоростью ориентационной релаксации τ_D^{-1} (время τ_D порядка времени вращения τ).

Установлено, что молекулярные стекла характеризуются, однако, не одним максимумом — и соответственно не одним временем τ_D , а по крайней мере двумя [1, 8] (рис. 1). Второй максимум не связан с про-

Рис. 1. Схематический вид частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости для молекулярных стеклующихся сред вблизи температуры стеклования (на несколько градусов выше ее) [1].



явлением внутренних конформационных движений или с какой-либо иной спецификой строения молекул, так как оба максимума наблюдаются и для низкомолекулярных систем, состоящих из жестких, не имеющих внутренних степеней свободы, молекул. Согласно принятой терминологии, низкочастотный максимум соответствует α -релаксации, высокочастотный — вторичной, или β -релаксации. Максимум β -релаксации имеет существенно меньшую интенсивность, чем α -релаксации. В силу последнего в многочисленных ранних работах по диэлектрической релаксации в низкомолекулярных стеклах на этот максимум не обращали внимания.

В настоящее время считается, что диэлектрическая β -релаксация присутствует во всех молекулярных стеклах [13]. По-видимому, она отражает некоторые общие закономерности упаковки и динамики молекул в неупорядоченных средах.

Типичные температурные зависимости времен α - и β -релаксации показаны на рис. 2. Видно, что эти зависимости довольно сильно различаются. При достаточно низких температурах различие между временами достигает многих порядков. При измерении $\epsilon''(\omega)$ в твердом стекле обычно приходится иметь дело только с β -процессом, так как максимум α -релаксации смещается здесь в область очень низких частот (меньших 10^{-3} Гц).

Молекулярная подвижность, обусловленная β -релаксацией, приводит к ускорению спин-решеточной релаксации ядер в методе ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [11]. Однако есть экспериментальные методики, где β -релаксация себя не проявляет. Исследование деполяризации люминесценции [14] дает, по-видимому, информацию только об α -релаксационном процессе. Это связано, скорее всего, со спецификой механизма,

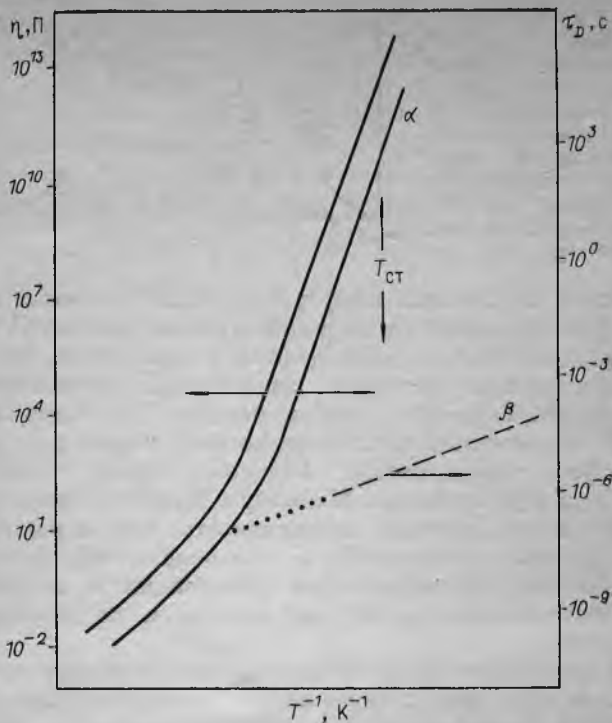


Рис. 2. Типичные температурные зависимости вязкости η и времен τ_D α - (сплошная кривая) и β - (штриховая) релаксации.

В области температур, где раздельное наблюдение обоих процессов методом диэлектрических потерь невозможно, времена β -релаксации проэкстраполированы точками.

приводящего к β -релаксации ориентационного движения. Если это движение заключается в переходах между некоторыми фиксированными ориентациями в стекле, то деполяризации люминесценции может не наблюдаться в том случае, если таких ориентаций для каждой молекулы немного или если одна из ориентаций более выгодна (т. е. молекула проводит в ней большую часть времени), чем остальные.

На рис. 2 показана также типичная температурная зависимость вязкости переохлажденной жидкости. Практически для всех исследованных жидкостей установлено, что температурные зависимости вязкости и диэлектрической α -релаксации имеют одинаковый вид

(см., например, монографию [15]). При высоких температурах оба максимума α - и β -диэлектрической релаксации сливаются, т. е. для маловязких жидкостей можно говорить о едином релаксационном процессе. Этот процесс обусловлен диэлектрическими потерями за счет обычного стохастического вращательного движения молекул. По-видимому, аналогичную природу имеет и процесс α -релаксации в переохлажденной жидкости.

Для β -релаксации аналогии с маловязкой жидкостью не существует. Ее природа пока является дискуссионной. В литературе обсуждаются две альтернативные модели движения, приводящие к β -релаксации. Согласно одной, в движении в той или иной степени принимают участие все молекулы вещества, при этом движение осуществляется путем поворотов молекул на небольшие углы, так как пик β -релаксации мал по интенсивности (см. рис. 1). Времена движений и углы качаний в этой модели могут быть распределены по некоторому закону. В другой модели движение происходит внутри лишь выделенных особых кластеров молекул — «островков мобильности» [4]. Ориентация молекул внутри этих кластеров меняется существенно, в то же время концентрация кластеров может быть небольшой.

Разумеется, обе эти динамические модели должны опираться на разные структурные концепции неупорядоченных сред — гомогенную и гетерогенную. Вопрос о справедливости какой-либо из этих концепций в настоящее время также является в значительной степени дискуссионным.

Фундаментальным для неупорядоченных сред является понятие температуры стеклования ($T_{ст}$). При этой температуре переохлажденная жидкость переходит в твердое аморфное состояние. Понятие «твердое» является здесь условным, оно означает лишь, что время релаксации переохлажденной жидкости после наложения внешнего механического воздействия превышает время эксперимента. За последнее принято считать время порядка 10^8 с. Несмотря на условность такого определения, оно не вносит каких-либо неудобств, так как вблизи температуры стеклования время механической релаксации зависит от температуры довольно резко. При $T = T_{ст}$ вязкость имеет значение порядка 10^{13} П, а время диэлектрической α -релаксации достигает величины порядка 10^3 с (см. рис. 2).

Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ связана Фурье-преобразованием по времени с нестационарным током поляризации, возникающим при снятии с образца предварительно наложенного постоянного электрического поля. Показано [16], что для α -релаксации экспериментальные данные в стеклюющихся средах хорошо описываются следующей зависимостью для величины тока поляризации:

$$F(t) = F_0 \exp\left\{-\left(t/\tau_0\right)^\beta\right\}, \quad (2)$$

где β и τ_0 — константы, $0 < \beta < 1$. Зависимость типа (2) называется уравнением Кольраула — Вильямса — Ваттса. Для аморфного состояния оно имеет достаточно общий характер, так как позволяет описывать релаксацию во времени самых различных физических параметров — плотности, напряжений и др. [17]. При этом значение величины β для разных параметров может быть различным. Объяснение этого закона является предметом многих теоретических исследований ([18] и ссылки там).

Зависимость времени τ_0 в (2) и времени диэлектрической α -релаксации τ_D от температуры часто удается описать экспоненциальным уравнением Фогеля — Фулчера — Таммана

$$\tau_0 = \tau_0' \exp\{B/(T - T_0)\} \quad (3a)$$

или уравнением Вильямса — Ландела — Ферри

$$\tau_0 = \tau_0'' \exp\left\{\frac{A(T - T_{ст})}{T - T_{ст} + C}\right\}. \quad (3б)$$

В этих выражениях величины B , T_0 , A и C — константы, подбираемые эмпирически. Аналогично (3a), (3б) ведет себя и вязкость. Соотношения (3a) и (3б) нельзя, однако, применять во всем диапазоне температур от текущей жидкости до твердого стекла [12]. Вблизи $T = T_{ст}$ для интерполяции экспериментальных значений τ_0 и вязкости вместо (3a) и (3б) удобнее обычно использовать классическое уравнение Аррениуса. Детальное обсуждение различных теоретических моделей, приводящих к уравнениям (3a), (3б), можно найти в обзорах и монографиях [9, 12, 19].

Для маловязких низкомолекулярных жидкостей хорошо зарекомендовали себя формулы Стокса — Эйнштейна — Дебая для вращательной подвижности

молекул

$$\tau = \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\eta}{kT} \quad (4)$$

и Стокса — Эйнштейна для поступательной диффузии

$$D = \frac{kT}{6\pi a\eta}, \quad (5)$$

где η — вязкость; a — радиус частицы. Эти формулы, вообще говоря, получены для макроскопического шара, находящегося в непрерывной вязкой среде. Для частиц молекулярных размеров радиус a есть некоторая эффективная величина. Он определяется эмпирически и лишь приблизительно соответствует геометрическим размерам (обычно a меньше среднего геометрического радиуса).

Величина a может слабо зависеть от вязкости и температуры, а в правой части (4) для описания эксперимента иногда вводят дополнительно в качестве слагаемого константу. Известно также много модификаций формул (4) и (5), учитывающих несферичность молекулы, инерциальность движения, особенности взаимодействий с растворителем и т. д. [20]. Обычно эти модификации приводят к появлению в формулах близкого к единице постоянного множителя.

Соотношение Стокса — Эйнштейна — Дебая (4) для времени вращательной подвижности справедливо и для жидкостей с высокой вязкостью — вплоть до стекол. Это следует из отмеченного выше факта симбатной зависимости времени диэлектрической α -релаксации и вязкости. Согласно (4), аналогичная симбатная зависимость имеет место между вязкостью и временем τ . Действительно, температура при переходе от маловязкой жидкости к твердому стеклу меняется обычно в 2—3 раза и ее можно считать постоянной, так как вязкость при этом меняется на 15 порядков. Формула (4) позволяет поэтому делать оценки времен α -релаксации в переохлажденной жидкости вплоть до температур, близких к температуре стеклования. В то же время отметим, что нет никаких оснований считать формулу (5) справедливой и для случая высоковязкой жидкости.

Для твердых аморфных тел при температурах ниже температуры стеклования основным релаксационным процессом, как уже говорилось, является β -процесс.

Времена α -релаксации в этом случае превышают характерные времена эксперимента. Ниже мы рассмотрим проявление β -релаксации в различных экспериментальных методиках подробнее.

1.2. Диэлектрическая β -релаксация

Поглощение полярными молекулами энергии переменного электрического поля связано с работой по изменению их ориентаций. С наибольшей эффективностью поглощение происходит, как уже отмечалось, при совпадении частоты переменного поля с частотой ориентационной релаксации. Поглощению соответствует мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon''(\omega)$. Иногда измеряемой величиной является тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Если в веществе имеется только одно время ориентационной релаксации молекул τ_D , то для $\epsilon''(\omega)$ справедливо соотношение [21]

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2}, \quad (6)$$

где ω — угловая частота переменного электрического поля; ϵ_0 и ϵ_∞ статическая и оптическая диэлектрические проницаемости. Зависимость (6) имеет максимум, из его положения находят τ_D . Время τ_D отличается от определяемого из (4) времени вращения τ на коэффициент, близкий к единице [22].

Ширина пиков диэлектрической релаксации в переохлажденных жидкостях и стеклах всегда больше предсказываемой формулой (6). Это объясняется либо неэкспоненциальной диэлектрической релаксацией (2), либо существованием не одного τ_D , а распределением по временам подвижности. Чаще всего при описании экспериментальных данных используется распределение Коуля — Давидсона

$$G(\tau) = \begin{cases} \frac{\sin p\pi}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_m - \tau} \right)^p, & 0 < \tau < \tau_m, \\ 0, & \tau > \tau_m, \end{cases} \quad (7)$$

в котором τ_m — максимальная граница для τ ; p — параметр ширины распределения, $0 < p < 1$. Сходство и различия обоих подходов обсуждаются в [23].

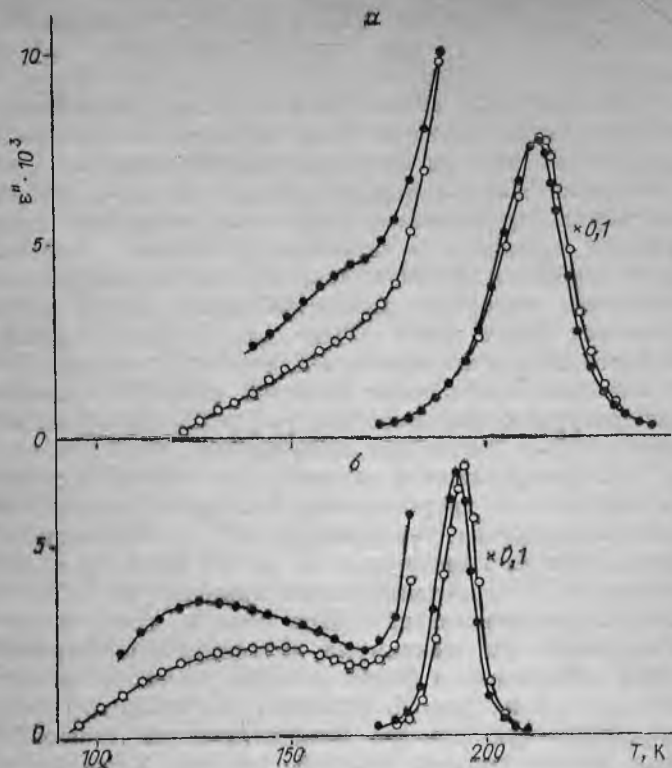


Рис. 3. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры при частоте 200 кГц (а) и 210 Гц (б) [24].

Для чистого дибутилфталата (○) и для дибутилфталата с растворенным радикалом в концентрации 6 мас. % (●).

Отметим также, что технически удобнее при изучении температурной зависимости диэлектрических потерь сканировать не частоту переменного электрического поля, а температуру образца. При этом частота остается фиксированной. Зависимость $\epsilon''(\omega)$ от температуры также имеет максимум, положение которого зависит от частоты. Таким способом было проведено абсолютное большинство исследований. Один из примеров экспериментальных данных показан на рис. 3. Здесь приведены результаты измерений [24] на двух частотах для дибутилфталата с добавкой и без добавки стабильного нитроксильного радикала 2, 2, 6, 6-тетраме-

тилпиперидин-1-оксила (ТЕМПО) (см. приложение). Отметим, что в обоих случаях жидкость хорошо стеклуется.

При изучении полимеров уже давно установлено, что зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты или температуры имеет не один, а несколько максимумов (см., например, [25]). Разные максимумы приписывают движению различных кинетических элементов — сегментов, звеньев, боковых групп. Однако в [8] было показано, что второй, высокочастотный, максимум диэлектрических потерь (β -релаксация) имеет место также для переохлажденных низкомолекулярных жидкостей, состоящих из жестких, не имеющих внутренних степеней свободы, молекул. Температурные зависимости $\epsilon''(\omega)$ в [8] исследовались для 8—16%-х растворов хлорбензола, *o*-дихлорбензола, 1-хлорнафталина в *цис*-декалине, 50—60%-х смесей пиридина с хлорбензолом, 1-хлорнафталином, чистых *цис*-декалина, *o*-терфенила и т. д. Исследование проводилось при частотах от 50 до 10^5 Гц и при температурах от 77 К до температуры примерно на 30° выше температуры стеклования. При этом во всех случаях наблюдались два максимума диэлектрического поглощения, положение и форма которых были аналогичны приведенным на рис. 3. Заметим, что молекулу дибутилфталата при анализе диэлектрических измерений также можно считать жесткой, так как подвижность бутильных остатков молекулы, ввиду их слабой полярности, не должна себя проявлять.

Типичный ход соответствующих разным максимумам температурных зависимостей времен τ_D был показан на рис. 2. Эффективная энергия активации α -релаксации меняется для исследованных в [8] систем в интервале 55—70, β -релаксации — 5—12 ккал/моль.

Пики α - и β -релаксации разделяются только при достаточно низких температурах — вблизи и ниже $T = T_{ст}$. Это, однако, на наш взгляд, не означает, что релаксационный β -процесс не реализуется при более высоких температурах. Из-за наложения интенсивного пика α -релаксации его здесь просто невозможно наблюдать. На рис. 2 вероятная область существования β -релаксации проэкстраполирована от низких температур. При изучении температурной зависимости $\epsilon''(\omega)$ пики разделяются только при достаточно низких частотах ω (см. рис. 3).

Впоследствии данные [8] для стекол, состоящих из жестких молекул, были подтверждены в многочисленных исследованиях [1, 13, 24, 26—34]. В одной из последних работ [13] отмечается, что среди всех изученных к настоящему времени молекулярных стекол нет ни одного, в котором в той или иной мере не проявляла бы себя β -релаксация. Наблюдается она также в пластических кристаллах [1, 10].

Все эти результаты показывают, таким образом, что β -релаксация обусловлена молекулярными движениями, которые не связаны со спецификой строения молекул, а определяются некоторыми общими (и пока не изученными) закономерностями строения неупорядоченных сред.

Из данных по диэлектрической релаксации нельзя, к сожалению, сделать вывод о механизме быстрого β -релаксационного процесса. Как отмечалось в п. 1.1, здесь могут быть по крайней мере две альтернативные его модели [1]: гомогенная и гетерогенная.

Интересные результаты получены при изучении диэлектрических потерь полярных молекул, введенных в виде небольшой добавки (5—10 %) в неполярную матрицу [30]. В отсутствие добавки диэлектрических потерь, естественно, не наблюдается. Ее введение приводит к хорошо заметному β -релаксационному процессу. Можно сделать вывод, что растворенные молекулы добавки находятся в состоянии быстрого ориентационного движения. При этом остается неясным, является ли это отражением малоугловых качаний всех молекул вещества по гомогенной модели (полярная добавка как бы «проявляет» эти движения) либо же растворенные молекулы находятся в высокоподвижных кластерах, существующих согласно гетерогенной модели. В [30] обсуждается только вторая возможность. На наш взгляд, выбор между этими двумя моделями можно сделать только с помощью прямых измерений величин углов, на которые изменяется ориентация молекулы в ходе ее вращения.

Пик β -релаксации обычно существенно шире, чем предсказывает формула (6) для процесса с одним временем корреляции. Это означает, что должно существовать широкое распределение по таким временам. Оценки показывают, что это распределение заметно шире, чем распределение времен для α -релаксации [1].

В бинарных стеклах, состоящих из молекул разных сортов, пик β -релаксации больше по интенсивности,

чем в чистых веществах. Примером могут служить данные рис. 3. Введение лишь 6 % добавки, согласно рис. 3, увеличивает интенсивность пика β -релаксации в среднем в 1,5 раза (дипольные моменты молекул добавки и растворителя близки [24]). Присутствие в веществе второго компонента, по-видимому, увеличивает долю подвижных молекул (или интенсивность движения всех молекул, если следовать гомогенной модели).

1.3. ЯМР-релаксация

Метод ЯМР-релаксации является мощным инструментом исследования динамики молекул. Многие магнитные ядра (^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{31}P и др.) обладают спином (I) и магнитным моментом μ . Ряд ядер с $I > 1/2$ при этом имеет еще и квадрупольный момент Q . Такие ядра взаимодействуют с внешним магнитным полем H_0 , что приводит к расщеплению их энергетических уровней (эффект Зеемана). Благодаря больцмановскому фактору разные уровни оказываются заселенными неодинаково, что приводит к появлению в магнитном поле макроскопической ядерной намагниченности. Магнитные моменты ядер, принадлежащих одной и той же или соседней молекуле, взаимодействуют также между собой по механизму диполь-дипольного магнитного взаимодействия. Квадрупольный момент ядра Q взаимодействует с создаваемым электронами в молекуле градиентом электрического поля. Оба эти взаимодействия являются анизотропными, в ходе движения молекулы за счет изменений их ориентаций величины взаимодействий стохастически меняются. Это приводит к обмену зеемановской энергией с решеткой вещества и к спиновой релаксации ядер: проекция спина на направление внешнего магнитного поля случайным образом меняется с временем спин-решеточной релаксации T_1 . В эксперименте на спиновую систему ядер воздействуют радиочастотными импульсами, что приводит к выравниванию разности зеемановских населенностей. После импульсного насыщения наблюдается восстановление неравновесной макроскопической намагниченности с характерным временем T_1 , которое измеряется с помощью спектрометров ЯМР.

Время спин-решеточной релаксации ядер T_1 связано с временем корреляции молекулярной подвижности

τ_c соотношением [35]

$$T_1^{-1} = C \left\{ \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right\}, \quad (8)$$

где ω — угловая частота радиочастотного импульса; C — константа взаимодействия, равная $\frac{3}{40} (e^2 q Q / \hbar)^2$ для квадрупольного механизма релаксации (в простых случаях) и $\frac{3}{10} \gamma^4 \hbar^2 / r^6$ для диполь-дипольного.

Время корреляции τ_c в (8) отличается от τ_D в методе диэлектрической релаксации, поскольку функция корреляции тензора диполь-дипольного взаимодействия (метод ЯМР) спадает быстрее, чем функция корреляции вектора дипольного момента (метод диэлектрической релаксации) [36]. В случае вращательной броуновской диффузии эти времена отличаются в 3 раза.

Измерение T_1 при разных частотах показывает, что даже после разделения внутри- и межмолекулярных вкладов в скорость релаксации переохлажденные жидкости не могут характеризоваться одним временем корреляции [37]. Так же как в случае диэлектрической релаксации, чаще всего при описании экспериментальных данных для времен τ_c используется распределение Коуля — Давидсона (7). Существующая экспериментальная точность не позволяет, однако, сделать однозначный выбор в пользу распределения (7) и исключить другие функции распределения [37].

Температурная зависимость T_1 в переохлажденных жидкостях. Начиная с классической работы Блоембергера, Парселла и Паунда [38] органические жидкости в переохлажденном состоянии часто служили объектом, в котором методом ЯМР исследовалась подвижность молекул. В большинстве работ изучалась, однако, подвижность при сравнительно небольших вязкостях, $\eta < 1-10$ П. Согласно же данным по диэлектрической β -релаксации (см. п. 1.2), возникновения второго, быстрого, типа движения следует ожидать при больших вязкостях: $\eta > 10$ П. Эта область изучена менее детально. Тем не менее во всех случаях отмечается, что подвижность молекул, измеренная методом ЯМР-релаксации, существенно выше таковой, следующей из данных об основном низкочастотном пике диэлектрического поглощения (α -релаксации) или из расчетов по соотношениям (4), (5).

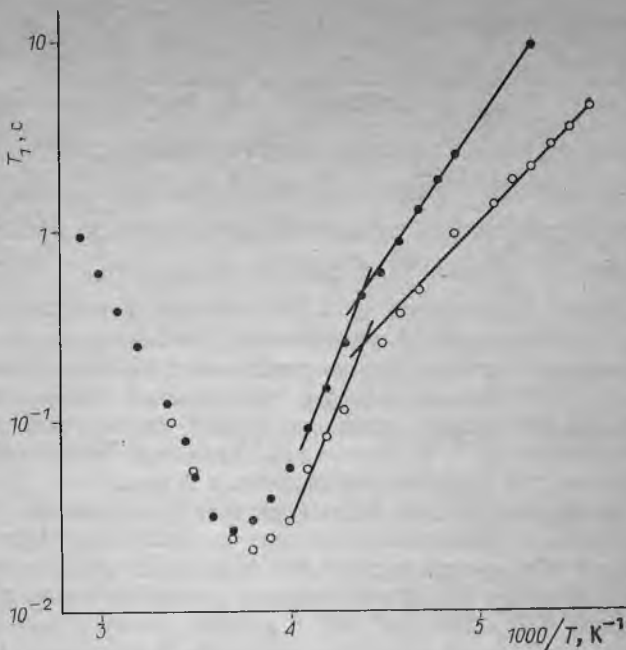


Рис. 4. Температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов в смеси глицерина с водой (O) и глицерина-D₂ с тяжелой водой (●) [39]. Для визуализации излома температурных зависимостей проведены касательные.

Типичная для переохлажденной жидкости температурная зависимость T_1 в аррениусовских координатах приведена на рис. 4 для стеклующихся водно-глицериновых смесей [39]. Особенность полученных результатов — излом температурной зависимости T_1 в области низких температур с заметным уменьшением здесь энергии активации. Для правой ветви температурной зависимости T_1 выполняется условие $\omega\tau_c > 1$. В соответствии с (8) время релаксации T_1 в этом случае должно быть пропорционально τ_c . Появление излома на температурной зависимости T_1 означает, что при низких температурах энергия активации молекулярной подвижности оказывается меньше, чем при более высоких. Такое изменение энергии активации нельзя объяснить появлением вклада каких-либо внутримолекулярных движений [39].

При измерении T_1 протонов в изопропилбензоле (с дейтерированной алкильной группировкой) установлено [40], что время ориентационной подвижности при $\eta < 20$ П достаточно хорошо описывается соотношением Стокса — Эйнштейна — Дебая (4). При $\eta > 20$ П наблюдается заметный излом, как и на рис. 4, построенных в аррениусовских координатах температурных зависимостей T_1 , свидетельствующий об уменьшении энергии активации в области больших вязкостей. Отметим, что энергия активации в этой области (5,2 ккал/моль) близка к таковой для диэлектрической β -релаксации в изопропилбензоле (5,7 ккал/моль [8]).

Таким образом, спин-решеточная релаксация ядер определяется, по-видимому, теми же процессами молекулярной подвижности, которые приводят и к появлению пика диэлектрической β -релаксации. В отличие от метода диэлектрической релаксации, здесь можно точно указать температуру и вязкость, при которых появляется β -процесс. Этому соответствует излом температурной зависимости T_1 . Заметим, что правая ветвь температурной зависимости (см. рис. 4) всегда определяется самым быстрым процессом молекулярной подвижности из существующих: согласно (8), здесь скорость T_1^{-1} пропорциональна обратному времени τ_c^{-1} .

Аналогичный ход температурной зависимости наблюдается в глицерине [41, 42]. В [42] измерялось T_1 протонов в интервале 5—300 К. Температуре, при которой наблюдается излом, соответствует вязкость порядка 10^5 П. Однако в [41] излом появляется при более высокой температуре. Возможно, это связано с разной степенью чистоты используемого в работах глицерина, который, как известно, очень гигроскопичен.

Близкая форма кривой температурной зависимости T_1 обнаружена также и для стеклующегося водного раствора $MgCl_2$ [43].

Исследование квадрупольной релаксации ядер дейтерия в переохлажденном толуоле- D_3 и в толуоле- D_5 [44] показало, что при вязкостях $\eta < 1$ величина τ_c также хорошо согласуется с данными вязкостных измерений. Непрерывный переход в застеклованное состояние в [44] осуществить не удалось из-за кристаллизации толуола. Измерение времени корреляции молекулярной подвижности в стекле из спада сигнала «твердотельного» эха [44] дало значение около 10^{-3} с. Эта величина на шесть порядков меньше получаемого

по формуле (4) значения среднего времени τ при $T = T_{\text{ст}}$.

В [45] приводятся данные по температурной зависимости T_1 ядер ^{31}P в трикрезилфосфате. Здесь также наблюдается излом температурной зависимости в области низких температур.

Таким образом, из имеющегося в настоящее время в литературе достаточно обширного экспериментального материала можно сделать вывод, что резкое изменение температурной зависимости T_1 при больших вязкостях является общим свойством стеклующихся жидкостей.

Релаксация в стеклах. Спин-решеточная релаксация ядер в стеклах протекает быстрее, чем в кристаллах аналогичного химического состава [46]. Это может указывать на существование в стеклах процессов быстрой молекулярной подвижности. Выше обсуждались данные о быстрых движениях молекул в застеклованном толуоле. Особенно ярко быстрые движения проявляются в застеклованных смесях разных веществ. В [47] изучались стекла *цис*-декалина, *о*-терфенила и бензофенона с добавками ($\sim 10\%$) различных веществ, состоящих из жестких циклических молекул, таких как бензол, фторбензол и др. Оказалось, что минимальные значения T_1 достигаются при температурах, меньших температуры стеклования. Например, для *о*-терфенила с разными добавками минимум T_1 лежит в интервале 100–140 К [47], а из данных [48] можно получить, что $T_{\text{ст}} \approx 240$ К. Поскольку в минимуме, согласно (8), $\tau_c \approx \omega^{-1}$, для использованных в [47] частот 15 и 30 МГц имеем $\tau_c \approx 10^{-8}$ с. Такое малое время подвижности вызывает сужение спектра ЯМР протонов. В [47] был получен интересный результат — на фоне уширенной диполь-дипольными взаимодействиями линии ЯМР бензофенона с добавкой циклогексана наблюдается линия, суженная движением. Аналогичный результат получен в [49] для аморфного фосфата фруктозы. По нашему мнению, эти результаты хорошо согласуются с гетерогенной моделью движения.

В [45] быстрый тип движения, приводящий к излому температурной зависимости T_1 , приписывается малоугловым либрациям молекул вещества (гомогенная модель — по используемой в настоящей книге классификации). Этот вывод делается главным образом на основе отсутствия суженной движением линии в спектре

ЯМР. Аналогично интерпретируются данные, относящиеся к анализу быстрых ориентационных движений в пластических кристаллах [50].

В связи с обсуждением этих результатов необходимо сделать следующие два замечания. Во-первых, доля быстрых молекул в гетерогенной модели может быть малой и для наблюдения суженной движением линии ЯМР необходимо предпринимать специальные меры. В [47], например, с целью более четкого выделения узкой линии спектр ЯМР записывается в виде первой производной линии поглощения. Отметим в этой связи, что даже малая доля быстрых молекул вещества может приводить к заметному ускорению ЯМР-релаксации исследуемых ядер. Это следует из пропорциональности скорости релаксации T_1^{-1} обратному времени τ_c^{-1} . Поэтому, если времена быстрых молекулярных движений намного меньше времен движений большинства молекул вещества, малая доля подвижных молекул может приводить к наблюдаемому ускорению релаксации всех ядер. При этом, конечно, должен существовать механизм спин-спиновой релаксации, обеспечивающей передачу зеемановского возбуждения между разными ядерными спинами. В случае протонов этот механизм обусловлен спиновой диффузией [51]. Во-вторых, механизм быстрого движения может быть таким, что полного сужения линии не будет наблюдаться ни при каких временах подвижности. Примером является обмен между двумя фиксированными в решетке ориентациями с существенно различающимися вероятностями пребывания в них. Детально этот механизм будет рассмотрен в следующей главе. Таким образом, на наш взгляд, отсутствие в экспериментальных спектрах ЯМР обменно-суженной линии еще не означает однозначного доказательства гомогенной модели движения.

В чистых растворителях при температурах $T < T_{ст}$ спин-решеточная релаксация довольно медленная, ускорение релаксации наблюдается лишь при введении второго компонента [47]. Здесь имеется аналогия с диэлектрической β -релаксацией, пик которой чувствителен к введению добавок другого вещества.

При исследовании бинарных стекол с одинаковыми типами ядер для молекул растворителя и добавки [47] остается не вполне понятным, какие молекулы вносят больший вклад в наблюдаемое в эксперименте быстрое движение — растворителя или добавки. Действи-

тельно, в рассматриваемом случае изучается сигнал ЯМР всех ядер вещества. Неясен и тип движения — к ускорению релаксации ядер может приводить не только ориентационное, но и трансляционное движение (по механизму межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий).

Эти вопросы снимаются в экспериментах [52, 53], где исследовалась квадрупольная релаксация ядер дейтерия в добавках, введенных в количестве 2—3 % в органические протонсодержащие стекла. Естественно, здесь изучается ЯМР-релаксация молекул добавки. Квадрупольная релаксация может быть вызвана только ориентационным движением. Полученные в [52, 53] результаты измерения скорости релаксации ядер дейтерия указывают на участие молекул добавки в быстром ориентационном движении ($\tau < 10^{-7}$ с) при температурах, намного меньших температуры стеклования.

Представляют интерес данные [47] о релаксации протонов в *o*-терфениле, застеклованном с добавками циклогексана 0, 5, 10 и 20 мас. %. Оказалось, что вблизи минимума T_1 скорость релаксации приблизительно пропорциональна концентрации добавки. Значение константы C , определяемое из минимума T_1 по формуле (8), по порядку величины, по нашим оценкам, соответствует диполь-дипольному взаимодействию протонов в одной органической молекуле. Таким образом, получается, что в двухкомпонентном твердом стекле при температурах намного ниже $T_{ст}$ до 20 % молекул могут иметь подвижность в наносекундной области времен (в гетерогенной модели движения). Для гомогенной модели этот результат означает большие углы либрационного движения.

Аналогичный результат следует и из данных по диэлектрической релаксации. Амплитуда пика β -релаксации в двухкомпонентных органических стеклах лишь на порядок меньше амплитуды пика α -релаксации [1]. При большей ширине первого это означает, что доля молекул с высокочастотной подвижностью в бинарных стеклах превышает 10 %.

В [52, 53] делается вывод о широком распределении по временам подвижности молекул добавки, что объясняется распределением по энергетическим барьерам переориентаций. Вывод, согласно [52, 53], следует из неэкспоненциальности спада сигнала стимулированного эха ядер дейтерия и наблюдаемого уменьшения

доли подвижных молекул при снижении температуры в область гелиевых температур.

Другие методы и системы. Кроме измерения времени спин-решеточной релаксации ядер T_1 , существуют и другие способы исследования молекулярной подвижности методом ЯМР. Здесь необходимо прежде всего отметить метод выжигания провала в анизотропно уширенном спектре, реализованный в ЯМР ядер ^{13}C в глицерине [54]. Показано, что вплоть до перехода жидкости в стекло времена реориентации молекул, измеренные этим методом, соответствуют временам диэлектрической α -релаксации. Такой результат тем не менее не противоречит данным по температурной зависимости T_1 , согласно которым задолго до стеклования в жидкости появляется быстрый тип движения молекул. Действительно, доля молекул с высокой частотой движения в однокомпонентном веществе должна быть невелика. Поэтому эти молекулы на фоне остальных, «медленных», молекул могут не проявляться в экспериментах по выжиганию провала.

Быстрые движения наблюдаются методом ЯМР не только в органических, но также и в неорганических стеклах. Об этом свидетельствуют данные [55], согласно которым в стеклах B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $(\text{Na}_2\text{O})_{0,3}(\text{SiO}_2)_{0,7}$, Se существует наносекундная подвижность атомов. Этот результат в [55] объясняется наличием в стеклах тупнелирующих двухуровневых систем (ДУС). В ряде работ низкотемпературные аномалии в ЯМР-релаксации неорганических стекол также связываются с ДУС [56]. В полученных из силана с помощью тлеющего разряда аморфных гидрогенизированных пленках кремния обнаружено сужение движением линии ЯМР протонов [57].

Все эти результаты, полученные на разных стеклах, позволяют предполагать, что явление быстрой подвижности молекул (атомов) является общим свойством неупорядоченных систем самого различного происхождения.

1.4. Модели и теории β -релаксации

Природа β -релаксации в неупорядоченных средах в настоящее время активно обсуждается в литературе. Предложено уже довольно много различных теорий или модельных представлений. Ввиду большого коли-

чества этих работ мы ограничимся лишь кратким их обсуждением. Подробности можно найти в соответствующих ссылках. Подчеркнем еще раз, что здесь не рассматриваются модели, связанные с какой-либо конкретной спецификой строения молекул вещества: например, с наличием переходов между разными их конформациями, возможностью в случае полимеров движения различных кинетических структурных элементов, перестройками ближайшего окружения между известными для данного вещества кристаллографическими полиморфными структурами и т. д. Явление β -релаксации является общим свойством неупорядоченных сред, данные же модели необходимой общностью не обладают.

Для аморфных тел свойственно распределение структурных параметров (межмолекулярных расстояний и углов), характеризующее набор различных реализаций взаимного расположения молекул. Естественно предполагать, что существование этого распределения приводит к появлению в веществе областей с пониженной молекулярной плотностью, что, в свою очередь, приводит к повышению молекулярной подвижности в указанных областях. Эта гипотеза [1] фактически лежит в основе всех гетерогенных моделей β -релаксации.

Отметим, что для интерпретации такого важного экспериментального результата, как наличие четко разделенных по частоте (или температуре) двух максимумов α - и β -релаксации, сформулированная гипотеза нуждается в усилении: рыхлые микрообласти по своим динамическим свойствам должны значительно отличаться от своего окружения.

С формальной точки зрения нельзя исключать предельную ситуацию, когда рыхлые области имеют плотность, равную нулю, т. е. соответствуют пустым полостям внутри вещества. В [47] указывается на аналогию результатов, полученных методом ЯМР для подвижности молекул в органических стеклах и адсорбированных на поверхностях пор цеолитов (диаметр пор 13 \AA), что могло бы моделировать эту предельную ситуацию. В настоящее время, однако, нет никаких данных, которые бы свидетельствовали о наличии таких или близких по размеру пустот в аморфном теле.

Коэн и Грест [19] предложили поставить в соответствие каждой элементарной ячейке аморфного веще-

ства некоторую величину, характеризующую ее объем. Этот объем флуктуирует от ячейки к ячейке. Если он превышает определенное критическое значение, то данная ячейка в целом твердого вещества будет находиться в так называемом жидкоподобном состоянии. Соседние жидкоподобные ячейки могут без энергетических затрат обмениваться друг с другом свободным объемом (последний есть объем ячейки за вычетом собственного объема молекул). В рамках этой модели описание стеклования вещества рассматривается как разновидность задачи протекания (перколяции) — переходу стекло — жидкость соответствует образование бесконечного жидкоподобного кластера. Жидкоподобные кластеры должны, по-видимому, характеризоваться высокой молекулярной подвижностью, что и может служить причиной β -релаксации.

Сходные представления были развиты С. В. Немилковым [58] при теоретическом анализе термодинамических функций стекол. Согласно [58], в стеклах имеются два вида упорядочения — по типу метастабильной жидкости и по типу кристалла. Однако последнее не есть образование кристаллической фазы. В частности, области упорядочения не имеют фазовых границ. В [58] также делается вывод, что два типа упорядочения в стеклах должны соответствовать двум временам (или двум спектрам времен) подвижности молекул.

В теории Рао-Рао [10] предполагается, что стекло представляет собой конгломерат кластеров более упорядоченного вещества, распределенных в менее упорядоченной матрице, или «соединительной ткани». Молекулы в упорядоченном состоянии дают вклад в α -релаксацию, в неупорядоченном — в β -релаксацию (аналогичная точка зрения высказывалась Джохари [1]).

Строгий подход к определению распределения структурных параметров в неупорядоченных средах предложен в [59, 60] на основе результатов машинного моделирования внутренних напряжений в веществе на атомном уровне. Показано, что можно ввести понятие дефекта аморфной структуры как области, в которой напряжения существенно отличаются от средних по веществу значений. Вводятся два вида дефектов — области с локальным сжатием (p -дефекты) и с локальным растяжением (n -дефекты). Кроме того, существуют области сильных сдвиговых напряжений (τ -дефекты). Дефекты p - и n -типа включают в свой состав 10—20 атомов.

Позднее на основе представлений о дефектах p - и n -типа В. Г. Ростиашвили и др. [12] была построена флуктуационная теория структурной релаксации, в которой рассчитывались динамические характеристики молекул. Показано, что распределение флуктуаций плотности при нелинейном законе их диссипации приводит к появлению α - и β -релаксаций, которые определяются динамикой флуктуаций, относящихся соответственно к максимуму функции распределения и к её хвосту (флуктуации низких плотностей). Время β -релаксации при $T = T_{ст}$, согласно расчетам [12], составляет примерно 10^{-5} с, что находится в соответствии с диэлектрическими измерениями.

Флуктуационная теория стеклования, однако, применима только вблизи температуры стеклования и не описывает всего интервала вязкостей от обычной маловязкой жидкости до твердого стекла. Поэтому с ее помощью нельзя интерпретировать данные по температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации в ЯМР. Заметим в этой связи, что во всех опубликованных к настоящему времени теоретических работах обсуждаются только диэлектрические измерения. К сожалению, не менее важные результаты по ЯМР-релаксации остались без внимания исследователей.

В работе Джохари [61] обсуждается возможная связь между явлением β -релаксации и существованием в стеклах ДУС. Двухуровневые системы были постулированы рядом исследователей в 1972 г. [62, 63] с целью объяснения температурной зависимости теплоемкости и теплопроводности в аморфных материалах при гелиевых температурах. К настоящему времени показано, что ДУС являются весьма общим свойством неупорядоченных сред и в рамках этих модельных представлений удастся объяснить многие их особенности [3, 4]. Двухуровневые системы обусловлены существованием в структуре вещества несимметричных двухъямных потенциалов. В каждой из ям имеется свой основной уровень энергии. Небольшая величина барьера между ямами позволяет отдельным атомам или даже их группам туннелировать с одного уровня на другой. Эти переходы можно наблюдать в экспериментах по распространению акустических волн в веществе [64]. При высоких температурах возможны надбарьерные переходы.

Известно много различных микроскопических моделей ДУС [3, 4], но все они не могут считаться доказанными. Коэном и Грестом [19, 65] было высказано предположение, что образование ДУС связано с существованием жидкоподобных кластеров. Близкая модель предполагается Джохари [61] в качестве причины β -релаксации. Концентрация локальных областей (кластеров) с высокой подвижностью, согласно [61], составляет 10^{16} на моль вещества.

Все эти модели β -релаксации имеют гетерогенную природу, а соответствующая высокая подвижность молекул относится к молекулам, локализованным в пределах некоторых областей вещества (двухъямные потенциалы в модели ДУС, по-видимому, также локализованы). В последнее время, однако, появилось несколько гомогенных моделей быстрого ориентационного движения в стеклах.

Простейшую гомогенную модель можно, казалось бы, сконструировать исходя из аналогии с ориентационно-разупорядоченными пластическими кристаллами. Для них характерна быстрая ориентационная подвижность молекул, положения же самих молекул в решетке со временем не меняются либо меняются очень медленно за счет диффузии. Можно предположить, что β -релаксация в стеклах появляется как раз из-за того, что стекла частично обладают свойствами пластического кристалла. Однако исследования пластических кристаллов показали, что ориентационная подвижность в них приводит к появлению двух максимумов диэлектрических потерь [1], форма и температурная зависимость которых такие же, как в молекулярных стеклах. Это сходство возникает вследствие ориентационной разупорядоченности пластических кристаллов (существование двух типов релаксации, как неоднократно отмечалось, является общим свойством неупорядоченных сред). Поэтому причину β -релаксации в стеклах надо искать не в возможной близости их свойств с пластическими кристаллами, а в общих особенностях структуры неупорядоченных сред.

В работах Кивелсона и др. [66, 67] предлагаются гомогенные модели движения, согласно которым разделение на α - и β -релаксацию связано с существованием двух типов потенциалов межмолекулярных взаимодействий. В угловом пространстве частицы один из потенциалов представляет собой совокупность многих

близкорасположенных узких и мелких ям, другой — небольшое количество широких и глубоких [66]. Первый тип потенциала связан с β -, второй — с α -релаксацией. В [67] предполагается, что последняя обусловлена конечным временем жизни тех существующих в структуре стекла напряжений, которые ответственны за β -релаксацию. Из моделей следует, что механизм приводящего к β -релаксации движения состоит в последовательных поворотах молекул на малые углы. При этом в случае низкой вязкости релаксация определяется не α -, как утверждалось в литературе [1], а β -процессом.

С такими выводами, на наш взгляд, трудно согласиться. При понижении вязкости пик диэлектрической α -релаксации плавно переходит в единый пик диэлектрических потерь, пик же β -релаксации весьма существенно отличается от последнего как формой, так и интенсивностью. Механизм ориентационного движения исследовался методом импульсного ЭПР для спиновых зондов (т. е. для примесных молекул). Об этих работах речь пойдет в следующей главе. Исследования, проведенные указанным методом, не подтверждают модель последовательных малых поворотов.

В [67] вводится понятие температуры «разветвления» единого релаксационного процесса на α -и β -процессы.

Напомним, что наличие этой точки достаточно надежно следует из данных по температурной зависимости времен ЯМР-релаксации.

В последнее время рядом исследователей с целью описания стеклования жидкостей разрабатывается так называемая теория спаренных мод [68—72], в которой рассчитывается временная корреляционная функция флуктуаций плотности вещества. При некоторой критической температуре T_c , обычно на 30—150° более высокой, чем $T_{ст}$ корреляционная функция при $t \rightarrow \infty$ становится равной отличной от нуля константе. Это означает, что при T_c появляются области вещества с «замороженной» во времени плотностью. При этом происходит также нарушение эргодичности системы, т. е. для фазовой траектории системы в ее многомерном конфигурационном пространстве оказывается доступной лишь часть названного пространства. Существование α - и β -релаксации в рамках теории спаренных мод рассматривалось в [18, 71, 72].

В [73] проводится сопоставление температур разветвления релаксационного процесса и T_c для различных стеклющихся жидкостей. В пределах экспериментальной точности их определения эти температуры оказываются близкими.

В целом уровень развития теоретических представлений, на наш взгляд, пока нельзя считать удовлетворительным. Многие модели имеют слишком умозрительный характер. Не все экспериментальные факты находят в них свое объяснение (например, данные ЯМР-релаксации). Из-за недостаточной разработанности моделей возникают трудности с их экспериментальной проверкой.

О структуре аморфных тел. В описанных моделях быстрых молекулярных движений явно или неявно содержатся определенные допущения об общих закономерностях строения неупорядоченных сред. В частности, гетерогенные модели предполагают существенные неоднородности в структуре вещества — типа жидкоподобных кластеров. Поэтому вопрос о справедливости той или иной модели движения следовало бы связывать с имеющимися данными о структуре неупорядоченных сред. К сожалению, несмотря на то что вопросы структуры аморфных тел постоянно обсуждаются в литературе (см. монографии [12, 74—77]), устоявшейся и общепринятой концепции пока нет. Значительная часть исследователей, рассматривая аморфные системы, придерживается модели полностью неупорядоченной однородной структуры (неупорядоченная сетка Захариазена [15, 76]). Однако имеется немало результатов, указывающих на заметную вариацию в этих системах параметров упорядоченности.

К числу достаточно определенных фактов относятся следующие. Основная особенность структуры аморфных тел — отсутствие дальнего порядка (или трансляционной симметрии) в расположении молекул. В то же время с большой определенностью можно говорить о наличии в стеклах ближнего порядка: координационное число, межмолекулярные углы и расстояния распределены в довольно узких пределах [78]. Иными словами, ближайшее окружение молекулы приблизительно такое же, как в кристалле аналогичного состава. В настоящее время имеется значительное количество данных, указывающих на необходимость введения для описания структуры аморфных тел понятия среднего

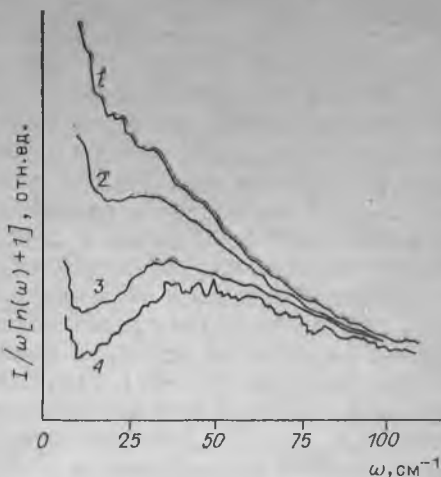
порядка [79]. Под этим понимается корреляция во взаимном расположении атомов и молекул на расстояниях порядка нескольких межмолекулярных. Следует отметить особенность для стекол, состоящих более чем из одного компонента. Здесь возможны значительные композиционные неоднородности на расстояниях порядка $100-1000 \text{ \AA}$ [80].

В стеклах отсутствуют свойственные кристаллам дефекты структуры в виде вакансий и дислокаций. Неустойчивость вакансий показывает моделирование на ЭВМ методом молекулярной динамики [81]. Понятие дислокации при отсутствии дальнего порядка теряет смысл. Наиболее вероятны здесь дефекты локальной плотности, напряжений и упорядочения. На возможность существования таких дефектов указывают обсуждавшиеся выше результаты моделирования структуры стекла на ЭВМ [60] (дефекты p -, n - и τ -типов).

В последнее время стало появляться все больше экспериментальных данных, свидетельствующих о существовании в неупорядоченных средах различных микронеоднородностей упорядочения или плотности с масштабом порядка $10-100 \text{ \AA}$. Прежде всего здесь необходимо отметить многочисленные данные по низкочастотному комбинационному рассеянию света в оптически прозрачных аморфных средах [2].

Эффект комбинационного рассеяния возникает из-за возбуждения различных колебаний в структуре вещества, поэтому в спектрах комбинационного рассеяния содержится информация о динамике и структуре молекул и решетки. На рис. 5 показаны спектры комбинационного рассеяния света в глицерине при разных температурах. Кроме центральной линии релеевского рассеяния (на рисунке не приводится), для переохлажденной и застеклованной жидкости в этих спектрах наблюдается явно выраженный дополнительный пик. Частота его максимума ω_{\max} существенно меньше обычных частот внутримолекулярных колебаний. В литературе за этим пиком закрепилось название бозонного. Это связано с тем, что температурная зависимость интенсивности пика в твердых стеклах определяется числом колебательных возбуждений, подчиняющимся статистике Бозе (температурный фактор зависимости учтен в знаменателе ординаты на рис. 5).

Рис. 5. Низкочастотный спектр комбинационного рассеяния света в глицерине при температурах, К: 300 (1), 260 (2), 220 (3), 175 (4) [2].



Многочисленные исследования В. К. Малиновского и сотрудников [2] и других авторов показали, что наличие бозонного пика в спектрах рассеяния света является общим свойством аморфных материалов независимо от их конкретной химической структуры (оксиды, халькогениды, органические стекла, полимеры и т. д.). Все исследованные вещества существенно отличаются своими характеристиками: температурой стеклования (от 180 до 1500 К), типом ближайшего порядка и др. Это позволяет предположить, что бозонный пик связан с некоторыми общими фундаментальными свойствами неупорядоченных сред. Форма пика, построенного в едином масштабе энергий как функция ω/ω_{\max} , оказывается одинаковой для разных веществ (ω_{\max} меняется для разных систем в интервале 20—100 см^{-1}). Бозонный пик существует не только в твердом стекле, но и в переохлажденной жидкости. При повышении температуры он постепенно сливается с крылом линии Рэля (см. рис. 5).

Физическая природа бозонного пика в настоящее время обсуждается в литературе. Для описания низкоэнергетических возбуждений в аморфных материалах в некоторых работах [82, 83] привлекается модель низкоразмерных фактонных возбуждений. В [2], однако, справедливо указывается, что пока неизвестны физические основания появления в низкомолекулярных неупорядоченных веществах структур фактально-

го типа. Другая модель заключается в предположении о существовании в аморфных материалах так называемых мягких ангармонических потенциалов [84]. Эти потенциалы возникают вследствие ослабления, в результате флуктуаций, жесткости связи с соседями для отдельного атома или группы атомов. Однако и эта модель пока недостаточно разработана для того, чтобы ее можно было привлекать к объяснению экспериментов по низкочастотному комбинационному рассеянию.

Наиболее развита и обоснована, на наш взгляд, модель, предполагающая существование в стеклах структурных корреляций размером порядка нескольких десятков ангстрем [85—87]. Частота максимума бозонного пика в рамках этой модели определяется соотношением av/R_c , где v — скорость звука; R_c — радиус пространный корреляции; a — коэффициент порядка единицы. Это соотношение имеет простой физический смысл: оно определяет частоту поверхностных колебательных мод сферической частицы радиуса R_c . Таким образом, появление бозонного пика, согласно этой модели, обусловлено возбуждением колебаний дефектов упорядочения или плотности как целых. Величина R_c в низкомолекулярных органических стеклах — порядка 10—20 Å [2], в полимерах она может быть в несколько раз больше [88]. Данная модель подтверждена экспериментально для различных модельных систем.

О наличии в стеклах квазилокальных колебательных мод свидетельствуют также данные по неупругому рассеянию нейтронов и фазовой релаксации примесных электронных состояний [89]. В [90] показано, что измеряемая методом неупругого рассеяния холодных нейтронов низкоэнергетическая (2—10 МэВ) плотность колебательных состояний имеет универсальный вид в разных стеклообразных материалах.

Отметим также уже сравнительно давно выполненную работу по изучению поглощения и дисперсии звуковых, сдвиговых и электромагнитных волн в высоковязких жидкостях [91]. В этой работе для объяснения экспериментальных данных предлагается гипотеза о микрогетерогенности этих сред: включения упорядоченного расположения молекул распределены в неупорядоченной компоненте вещества.

Ряд данных указывает на то, что структурные микрогетерогенности появляются задолго до стеклования

вещества — еще в переохлажденной жидкости. К таким данным относятся обсуждавшиеся выше результаты исследования низкочастотного комбинационного рассеяния света, поглощения и дисперсии волн в сильновязких жидкостях, а также результаты моделирования методом молекулярной динамики локальных флуктуаций и упорядочения в жидких и аморфных металлах [92]. Согласно последним, структура стекла может отличаться от структуры жидкости вплоть до температур, вдвое превосходящих температуру стеклования. Все эти факты находятся в качественном согласии с тем, что разветвление на α - и β -релаксацию наблюдается при температурах, существенно больших температуры стеклования.

Таким образом, к настоящему времени накоплен достаточно обширный экспериментальный материал, позволяющий предполагать существование в стеклах структурных неоднородностей с размерами порядка десятка или нескольких десятков ангстрем. Это оправдывает построение гетерогенных моделей быстрой ориентационной релаксации. Однако для выяснения связи между структурой неупорядоченных сред и динамикой молекул в них необходимо, разумеется, проводить специальные исследования.

Глава 2

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТЕКЛУЮЩИХСЯ СРЕДАХ

Метод спиновых зондов и меток позволяет получать информацию о важных типах молекулярного движения — таких, как движение примесных молекул, селективно меченных фрагментов больших биомолекул, молекулярное движение в сложных гетерогенных системах и др. Роль зондов и меток играют обычно стабильные нитроксильные радикалы, которые либо растворены в веществе в небольшой концентрации (зонды), либо ковалентно связаны с определенными участками макромолекул (метки).

Нитроксильные радикалы представляют собой стабильные в обычных условиях парамагнитные молекулы

(за редким исключением органические) с общим фрагментом NO, который содержит неспаренный электрон. При исследовании жидкостей и стекол нитроксильные радикалы как зонды используются в малых концентрациях, порядка сотых долей процента. При таких концентрациях между молекулами добавки могут находиться десятки молекул растворителя, что позволяет в большинстве случаев пренебречь влиянием добавки на свойства основного вещества. Поэтому нитроксильные радикалы моделируют поведение примесных молекул. В этом одно из основных отличий информации, получаемой методом ЭПР, от данных диэлектрической и ЯМР-релаксации, где изучаются либо чистые вещества, либо смеси разных веществ с сопоставимыми количествами компонентов.

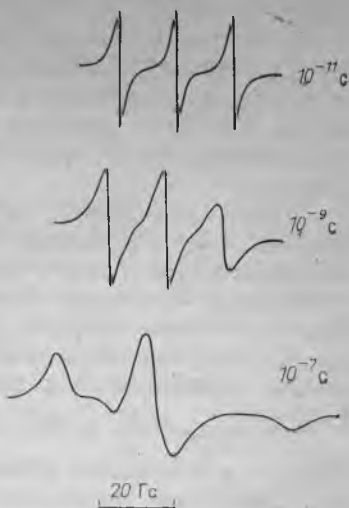
Ориентационное движение примесных молекул, как это будет следовать из материала настоящей главы, в значительной мере определяется быстрым процессом β -релаксации. В следующей главе будет показано, к каким практически важным результатам может приводить явление быстрой ориентационной подвижности примесных молекул.

2.1. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов

Явление ЭПР возникает для находящихся в постоянном магнитном поле H_0 частиц, содержащих неспаренные электроны, — органических свободных радикалов, парамагнитных ионов, атомов и др. При воздействии на систему переменного магнитного поля $H_1(t)$ происходят переходы между зеемановскими спиновыми уровнями электронного спина. Переходы происходят, когда выполняется условие резонанса — частота переменного поля ω соответствует разности энергий между этими уровнями: $\omega = g\beta H_0/\hbar$ (здесь g — так называемый g -фактор; β — магнетон Бора; \hbar — постоянная Планка). Спектры ЭПР регистрируются как интенсивность поглощения переменного поля при его фиксированной частоте ω и медленной развертке постоянного поля спектрометра H_0 .

Форма спектров ЭПР определяется различными взаимодействиями неспаренного электрона — спи-орбитальным (оно влияет на величину g -фактора), магнитными диполь-дипольными со спинами окружаю-

Рис. 6. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов при трех различных временах ориентационного движения (3-см диапазон длин волн) [101].



щих электрон ядер и др. Эти взаимодействия обычно анизотропны, т. е. зависят от направления H_0 ; при быстром вращении частицы они усредняются, что приводит к изменению формы спектров. На рис. 6 в качестве примера приведены спектры ЭПР нитроксильных радикалов. Основная их структура — триплет — вызвана анизотропным сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с ядром азота ^{14}N ($I = 1$). Спектры приведены для трех разных времен вращения частиц в растворе. Из формы спектров можно определять времена вращения в определенном временном диапазоне (обычно от 10^{-10} до 10^{-7} с).

Методы, которые используются для изучения вращательного движения нитроксильных радикалов в стационарной ЭПР-спектроскопии, исчерпывающим образом описаны в литературе [93—97]. Приведем лишь краткую сводку основных сведений, которые будут необходимы при изложении последующего материала.

Положения в спектре ЭПР резонансных линий нитроксильного радикала, соответствующих его заданной мгновенной ориентации относительно внешнего магнитного поля H_0 , определяются спин-гамильтонианом [94]:

$$\hbar\mathcal{H} = \beta S \hat{g} H_0 + \gamma \hbar S \hat{A} I - \gamma_N \hbar H_0 I, \quad (9)$$

где S и I — операторы спинов неспаренного электрона и ядра азота парамагнитного фрагмента NO ; \hat{g} и \hat{A} — соответственно g -тензор и тензор СТВ между электроном и ядром; γ и γ_N — гиромагнитные отношения для свободного электрона и ядра азота.

В гамильтониане (9) пренебрежено квадрупольным взаимодействием ядра азота (в случае ^{14}N) и СТВ с дру-

гими, кроме азота, ядрами. Эти ядра, в большинстве случаев протоны, могут принадлежать как самому радикалу, так и ближайшим молекулам. Они дают вклад в уширение резонансных линий, обычно описываемый путем введения лоренцева или гауссова контура линии резонансного поглощения для каждой ориентации радикала.

Далее, для обычно используемого в ЭПР-спектроскопии 3-ого (X) диапазона СВЧ-полей в (9) можно пренебречь последним членом, описывающим взаимодействие с магнитным полем ядерного спина. В [99] было показано, что для этого диапазона с точностью до 0,2 Гс положение резонансных линий может быть задано приближенным гамильтонианом вида

$$\hbar\mathcal{H} = \beta g_{zz} H_0 S_z + \gamma \hbar S_z (A_{zx} I_x + A_{zy} I_y + A_{zz} I_z). \quad (10)$$

При этом положение резонансных линий определяется приближенным выражением [94]

$$H_m(\theta, \varphi) = \frac{\hbar\omega}{g(\theta, \varphi)\beta} - mA(\theta, \varphi), \quad (11)$$

где m — проекция спина ядра азота на ось квантования; θ и φ — углы сферической системы координат, задающие ориентацию поля H_0 в системе главных осей g -тензора; ω — частота СВЧ-поля спектрометра. Величины $g(\theta, \varphi)$ и $A(\theta, \varphi)$ определяются формулами

$$g(\theta, \varphi) = g_{11} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{22} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{33} \cos^2 \theta, \quad (12)$$

$$A(\theta, \varphi) = (A_{11}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + A_{22}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + A_{33}^2 \cos^2 \theta)^{1/2},$$

где g_{ii} и A_{ii} ($i = 1, 2, 3$) — главные значения тензоров. В (12) учтено то обстоятельство, что системы главных осей g -тензора и тензора СТВ для нитроксильных радикалов обычно совпадают. Далее, для многих задач оба эти тензора можно считать близкими к аксиально-симметричным. В этом случае $g(\theta, \varphi)$ и $A(\theta, \varphi)$ перестают зависеть от φ :

$$g(\theta) = g_{\perp} \sin^2 \theta + g_{\parallel} \cos^2 \theta, \\ A(\theta) = (A_{\perp}^2 \sin^2 \theta + A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)^{1/2}, \quad (13)$$

где введены соответствующие обозначения для перпендикулярных и параллельных компонент аксиальной симметрии тензоров.

Для ^{14}N ($I = 1$) m имеет значения $+1, 0, -1$. В этом случае спектр ЭПР состоит из трех линий. Для ^{15}N ($I = 1/2$) m имеет значения $+1/2$ и $-1/2$, спектр ЭПР состоит из двух линий.

Укажем также формулу, по которой рассчитывается форма линии ЭПР в полиориентированных системах в отсутствие движения. Обозначив $f(H_0 - H)$ функцию, описывающую контур неразрешенного СТВ с ядрами матрицы, для формы линии $E(H_0)$ имеем

$$E(H_0) = \sum_m \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\varphi f(H_0 - H_m(\theta, \varphi)), \quad (14)$$

где $H_m(\theta, \varphi)$ дается выражением (11).

При вращении радикала его резонансные поля изменяются вследствие угловой зависимости $g(\theta, \varphi)$ и $A(\theta, \varphi)$; m в (11) также может принимать различные значения из-за изменения направления оси квантования ядерного спина.

В теории обычно рассматривают случаи быстрого и медленного вращения частицы. Случай быстрого вращения определяется условием $\tau \ll (\gamma \Delta H)^{-1} \sim 10^{-8}$ с, где ΔH — характерная ширина сверхтонкой компоненты спектра ЭПР неподвижных радикалов в полиориентированной среде. При быстром вращении наступает обменное сужение спектра ЭПР, который для ^{14}N состоит в этом случае из трех хорошо разрешенных компонент (см. рис. 6). Ширины этих линий рассчитываются на основе теории Рэдфильда и имеют вид [94]

$$\delta H(m) = (A + Bm + Cm^2)\tau + X, \quad (15)$$

где величина X введена для учета всех не связанных с движением источников уширения. Константы A, B и C в приближении $(\omega\tau)^2 \gg 1$ определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\gamma}{10} [(A^{(0)})^2 + 2(A^{(2)})^2] + \frac{\omega^2}{30\gamma} [(g^{(0)})^2 + 2(g^{(2)})^2], \\ B &= \frac{2\omega}{15} [g^{(0)}A^{(0)} + 2g^{(2)}A^{(2)}], \\ C &= \frac{\gamma}{12} [(A^{(0)})^2 + 2(A^{(2)})^2], \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$g^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2g_{33} - g_{11} - g_{22}), \quad g^{(2)} = \frac{1}{2} (g_{11} - g_{22}), \quad (17)$$

$$A^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2A_{33} - A_{11} - A_{22}), \quad A^{(2)} = \frac{1}{2} (A_{11} - A_{22}).$$

Подчеркнем, что τ в (15) есть время корреляции флуктуирующих в ходе вращения анизотропных составляющих тензоров второго ранга \tilde{g} и \tilde{A} . Общепринятым обозначением в этом случае является время τ_2 , где 2 указывает ранг тензора. Однако в ЭПР-спектроскопии обычно этот индекс опускается.

Величину X в (15) можно исключить путем сравнения интенсивностей разных компонент спектра. В обычной записи спектров ЭПР в виде первой производной спектра поглощения как функции магнитного поля интенсивность линий обратно пропорциональна квадрату их ширины. Поэтому путем несложных преобразований из (15) можно получить [94]:

$$\tau = K_{m_1 m_2} \delta H(m_2) \{ [I(m_2)/I(m_1)]^{1/2} - 1 \}, \quad (18)$$

где $I(m)$ — интенсивность соответствующих компонент спектра (см. рис. 6); $K_{m_1 m_2}$ — константа. Для измерения удобнее всего пара компонент с $m = -1, +1$. Для этой пары

$$K_{-11} = \frac{\sqrt{3}}{4B}. \quad (19)$$

Для нитроксильных радикалов часто используются так называемые стандартные (наиболее типичные) значения компонент g -тензора и тензора СТВ [94]:

$$A_{33} = 31 \text{ Гс}, \quad A_{11} = A_{22} = 5,2 \text{ Гс}, \quad (20)$$

$$g_{33} = 2,0027, \quad g_{11} = 2,0089, \quad g_{22} = 2,0061.$$

Для этих значений коэффициент K_{-11} равен $6,65 \times 10^{-10}$ с/Гс.

Соотношение (18) применяют для определения τ в диапазоне $6 \cdot 10^{-11}$ с $< \tau < 10^{-9}$ с. В интервале 10^{-9} с $< \tau < 7 \cdot 10^{-9}$ с используют специальную номограмму [100, 101].

В области быстрых движений форма спектра ЭПР от модели движения (вращение путем скачков, непре-

рывной диффузии, свободной диффузии и т. п.) не зависит.

В области медленных движений $\tau > 10^{-8}$ с для расчета формы спектра ЭПР используют подходы, основанные на методе стохастических уравнений Лиувилля. Описание способов определения τ в этом случае можно найти в работах [94, 95, 97, 100—102]. Определение τ осложняется здесь тем, что форма спектра зависит также от модели движения, причем для разных моделей можно подобрать такие различные значения τ , что расчетная форма спектра ЭПР будет близка к экспериментальной.

Таким образом, раздельное определение времени τ и модели движения в области медленных движений из спектров стационарного ЭПР 3-см диапазона встречает серьезные трудности. Заметим, что в ранних работах такие попытки делались неоднократно [95, 103, 104]. Однако наблюдаемые в этом случае незначительные отклонения между расчетной формой спектра для разных моделей не являются убедительными, так как при детальном сравнении с экспериментом необходимо учитывать такие усложняющие обстоятельства, как, например, реальную форму контура уширения, обусловленного неразрешенным СТВ с ближайшими протонами.

На спектр ЭПР существенное влияние оказывает анизотропия вращения радикала. Подробно этот вопрос рассмотрен в [94].

В атласе спектров ЭПР нитроксильных радикалов [101] приведены расчетные спектры для разных времен, моделей и степеней анизотропии движения.

При $\tau > 10^{-7}$ с вращение нитроксильного радикала становится настолько медленным, что форма его спектра ЭПР перестает зависеть от времени τ . Временная граница определяется следующим. В области медленных движений уширение линий в единицах частоты порядка $1/\tau$. Это уширение при $\tau > 10^{-7}$ с маскируется неразрешенным СТВ с протонами матрицы, так как оно для органических матриц порядка 10^7 Гц.

ЭПР в 2-мм диапазоне длин волн. Серьезное развитие в последнее десятилетие получила спектроскопия ЭПР в миллиметровом диапазоне длин волн [105—107]. В этом диапазоне ЭПР проведены исследования молекулярной подвижности меток и зондов [106, 107].

Значительное повышение резонансного магнитного поля по сравнению с обычным 3-см диапазоном позво-

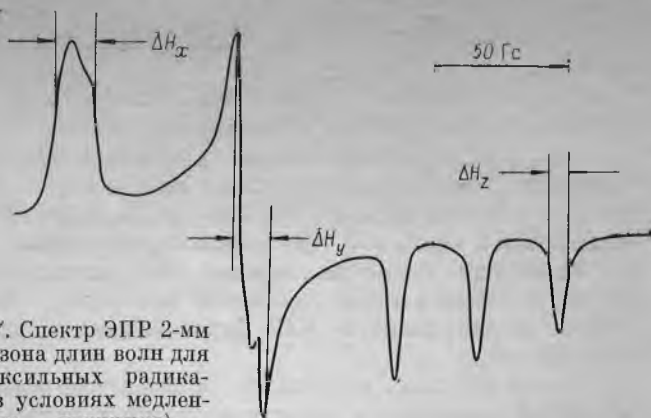


Рис. 7. Спектр ЭПР 2-мм диапазона длин волн для нитроксильных радикалов (в условиях медленного движения).

Указаны ширины линий, из величин которых определяются времена движения.

ляет добиться хорошего разрешения всех компонент g -тензора. В качестве примера на рис. 7 приведены спектры ЭПР в 2-мм диапазоне для нитроксильного радикала (ср. с рис. 6). Применительно к изучению молекулярных движений нитроксильных радикалов переход из 3-см в 2-мм диапазон имеет еще ряд преимуществ. Во-первых, улучшение спектрального разрешения анизотропных магнитных взаимодействий приводит к более заметной зависимости спектров ЭПР от анизотропии и модели движения. Подробно эти вопросы обсуждаются в [108—110]. Обычно для определения модели и анизотропии изучаются уширение и сдвиг за счет движения разных компонент спектра. Во-вторых, примерно на порядок расширяется временной диапазон для измерений времен τ в области быстрых движений — вплоть до $\tau \approx 10^{-11}$ с. При этом граница между медленными и быстрыми движениями также смещается на порядок в область малых τ . Однако граница чувствительности спектров ЭПР к движениям в области больших времен в обоих методах примерно одинакова. В-третьих, вблизи предельно медленных движений, когда $\tau \approx 10^{-7}$ с, спектры ЭПР в 3-см области допускают неоднозначную интерпретацию: изменения в спектре могут происходить за счет как движения, так и температурной зависимости констант СТВ [111]. В 2-мм диапазоне вращения при этих временах проявляют себя в уширении разрешенных компонент

спектра, которое в первом приближении определяется только временем τ .

В атласе спектров 2-мм диапазона ЭПР нитроксильных радикалов [112] приведены расчетные спектры при наличии изотропных и аксиальных вращений для моделей броуновской и скачкообразной диффузии. Атлас таких спектров существенно облегчает извлечение структурной и динамической информации по спектрам 2-мм ЭПР для нитроксидов, спиновых меток и зондов на их основе.

ЭПР с переносом насыщения (ЭПР ПН). Этот метод разработан с целью расширения в спектроскопии ЭПР исследуемого временного интервала в область $\tau > 10^{-7}$ с. В нем применяется нелинейная регистрация спектров: используется высокая мощность СВЧ-поля, при которой наступает насыщение сигнала [113] или записывается в условиях насыщения сигнала ЭПР на второй гармонике модуляции поля H_0 , сдвинутый по фазе на 90° относительно основной гармоники модуляции [96, 114].

Спектры ЭПР ПН оказываются чувствительными к очень медленным движениям — вплоть до τ порядка 10^{-3} с (регистрируемые нелинейными методами молекулярные движения с $\tau > 10^{-7}$ с иногда называются сверхмедленными). Эффект достигается благодаря конкуренции переноса насыщения в спектрах ЭПР за счет модуляции внешнего магнитного поля H_0 и вращательного движения частиц. ЭПР ПН особенно часто применяется в исследованиях методом спиновых меток и зондов различных биологических систем. Достоинством метода является возможность применения серийных спектрометров ЭПР.

В методе ЭПР ПН отсутствует, однако, наглядная физическая картина явления. Для объяснения формы спектра необходимо проводить громоздкие расчеты. На эти спектры, кроме времени τ , оказывает влияние и ряд других параметров (напряженность СВЧ-поля, времена продольной и поперечной спиновой релаксации и др.), обычно для изучаемых систем известных лишь весьма приблизительно. Интерпретация еще более усложняется, если движение анизотропно, или вместо одного времени вращения следует вводить понятие распределения времен τ , либо если заведомо невозможно использовать при интерпретации результатов представление о броуновском непрерывном механизме вращательной диффузии.

2.2. Динамика спиновых зондов в стеклюющихся низкомолекулярных жидкостях по данным стационарного ЭПР

Подвижность стабильных нитроксильных радикалов, спиновых зондов, в обычных изотропных жидкостях исследовалась стационарным методом ЭПР в большом количестве работ. Обзорные результаты приведены в [93—95]. В этих работах решались как чисто методические задачи, направленные на развитие теории формы спектра ЭПР в условиях вращения, так и различные физико-химические проблемы, связанные с изучением температурной зависимости времени вращения, выяснением физической модели вращения, его анизотропии, исследованием влияния сольватации и т. п.

В переохлажденных вязких жидкостях времена вращательной подвижности τ попадают в диапазон медленных и очень медленных ($\tau > 10^{-7}$ с) движений. В области больших вязкостей для растворов радикалов в переохлажденных органических жидкостях обычно обнаруживались отклонения от формулы Стокса — Эйнштейна — Дебая (4) в сторону уменьшения τ — подвижность здесь оказывалась более высокой, чем это предсказывает теория. Однако эти отклонения наблюдались при временах τ , близких к границе применимости метода ЭПР ($\tau \approx 10^{-7}$ с). В этом случае интерпретация результатов может быть неоднозначна из-за того, что, во-первых, неизвестна физическая модель вращения и, во-вторых, вращение здесь можно спутать с температурной зависимостью констант СТВ (см. п. 2.1).

Наиболее сильное отклонение от (4) — вплоть до эффекта отсутствия зависимости от температуры времени τ начиная с $\tau \approx 10^{-7}$ с — наблюдалось в дибутилфталате [115, 116]. Этот результат нельзя, по-видимому, объяснить спецификой модели движения. В [117] была изучена температурная зависимость спектров ЭПР нитроксильных радикалов в дибутилфталате в 2-мм диапазоне длин волн. Для этого диапазона, как отмечалось выше, обработка спектров исключает ошибки, связанные с возможным влиянием на интерпретацию спектров температурной зависимости констант СТВ. В [117] был подтвержден вывод [115, 116] о слабой температурной зависимости τ в области больших

вязкостей. Более подробно результаты этих измерений будут описаны в п. 2.6.

Таким образом, данные [115—117] указывают на высокую подвижность спиновых зондов в низкомолекулярных жидкостях вблизи точки стеклования. Эта подвижность может быть существенно более высокой, чем подвижность, приводящая к α -релаксации.

На замедление температурной зависимости τ в области больших вязкостей для нитроксильных радикалов и молекул ClO_2 в различных органических стеклующихся растворителях указывается также в [118].

Аналогичные данные о быстрых движениях спиновых зондов известны для твердых аморфных полимеров [97, 98], пластических кристаллов [10, 119], твердой аморфной фазы нематических жидких кристаллов [120].

Метод ориентированного спинового зонда. Такие зонды возникают при облучении некоторых веществ плоскополяризованным светом [121—123]. В результате образуются парамагнитные центры, спектр ЭПР которых зависит от их ориентации относительно внешнего магнитного поля. Из анализа изменений формы спектров ЭПР с течением времени после облучения можно судить о кинетике разориентирования зондов. Кинетика измеряется в диапазоне времен от нескольких минут до нескольких суток, т. е. это совсем иной диапазон, чем в обычном методе ЭПР. Движения с такими временами могут реализоваться в твердом стекле при температурах, существенно меньших $T_{ст}$. Особенностью кинетических кривых в некоторых случаях является их ступенчатый характер [123].

Двойной электрон-электронный резонанс (ДЭЭР). Этот метод заключается в насыщении мощным стационарным СВЧ-полем спектра ЭПР на определенной резонансной частоте ω_1 и наблюдении влияния этого насыщения на интенсивность линии ЭПР на другой резонансной частоте ω_2 . Наблюдаемые эффекты обусловлены тем, что вращение частицы приводит к переносу насыщения по спектру ЭПР. Подробно возможности метода ДЭЭР и используемая аппаратура описаны в [124, 125], в применении к изучению молекулярных движений — в [126]. Методом ДЭЭР нельзя разделять время подвижности и спин-решеточной релаксации. В экспериментах обычно ставится задача изучения не временных характеристик движения, а его механизма (модели).

В [127] с помощью ДЭЭР исследовалась вращательная подвижность нитроксильных радикалов в переохлажденном *втор*-бутилбензоле. Экспериментальные спектры сравнивались с расчетными. Установлено, что согласие наблюдается для скачковой модели со средним углом поворота 0,15 рад. Однако в этих расчетах не учитывались наблюдаемые в эксперименте заметные сигналы матричного ДЭЭР, которые появляются из-за запрещенных переходов с участием протонов матрицы. Поэтому согласие теории и эксперимента в [127] нельзя, на наш взгляд, считать удовлетворительным.

Интересным результатом [127] является незначительность температурной зависимости эффектов передачи насыщения в области больших вязкостей, что может означать, в свою очередь, слабую температурную зависимость времени τ .

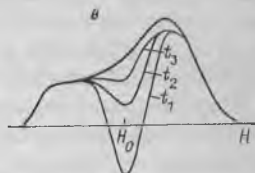
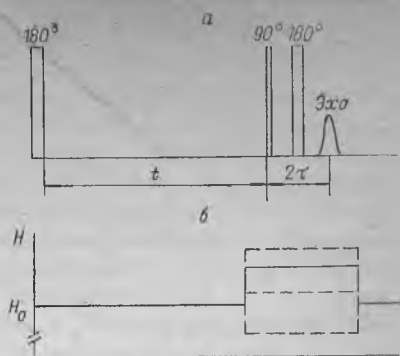
Кроме нитроксильных радикалов, в качестве зондов используются такие парамагнитные частицы, в которых либо отсутствуют магнитные ядра, либо СТВ с ними очень слабое. Преимуществом здесь является несложность теоретического описания и более простая связь между положением резонансной линии и ориентацией зонда. В [128] исследованы спектры ДЭЭР серного радикала S_5^+ в стекле серной кислоты, в [129] — дитиолатного комплекса никеля в стеклах хлороформа и н-бутанола, в [130] — перекисного радикала в полистироле. Все эти частицы характеризуются анизотропным g -тензором. По зависимости эффекта ДЭЭР от частотной расстройки $\omega_1 - \omega_2$ сделаны выводы о механизме подвижности. Оказалось, что движение частиц нельзя удовлетворительно описать ни в модели некоррелированных скачков, ни в модели непрерывной диффузии [126]. Данные ДЭЭР хорошо, однако, объясняются в рамках модели с экспоненциальной зависимостью вероятности поворота от угла. Возможности метода ДЭЭР в изучении механизма движения обсуждаются также в [131].

2.3. Методы импульсного ЭПР для изучения молекулярной подвижности

Недостатками стационарного метода ЭПР, как отмечалось выше, являются нечувствительность к очень медленным движениям, когда $\tau > 10^{-7}$ с, и трудности с определением механизма движения. Не решают этих

Рис. 8. Временная последовательность СВЧ-импульсов (а) и изменения магнитного поля (б) в методе ЭСЭ ПН. в — схема эволюции провала, выжигаемого в спектре ЭПР первым импульсом.

Кривые получены при равных фиксированных задержках t и медленной развертке скачка магнитного поля (показана штриховой линией).



проблем и различные модификации стационарного метода ЭПР.

В последнее время получил развитие ряд методов импульсного ЭПР для изучения молекулярной подвижности. Это методы насыщения-восстановления в электронном спиновом эхо (ЭСЭ) [132, 133], насыщения-восстановления в ЭПР с временным разрешением [134—138], ЭСЭ с переносом намагниченности (ЭСЭ ПН) [11, 139—141], двухмерной ЭСЭ-спектроскопии с Фурье-преобразованием [142—147]. Сравнительный анализ возможностей разных методов проведен в [148]. Этот анализ и полученные к настоящему времени результаты исследования показывают, что для изучения молекулярной подвижности наиболее прямым и информативным является метод ЭСЭ ПН. Поэтому здесь мы ограничимся кратким описанием лишь последнего.

В экспериментах используется спектрометр ЭСЭ, оборудованный дополнительным устройством для скачка магнитного поля. Сигнал ЭСЭ возникает в результате действия двух или нескольких СВЧ-импульсов (несущая частота импульсов определяется из условия ЭПР) на образец, содержащий парамагнитные частицы и находящийся в магнитном поле H_0 . Амплитуда этого сигнала пропорциональна намагниченности образца M_z . Подробно явление ЭСЭ и принципы устройства спектрометров описаны в [149]. Последовательность СВЧ-импульсов в методе ЭСЭ ПН схематически показана на рис. 8. На каком-либо участке анизотропно уши-

ренного спектра ЭПР СВЧ-импульсом выжигается провал, внутри которого происходят частичное или полное насыщение продольной намагниченности M_z электронных спинов радикалов или даже ее инверсия до $-M_z$. В последнем случае угол поворота вектора намагниченности равен 180° , этот случай и показан на рис. 8. Затем производится наблюдение за перераспределением намагниченности на другие участки спектра ЭПР, для чего используется двухимпульсная последовательность СВЧ-импульсов, формирующая сигнал ЭСЭ. Магнитное поле H_0 в течение периода формирования сигнала эха скачком меняется на $H_0 + \Delta H_0$ с тем, чтобы обеспечить измерение намагниченности M_z на разных участках спектра ЭПР. Детальное описание используемой техники дано в [139—141].

Параметры импульсной схемы (см. рис. 8) имеют обычно следующие характерные значения. Время между вторым и третьим эхоформирующими СВЧ-импульсами составляет 150—200 нс, в экспериментах оно фиксировано. Длительность импульсов может меняться от 20 до 100 нс, их амплитуды достигают нескольких гауссов. Минимальное время между первым и вторым СВЧ-импульсами t определяется крутизной переднего фронта скачка поля ΔH_0 и составляет обычно 2—3 мкс. Амплитуда скачка меняется от 0 до 50—60 Гс, его направление может переключаться в сторону как увеличения, так и уменьшения магнитного поля.

При сканировании ΔH_0 с фиксированным временем t амплитуда сигнала эха описывает форму провала, выжигаемого первым СВЧ-импульсом (см. рис. 8). Эксперименты с разными t позволяют, таким образом, исследовать временную эволюцию провала в спектре ЭПР. Если этот спектр уширен анизотропными взаимодействиями, то вращение находящейся в полиориентированной среде частицы должно приводить к переносу неравновесной намагниченности.

После воздействия первого насыщающего СВЧ-импульса площадь провала уменьшается со временем по экспоненциальному закону с характерным временем T_1 . Таким образом, измеряемые в этом методе времена вращения лежат в области $\tau \leq T_1$. Обычно для нитроксильных радикалов в вязких жидкостях и стеклах времена спин-решеточной релаксации T_1 порядка 10^{-4} — 10^{-3} с [166].

Кроме вращения, могут существовать и другие механизмы переноса намагниченности. Обычно они ведут к

незначительному уширению провала или могут быть легко идентифицированы с помощью соответствующих экспериментальных приемов. Например, перенос намагниченности за счет спин-спиновых взаимодействий между радикалами может быть обнаружен в опытах с разными концентрациями радикалов [150, 151].

Важным достоинством метода ЭСЭ ПН является возможность получения прямой информации о механизме изменения ориентации частицы. Если, например, частица вращается путем скачков на большие углы, то провал будет перераспределяться сразу по всему спектру ЭПР, при вращении же путем последовательных малых поворотов должно наблюдаться постепенное уширение провала.

В ЯМР близкие по постановке эксперименты по выжиганию провала в анизотропно уширенных спектрах были использованы в работе [54] для исследования механизма и температурной зависимости ориентационных движений в переохлажденном глицерине (см. п. 1.3).

2.4. Эффекты переноса намагниченности в спектрах ЭПР спиновых зондов в стеклюющихся средах

Типичный результат эксперимента в методе ЭСЭ ПН по выжиганию провала в спектре ЭПР растворенных в переохлажденной жидкости нитроксильных радикалов показан на рис. 9 [11]. Используются радикалы V (см. приложение). Пятичленное кольцо данного радикала имеет жесткую плоскую структуру, группы NO лежат в плоскости кольца [152]. Радикалы растворены в переохлажденном дибутилфталате ($T_{ст} = 166$ К). На рис. 9 приводятся положения по полю линий спектра ЭПР, соответствующих разным ориентациям оси аксиальной симметрии g -тензора и тензора СТВ относительно направления внешнего магнитного поля. При этом пренебрегается дополнительными, связанными со взаимодействием с ядрами матрицы, источниками уширения линий. Три компонента сверхтонкой структуры (СТС) спектра определяются тремя возможными величинами проекции спина ядра ^{14}N ($m = 0, \pm 1$) на свою ось квантования (см. п. 2.1).

Технически записывать форму провала можно начиная с $t_{\min} = 3$ мкс. Но ее можно получить и при $t \simeq 0$ путем значительного снижения температуры, ког-

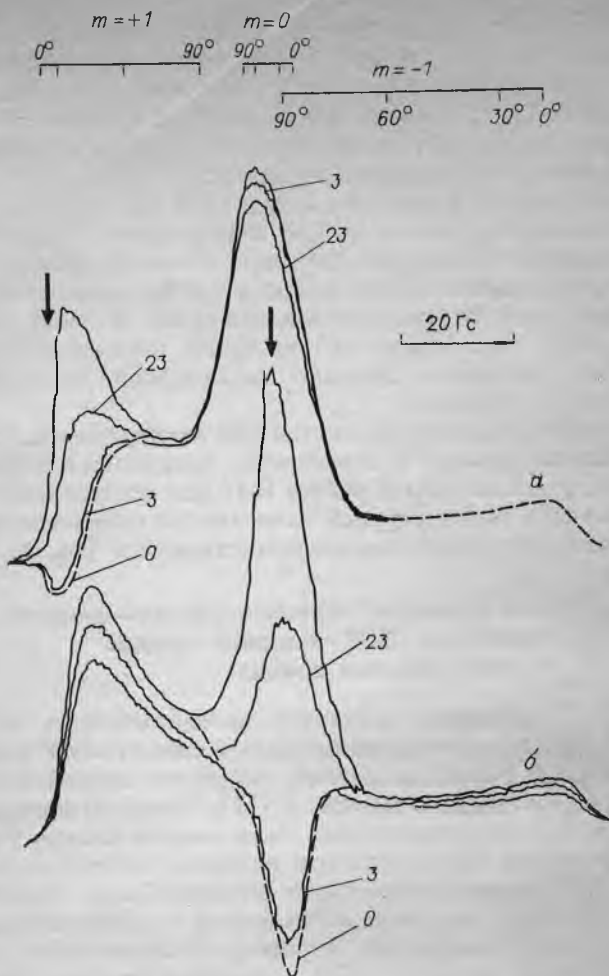


Рис. 9. Временная эволюция провала в спектре ЭПР нитроксильных радикалов в дибутилфталате вблизи $T_{ст}$ для двух разных значений магнитного поля (указаны стрелками), в которых действует выжигающий импульс (спектры а и б) [11].

Цифры у кривых означают время (мкс) после действия импульса. Указаны положения по полю соответствующих различным ориентациям радикала и разным проекциям m ядерного спина линий поглощения. Часть спектра а для скачка поля недоступна.

да перенос намагниченности при $t = 3$ мкс еще не проявляется из-за увеличения времен релаксации. Таким образом и была получена форма провала, показанная на рис. 9 штриховой линией.

Из рис. 9 следует, что в спектрах ЭПР наблюдаются заметные эффекты переноса намагниченности как внутри каждой компоненты СТС, так и между ними. Для случая, показанного на рис. 9, *a*, перенос намагниченности внутри возбуждаемой компоненты ($m = 1$), правда, невелик по величине, но тем не менее надежно превышает ошибку эксперимента.

Перенос намагниченности внутри компонент. Анализ эффектов переноса внутри отдельной компоненты имеет большое значение. Эти эффекты позволяют непосредственно следить за ориентацией частицы. Из рис. 9, *a* можно сделать качественный вывод, что перенос намагниченности происходит сразу по всей возбуждаемой компоненте СТС. Действительно, внутри возбуждаемой компоненты $m = 1$ правее начального провала ($t = 0$) кривые, описывающие форму провала, для $t = 3$ и $t = 23$ мкс практически совпадают. Иными словами, внутри возбуждаемой компоненты постепенного перераспределения провала не наблюдается.

Перенос намагниченности сразу по всей компоненте СТС, как отмечалось в п. 2.3, может иметь место только из-за изменений в ориентации частицы путем скачков на большие углы.

В области спектра, где действует насыщающий импульс, изменение интенсивности происходит за счет двух процессов: переноса возбуждения из-за вращения и спин-решеточной релаксации. Если первый не эффективен, то восстановление намагниченности позволяет определить T_1 , что легко сделать, используя координаты $\ln\{1 - I(t)/I(\infty)\} - t$, которые преобразуют кинетику восстановления в линейные анаморфозы. Эта линейность исчезает, если эффективны оба процесса, причем отклонение от линейности в данном случае должно приводить к сближению кинетических кривых, построенных для разных точек спектра, из-за стремления намагниченности к равномерному перераспределению по спектру. Именно такая картина наблюдается в эксперименте (рис. 10). Отметим, однако, что кривые на рис. 10 не стремятся к одной асимптотической линии. Последнее означает, что при возбуждении края спектра не происходит равномерного перераспределения намагниченности по спектру ЭПР. Как будет показано ниже, этот факт находит свое объяснение в рамках соответствующей модели ориентационного движения.

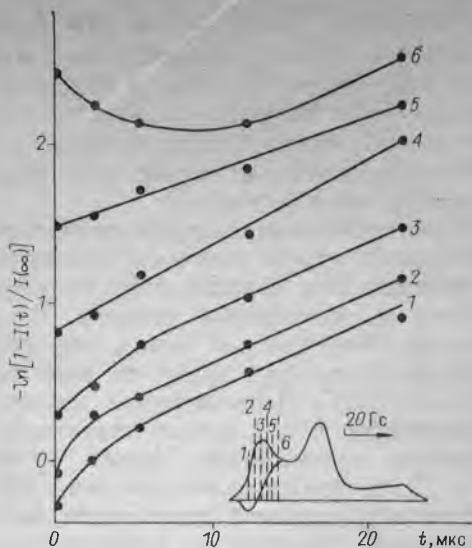


Рис. 10. Кинетика интенсивности $I(t)$ сигнала ЭСЭ нитроксильных радикалов в дибутилфталате в разных резонансных полях [11].

Поля и форма провала при $t = 0$ показаны на врезке.

Перенос намагниченности между компонентами.

Перенос между компонентами, как и в предыдущем случае, здесь происходит из-за стохастического изменения ориентации радикала. Но в данном случае кроме вращательного движения эффективными могут быть и ориентационные колебания (либрации или качания). Оба процесса при использовании нитроксильных зондов и меток приводят к случайной модуляции магнитных полей на ядре атома азота, обусловленных спином неспаренного электрона. Если эти поля меняются быстрее, чем частота ларморовской прецессии ядра в своем локальном магнитном поле, то будут возникать переходы между разными ядерными состояниями. Основной вклад в локальное поле дает электронный спин. Поэтому ларморовская частота ядра определяется вторым членом правой части гамильтониана (9), она равна $\sim 10^8$ Гц. Отметим, что для оценки возможности возникновения переходов между ядерными состояниями обратное этой частоте время (порядка 10^{-8} с) надо сравнивать не с временем оседлой жизни в определен-

ной ориентации, а с временем перескока между разными ориентациями.

Кроме приведенных на рис. 9 и 10 результатов эксперимента в дибутилфталате, эффекты переноса намагниченности столь же подробно исследовались для спиновых зондов в толуоле [139], в водно-глицериновых смесях [141, 153, 165], а для спиновых меток и зондов — в аморфных полимерах [153, 154]. Эти полученные данные показывают, что общие закономерности переноса намагниченности для зондов и меток в неупорядоченных средах различного типа одинаковы. В широком диапазоне температур характерные времена переноса внутри и между компонент, согласно этим данным, близки между собой. Поэтому в обоих случаях перенос обусловлен, скорее всего, ориентационными движениями одного и того же типа. Ниже будет показано, что все эффекты переноса можно связать воедино путем выбора соответствующей модели вращательного движения.

Ориентационные колебания молекул также могут проявлять себя в экспериментах по переносу намагниченности. К сожалению, этот вопрос до сих пор не исследован ни теоретически, ни экспериментально.

Для зондов, захваченных в упорядоченной решетке, эффекты переноса намагниченности, по-видимому, не характерны. По нашим данным, для нитроксильных радикалов VIII в кристаллическом толуоле (радикалы не образуют здесь отдельной фазы, что легко проверяется по спектрам ЭПР) эффекты переноса как внутри компонент, так и между ними находятся вблизи погрешности эксперимента вплоть до температуры плавления.

Нитроксильные радикалы ^{15}N . Спектр ЭПР радикалов с ^{15}N ($I = 1/2$) состоит из двух компонент, что дает определенные упрощения при теоретическом рассмотрении. Ядра этого изотопа не обладают также квадрупольным моментом. Известно, что для ^{14}N основным механизмом ядерной спиновой релаксации в диамагнитных молекулах является модуляция анизотропного квадрупольного взаимодействия. Однако для парамагнитных молекул эффективность этого механизма должна быть низкой, так как энергия квадрупольного взаимодействия в NO-фрагменте на два порядка меньше величины энергии магнитного анизотропного сверхтонкого взаимодействия.

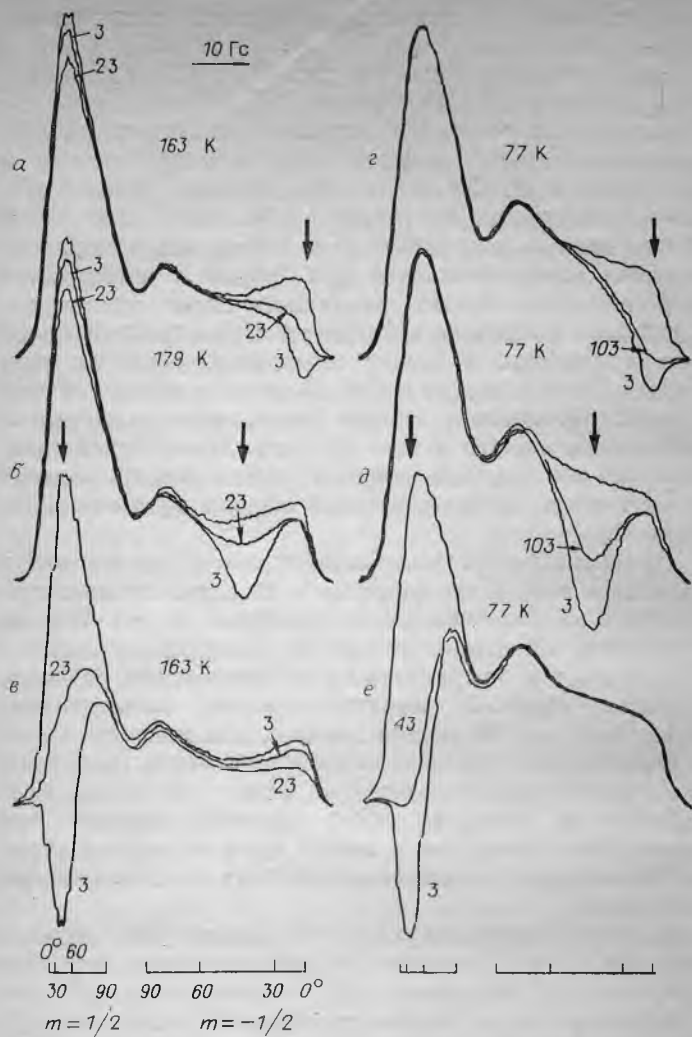


Рис. 11. Временная эволюция провала в спектрах ЭПР радикалов с ^{15}N для разных температур и различных положений выжигающего провала импульса (показаны стрелками) [157].

Цифры у кривых — время (мкс) после действия импульса.

Результаты экспериментов для радикалов в переохлажденном дибутилфталате представлены на рис. 11 [157]. В рассматриваемом случае используются радикалы той же химической структуры, что в рассмотрен-

ных выше случаях растворенных в дибутилфталате радикалов с ^{14}N (радикалы V). На рис. 11 показаны положения линий спектра ЭПР, соответствующих разным ориентациям оси аксиальной симметрии тензоров магнитных взаимодействий относительно направления внешнего магнитного поля.

Отметим такую особенность показанных на рис. 11 спектров ЭПР, как различие их форм вблизи температуры стеклования (166 К) и при 77 К. Как будет показано в следующем разделе, при 77 К форма близка к теоретической. Вблизи температуры стеклования искажение формы спектра возникает из-за различной скорости спада сигнала ЭСЭ в разных точках спектра для радикала, находящегося в условиях ориентационного движения. Отметим, что для этих экспериментов правильнее говорить не о спектре ЭПР, а о зависимости интенсивности сигнала ЭСЭ от напряженности внешнего магнитного поля H_0 . Последнее касается и данных рис. 9. Расчет зависимости сигнала ЭСЭ от напряженности H_0 проводился в [142] для разных моделей вращательного движения.

Основные особенности переноса намагниченности для нитроксильных радикалов с ^{15}N такие же, как и для радикалов с ^{14}N . Вблизи температуры стеклования, как следует из рис. 11, наблюдаются эффекты переноса внутри компонент и между ними. Особенно хорошо перенос внутри компонент заметен при 77 К. При этой температуре вымораживаются эффекты переноса между компонентами.

Кинетика переноса намагниченности для радикалов с ^{14}N и ^{15}N показана на рис. 12 [157], откуда следует, что характерные времена перераспределения намагниченности для обоих изотопов близки. При $t > 40$ мкс кривые сливаются и выходят на прямолинейные асимптоты. Из их наклона найдены времена спин-решеточной релаксации T_1 : 55 ± 4 мкс для ^{15}N и 42 ± 4 мкс для ^{14}N (измерения выполнены при температуре 187 К).

2.5. Расчеты переноса намагниченности для разных моделей ориентационного движения

Ориентационное движение нитроксильного радикала приводит к переносу намагниченности внутри компонент СТС вследствие угловой зависимости вели-

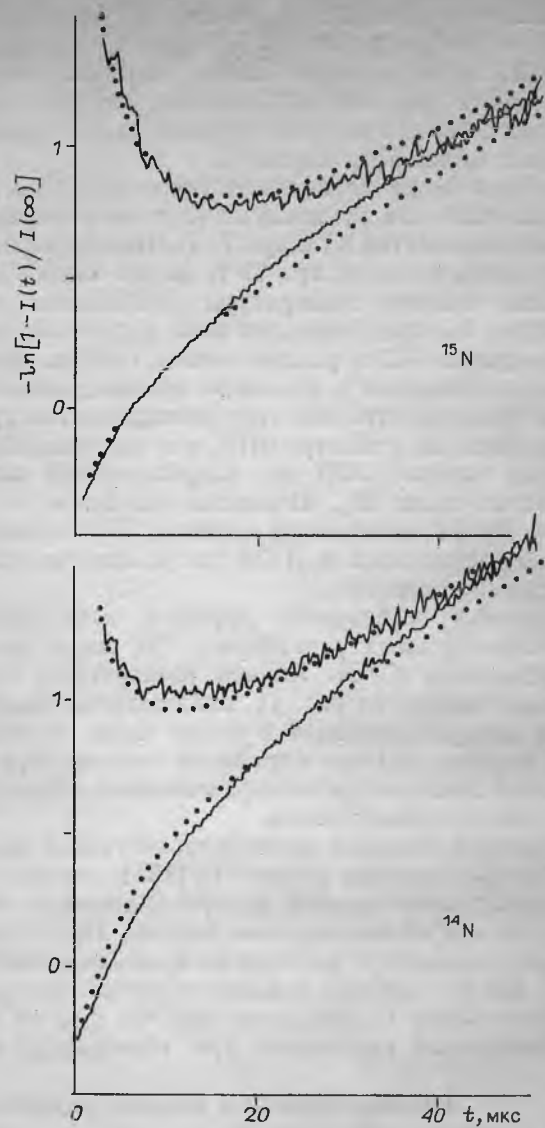
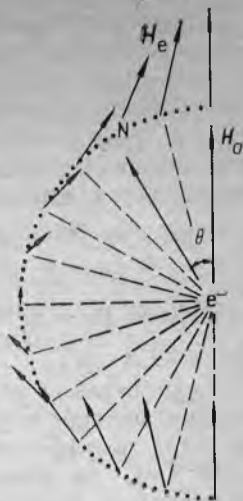


Рис. 12. Кинетика переноса намагниченности для радикалов с ^{15}N и ^{14}N .

Положения выжигающих провал импульсов такие же, как на рис. 9, б и 11, в. Нижние кривые — центр провала, верхние — высокополевой экстремум спектра в случае ^{15}N и низкополевой в случае ^{14}N [157]. Точки — расчет.

Рис. 13. Зависимость величины и направления действующего на ядро азота в нитроксильном радикале эффективного магнитного поля H_e электронного спина от угла θ между внешним магнитным полем H_0 и направлением оси аксиальной симметрии тензора СТВ радикала [140].



чины резонансного магнитного поля $H_m(\theta, \varphi)$ (см. (11)). Для переноса между компонентами должна меняться величина m проекции ядерного спина на ось квантования. Это изменение объясняется в рамках предложенной в [140] модели «переквантования».

Переквантование ядерного спина. Из гамильтониана (10) следует, что анизотропное СТВ между электронным и ядерным спинами может быть представлено как результат действия на ядерный спин эффективного магнитного поля H_e , создаваемого электронным спином. Величина этого поля для аксиально-симметричного тензора СТВ

$$H_e = \frac{\gamma}{2\gamma_N} A(\theta), \quad (21)$$

где $A(\theta)$ определяется выражением (13). Если ось X сферической системы координат лежит в плоскости, образованной внешним магнитным полем H_0 и осью аксиальной симметрии (ось Z обычно параллельна H_0), то вектор H_e можно записать в виде [140]

$$H_e = H_e \frac{m_S}{|m_S|} \left\{ \frac{A_{\perp} - A_{\parallel}}{A(\theta)} \sin \theta \cos \theta, 0, \frac{A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta}{A(\theta)} \right\}, \quad (22)$$

где m_S — проекция электронного спина на внешнее магнитное поле.

Рис. 13 показывает направление и величину эффективного магнитного поля, рассчитанного по формулам (21), (22) для разных ориентаций нитроксильного радикала. Наиболее значительные изменения в направлении этого поля наблюдаются для движений вблизи перпендикулярных ориентаций, когда $\theta \approx \pi/2$.

Если ориентация оси аксиальной симметрии радикала, задаваемая относительно направления внешнего магнитного поля углами θ_1 и φ_1 сферической системы координат, меняется на ориентацию с углами θ_2 и φ_2 , то угол χ между действующим на ядро эффективным магнитным полем в первом и втором положениях определяется выражением

$$\cos \chi = \{(1 - a)^2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\varphi_1 - \varphi_2) + (\cos^2 \theta_1 + a \sin^2 \theta_1)(\cos^2 \theta_2 + a \sin^2 \theta_2)\} \times \\ \times \{(\cos^2 \theta_1 + a^2 \sin^2 \theta_1)(\cos^2 \theta_2 + a^2 \sin^2 \theta_2)\}^{-1/2}, \quad (23)$$

где $a = A_{\perp}/A_{\parallel}$.

Если переход из одной ориентации в другую происходит быстрее периода ларморовской прецессии спина ядра в эффективном поле электронного спина ($\sim 10^{-8}$ с), то ядерный спин не будет адиабатически следовать за направлением поля электронного спина, благодаря чему и возникает эффект перекуантования.

Для иллюстрации этого эффекта рассмотрим пример. Пусть ядерный спин $I = 1/2$ и в начальный момент времени находится в состоянии с проекцией $m = +1/2$. Если внезапно изменить направление оси квантования, повернув ее на угол χ , то в новом базисе спин будет иметь проекцию в том же направлении с вероятностью $\cos^2(\chi/2)$ и в противоположном — с вероятностью $\sin^2(\chi/2)$ [158]. Для ансамбля спинов населенности соответствующих состояний $n_+(\theta, \varphi)$ и $n_-(\theta, \varphi)$ меняются согласно уравнению

$$\begin{bmatrix} n_+(\theta_2, \varphi_2) \\ n_-(\theta_2, \varphi_2) \end{bmatrix} = \widehat{W}(\chi) \begin{bmatrix} n_+(\theta_1, \varphi_1) \\ n_-(\theta_1, \varphi_1) \end{bmatrix}, \quad (24)$$

$$\text{где} \quad \widehat{W}(\chi) = \begin{bmatrix} \cos^2(\chi/2) & \sin^2(\chi/2) \\ \sin^2(\chi/2) & \cos^2(\chi/2) \end{bmatrix}. \quad (25)$$

Для ядерного спина $I = 1$ аналогичное изменение населенностей ядерных состояний с проекцией $m = +1, 0, -1$ при поворотах задается матрицей

$$\widehat{W}(\chi) = \begin{bmatrix} -\cos^4(\chi/2) & \sin^2(\chi)/2 & \sin^4(\chi/2) \\ \sin^2(\chi)/2 & \cos^2 \chi & \sin^2(\chi)/2 \\ -\sin^4(\chi/2) & \sin^2(\chi)/2 & \cos^4(\chi/2) \end{bmatrix}. \quad (26)$$

Для нитроксильных радикалов величина анизотропий тензора СТВ такова, что для величины параметра a

в формуле (23) выполняется условие $0,14 < a < 0,2$. Максимально возможное значение χ , рассчитанное по формуле (23), незначительно превышает угол $\pi/2$.

По механизму перекувантования ядерного спина и происходит вызванная вращением радикала миграция частоты между компонентами.

Отметим, что в первых расчетах переноса намагниченности в спектрах ЭПР нитроксильных радикалов [159] эффекты перекувантования учтены не были. В этих расчетах использовалась модель полностью некоррелированных случайных блужданий резонансной частоты по спектру ЭПР. Такая модель может, по-видимому, найти применение только для частиц, в которых СТВ отсутствует. Простая схема расчета переноса намагниченности для некоррелированных случайных блужданий по всему спектру предложена в [160].

Изотропные модели скачков и непрерывной диффузии. При изучении ориентационной подвижности молекул чаще всего обсуждаются две основные теоретические модели: модель скачков на произвольные углы и модель непрерывной диффузии в угловом пространстве [36]. В п. 2.3 уже говорилось о том, что эксперименты по выжиганию провала в анизотропно уширенном спектре позволяют сделать выбор между этими моделями.

В работах [161, 162] было показано, что для случая изотропных движений эти эксперименты позволяют не только различать скачки и диффузионное движение — соответственно полностью некоррелированный и коррелированный процессы ориентационных блужданий, — но и в рамках известной модели Иванова — Валиева [36] определять промежуточные степени корреляции этого процесса. В [161, 162] приводятся рекомендации по обработке с этой целью экспериментальных данных. Расчеты выполнены в приближении, когда $A_{\parallel} \gg A_{\perp}$.

Расчеты переноса намагниченности для обеих моделей были проведены в [140] для случая аксиальной симметрии тензоров магнитных взаимодействий. На рис. 14 показаны результаты этих расчетов. Для удобства спектры ЭПР представлены как функции $\cos\theta$. В таких координатах компоненты СТС равновесного спектра имеют одинаковые интенсивности для любого значения аргумента. Естественно, здесь пренебрегается всеми дополнительными источниками уширения линий. Расчеты по обеим моделям выполнены методом

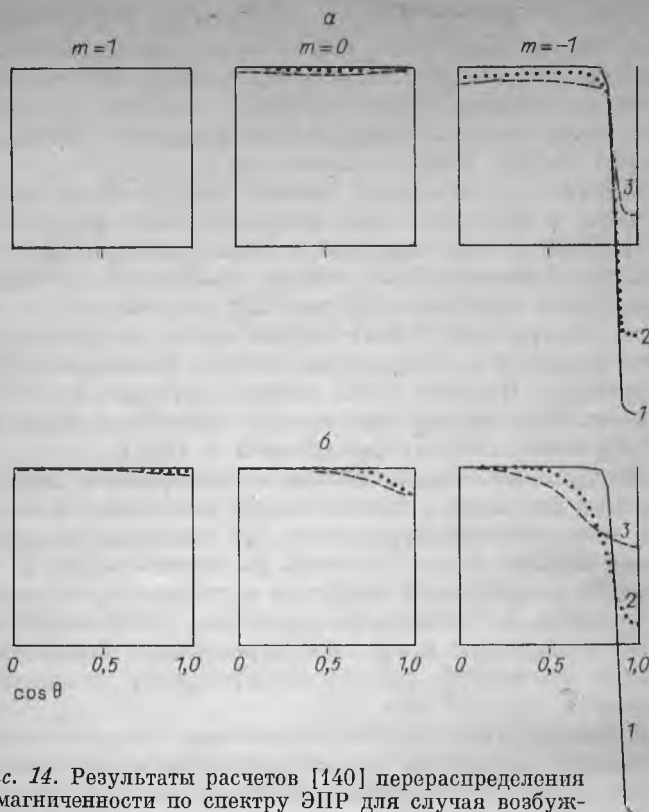


Рис. 14. Результаты расчетов [140] перераспределения намагниченности по спектру ЭПР для случая возбуждения края спектра.

a — скачки на произвольный угол: 1—3 — соответственно $t = 0$, $t = 0,3\tau$ и $t = \tau$ после выжигания провала; *b* — повороты на небольшие углы: 1—3 — соответственно $t = 0$, $t = 5\tau$ и $t = 15\tau$ после выжигания провала. Время τ в обоих случаях соответствует среднему времени нахождения в данной ориентации.

Монте-Карло. При этом случай непрерывной диффузии моделировался с помощью скачков на достаточно малые углы.

Из рис. 14 следует, что для непрерывной диффузии провал уширяется постепенно, для скачков наблюдается его перераспределение сразу по всей компоненте СТС. Сравнение с экспериментальными данными, полученными для радикалов в стеклющейся жидкости (см. рис. 9), показывает, что в эксперименте наблюдается последняя ситуация. В то же время относительная величина эффектов переноса намагниченности внутри компонент и между ними, согласно расчетам,

существенно выше, чем в эксперименте. Это несоответствие, видимо, связано с предположением об одинаковой доступности всех ориентаций при вращении молекул, принятом при расчетах. Действительно, так как для большинства переориентаций вероятность перекуантования много меньше единицы, намагниченность, согласно расчетам, стремится прежде всего перераспределиться по возбуждаемой компоненте СТС, перенос же в другие компоненты является более медленным процессом. Равноценность всех ориентаций для молекулы приводит к тому, что намагниченность перераспределяется равномерно — сначала по возбуждаемой СВЧ-импульсом компоненте, а затем по всему спектру ЭПР. В опыте (см. рис. 9, *a*) перенос намагниченности внутри компонент действительно происходит быстрее, но перераспределение намагниченности внутри компоненты идет неравномерно. Особенно хорошо отсутствие равномерного перераспределения намагниченности видно из рис. 10, на котором кинетические кривые не сливаются в одну линию.

Разные ориентации молекулы перестают быть равноценными при анизотропии движения — когда частоты вращения вокруг разных молекулярных осей не совпадают.

Анизотропное вращение. Расчеты переноса намагниченности для этой модели выполнены в работе [163], где рассмотрен случай предельно анизотропного типа движения — одноосного вращения. В этом случае эффекты анизотропии должны проявиться наиболее заметно. Одноосное вращение может моделировать различные реальные системы: спиновые метки в полимерах, спиновые зонды в жидких кристаллах, в соединениях включения и т. д. Расчеты в [163] проведены для скачкового механизма переориентаций относительно оси вращения и в приближении, когда $A_{\parallel} \gg A_{\perp}$. Эти расчеты показывают, что анизотропия вращения проявляется лишь при небольших углах (менее 30°) между осями вращения и аксиальной симметрии тензоров магнитных взаимодействий. При таких углах результат перераспределения намагниченности отличается от полностью равномерного. Небольшие отличия от равномерного перераспределения намагниченности отмечены также для углов $\sim 90^\circ$.

Пространственная ориентация осей вращения и аксиальной симметрии определяется структурными па-

раметрами нитроксильного радикала. Близость направлений этих осей, по-видимому, скорее исключение, чем правило. Выше отмечалось, что основные черты картины переноса намагниченности имеют универсальный характер для самых разных типов радикалов и матриц. Модель одноосного вращения, к сожалению, необходимой общностью не обладает.

Модель фиксированных ориентаций. Как известно, структура ближайшего окружения молекул в аморфных матрицах имеет довольно высокую степень упорядоченности, близкую к таковой для окружения молекул в кристаллической решетке. Естественно предполагать, что для молекулы в таком окружении в ходе вращательного движения будут доступны лишь некоторые, вполне определенные, фиксированные ориентации. Изменение самих этих ориентаций вследствие перестройки ближайшего окружения может быть более медленным, чем изменение ориентации данной молекулы. Такая модель, модель фиксированных ориентаций, впервые для объяснения результатов экспериментов в неупорядоченных средах была предложена в [139], а в [11, 157] для этой модели проведены численные расчеты переноса намагниченности.

Простейшей моделью фиксированных ориентаций является модель переходов только между двумя ориентациями. В общем случае вероятность нахождения в каждой из них может быть различной. Такая модель допускает точное численное решение для кинетики переноса намагниченности в спектрах ЭПР нитроксильных радикалов.

Для демонстрации основных особенностей решения рассмотрим сначала упрощенный случай, когда вероятность перекуантования при поворотах равна нулю, т. е. перенос между разными компонентами отсутствует.

Если пренебречь магнитными взаимодействиями несвязанных электронов с магнитными ядрами матрицы и считать g -тензор и тензор СТВ аксиально-симметричными, то положение линии каждого радикала в данной компоненте спектра ЭПР однозначно задается углом θ между направлением внешнего магнитного поля и осью аксиальной симметрии этих тензоров. Обозначим отношение населенностей в двух ориентациях как A (для удобства будем считать, что $A > 1$). Для каждого угла θ и азимутального угла φ сферической системы координат выделим в небольшом эле-

менте телесного угла (этот элемент одинаков для всех θ и φ) подансамбль радикалов с большей населенностью, который в результате поворота на угол α приобретает менее населенную ориентацию, определяемую углами θ' , φ' в таком же по величине элементе телесного угла. Зависящие от времени намагниченности подансамбля в обоих состояниях обозначим через $F(\theta, t)$ и $f(\theta', t)$, их отношение в равновесии, т. е. до действия выжигающего провала импульса, равно A . Тогда кинетические уравнения изменения намагниченностей имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dF(\theta, t)}{dt} &= -WF(\theta, t) + AWf(\theta', t), \\ \frac{df(\theta', t)}{dt} &= WF(\theta, t) - AWf(\theta', t), \end{aligned} \quad (27)$$

где W — скорость переходов из ориентации θ в ориентацию θ' .

Так как все ориентации в стекле равновероятны, существует симметричный подансамбль с намагниченностями $f(\theta, t)$ и $F(\theta', t)$. Уравнения изменения намагниченностей для них аналогичны (27). Суммарная намагниченность для радикалов с ориентацией θ $M(\theta, t) = F(\theta, t) + f(\theta, t)$. Решение кинетических уравнений (27) для суммарной намагниченности $M(\theta, t)$

$$\begin{aligned} M(\theta, t) &= \frac{(1 + A^2)M(\theta, 0) + 2AM(\theta', 0)}{(1 + A)^2} + \\ &+ \frac{2A}{(1 + A)^2} (M(\theta, 0) - M(\theta', 0)) \exp\{-(1 + A)Wt\}. \end{aligned} \quad (28)$$

Отметим, что в равновесии, до выжигания провала, величины $M(\theta, t)$ и $M(\theta', t)$ равны вследствие одинаковой величины элементов телесных углов для θ и θ' . Поэтому равновесные значения $M(\theta, t)$ можно принять равными единице для всех θ .

Теперь необходимо провести усреднение формулы (28) по всем возможным для данного угла поворота α углам θ' . Так как от азимутального угла сферической системы координат намагниченности не зависят, то можно считать, что все ориентации с углом θ имеют одно и то же направление в пространстве. Тогда для θ' имеем

$$\cos\theta' = \cos\alpha \cos\theta - \cos\gamma \sin\alpha \sin\theta, \quad (29)$$



Рис. 15. Результаты расчетов конечной формы провала в компоненте $m=1$ спектра ЭПР нитроксильного радикала (уширением линий за счет окружающих ядер пренебрегается) для модели переходов между двумя неэквивалентными положениями [11].

1 — $A = 1$; 2 — $A = 10$; 3 — начальная форма провала.

где γ — угол в основании конуса, образованного всеми возможными ориентациями, отличающимися на угол α от данного направления. Угол γ пробегает равновероятные значения в интервале от 0 до 2π . Поэтому усреднение можно представить в виде интеграла

$$\tilde{M}(\theta, t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} M(\theta, t) d\gamma, \quad (30)$$

где $M(\theta, t)$ определяется выражениями (28), (29). Равновесное значение $\tilde{M}(\theta, t)$ также равно единице.

Интеграл (30) легко рассчитывается численными методами. В расчетах [11] использовалась экспериментально измеренная форма провала. Пришлось, что значение угла α распределено равномерно в интервале $0 - \pi$. Результаты расчетов представлены на рис. 15 и 16. Рис. 15 показывает конечную форму провала при $t \rightarrow \infty$ для двух значений $A = 1$ и $A = 10$. Испол-

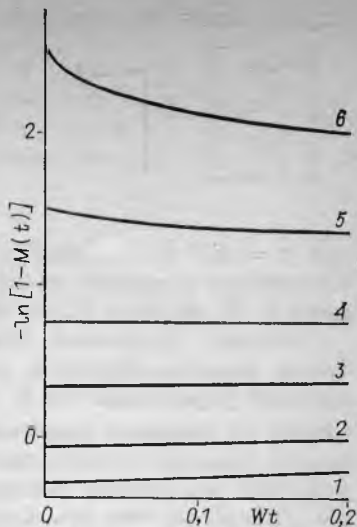
Рис. 16. Рассчитанная кинетика переноса намагниченности внутри компоненты $m = 1$ при $A = 10$ [11].

Начальная форма провала такая же, как на рис. 15. Обозначения кривых имеют тот же смысл, что на рис. 10.

зуются зависимость положения линии в спектре ЭПР от угла в соответствии с формулой (11) и значения тензоров: $g_{\parallel} = 2,0023$, $g_{\perp} = 2,0072$, $A_{\parallel} = 32$, $A_{\perp} = 5$ Гс. Расчет проводился для компоненты $m = 1$.

Из рис. 15 видно, что в модели обмена между фиксированными ориентациями даже при $A = 1$ конечное перераспределение намагниченностей по спектру неравномерно. Уменьшение ее в стороне от начального провала при $A = 10$ близко к наблюдаемому в эксперименте (см. рис. 9, а). (Перераспределение намагниченностей между компонентами должно уменьшить этот эффект в 3 раза.) Рис. 16 показывает рассчитанную кинетику переноса намагниченностей для $A = 10$. В расчете не учитывалась спин-решеточная релаксация. Поэтому кривые выходят на асимптотические прямые, параллельные оси абсцисс. Сопоставление с кривыми рис. 10 показывает качественное согласие теории и эксперимента: в обоих случаях наблюдаются сближение кривых и выход на асимптотические линейные зависимости.

Аналогичный анализ можно провести и с учетом перекуантования ядерного спина. Это проще сделать для ^{15}N , в случае которых получаются менее громоздкие выражения. При $I = 1/2$ необходимо рассматривать вместо двух возможных состояний четыре, намагниченности в которых обозначим как $F_{1/2}(\theta, t)$, $F_{-1/2}(\theta, t)$, $f_{1/2}(\theta', t)$, $f_{-1/2}(\theta', t)$ (индекс означает проекцию ядерного спина на направление своей оси квантования). Изменение намагниченностей во времени



определяется уравнениями

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} F_{1/2} \\ F_{-1/2} \\ f_{1/2} \\ f_{-1/2} \end{bmatrix} = W \begin{bmatrix} -1 & 0 & A(1-p) & Ap \\ 0 & -1 & Ap & A(1-p) \\ 1-p & p & -A & 0 \\ p & 1-p & 0 & -A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{1/2} \\ F_{-1/2} \\ f_{1/2} \\ f_{-1/2} \end{bmatrix}, \quad (31)$$

где $p = \sin^2(\chi/2)$; угол χ задается уравнением (23). Суммарная намагниченность для радикалов с ориентацией θ $M_m(\theta, t) = F_m(\theta, t) + f_m(\theta, t)$.

Систему уравнений (31) можно решить аналитически, получив формулы, аналогичные (28). После численного усреднения по θ' результатом является зависящая от времени намагниченность $\tilde{M}_m(\theta, t)$. В этой задаче довольно просто учесть локальное уширение линий ЭПР магнитным взаимодействием с ядрами матрицы. Допустим, что это взаимодействие можно аппроксимировать гауссовым распределением. Для резонансного поля H_0 зависящая от времени интенсивность линии ЭПР $E(H_0, t)$ задается в этом случае выражением (см. (14))

$$E(H_0, t) = \sum_{m=-1/2}^{1/2} \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \tilde{M}_m(\theta, t) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{(H_0 - H_m(\theta))^2}{2\delta^2} \right\}, \quad (32)$$

где δ — ширина распределения; $H_m(\theta)$ определяется формулами (11), (13). В (32) предполагается, что при поворотах радикала локальное магнитное поле не меняется.

Результаты численных расчетов на ЭВМ для разных A и начальных положений провала в спектре приведены на рис. 17. В расчетах использовалась близкая к экспериментальной (см. рис. 11, $\varepsilon - e$) форма провала при $t = 0$. Отличие состояло в том, что в центре провала начальная намагниченность принималась полностью инвертированной. В измерениях наблюдается лишь частичная инверсия, что связано с приборным уширением провала при наблюдении сигнала ЭСЭ (амплитуда СВЧ-импульсов, формирующих сигнал ЭСЭ, близка к ширине провала). Угол α между ориен-

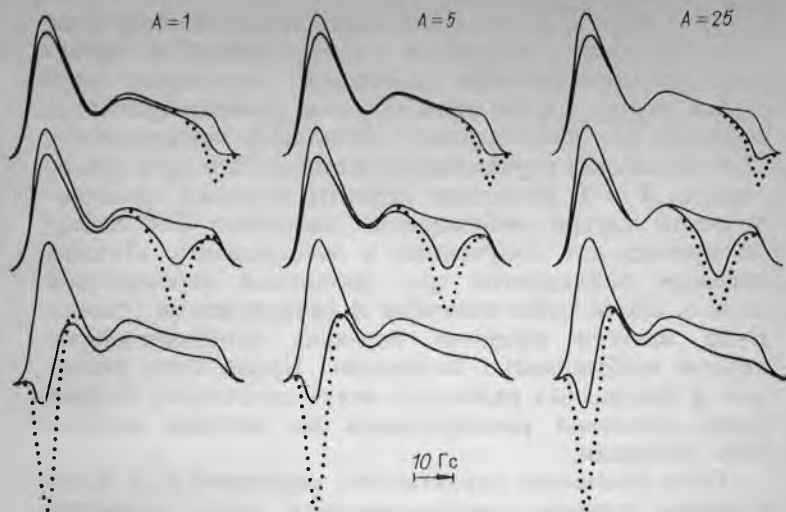


Рис. 17. Результаты расчетов переноса намагниченности в спектре ЭПР нитроксильных радикалов с ^{15}N для разных величин A отношения вероятности пребывания в двух ориентациях и разных положений начального провала [157].

Сплошные кривые соответствуют равновесному спектру (до выжигания провала) и спектру после выжигания с параметром $Wt = 10$. Точки — форма начального провала, $Wt = 0$.

тациями принимался равномерно распределенным в интервале от 0 до π . Остальные параметры (δ , g -тензор и тензор СТВ) указаны в [157]. Спектры на рис. 17 даны для $Wt = 10$. Это значение параметра Wt соответствует почти полному перераспределению намагниченностей в спектре.

Чтобы сравнить расчетные и экспериментальные спектры, необходимо учесть два следующих обстоятельства. Во-первых, как отмечалось, форма экспериментальных спектров вблизи температуры стеклования отличается от теоретической. Это отличие оказывается несущественным, если сравнивать в обоих случаях относительную глубину провала, т. е. величину $(E_0(H_0) - E(H_0, t)) / E_0(H_0)$, где $E_0(H_0)$ — равновесная интенсивность линии в резонансном поле H_0 . Во-вторых, в расчетных спектрах не учтена спин-решеточная релаксация. Для всех H_0 относительная глубина провала за счет этого процесса уменьшается на одинаковый множитель $\exp(-t/T_1)$.

С учетом обоих факторов можно провести детальное сопоставление расчетных и экспериментальных спектров. Это сопоставление показывает, что модель переходов между двумя ориентациями удовлетворительно передает все наблюдаемые особенности эксперимента. Для отношения вероятностей нахождения в двух ориентациях $A = 1$ расчетные эффекты переноса намагниченности внутри возбуждаемых компонент СТС заметно превосходят полученные в эксперименте. Лучшее согласие наблюдается для отношения вероятностей $A \approx 5$. Более точно величину A определить не удастся из-за малости эффектов переноса намагниченности внутри возбуждаемых компонент. Кроме того, значения A для разных радикалов могут отличаться. Скорее всего, интервал распределения их величин должен быть широким.

Если отношение вероятностей переходов $A \gg 1$, то кинетика переноса намагниченности (между разными компонентами) описывается выражением [157]:

$$\begin{bmatrix} M_{1/2}(\theta, t) \\ M_{-1/2}(\theta, t) \end{bmatrix} = C_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} + C_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \exp\{-\sin^2(\chi) Wt\} \quad (33)$$

для ^{15}N и

$$\begin{bmatrix} M_1(0, t) \\ M_0(\theta, t) \\ M_{-1}(\theta, t) \end{bmatrix} = C_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} + C_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} \exp\{-\sin^2(\chi) Wt\} + C_3 \begin{bmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix} \exp\left\{-3\sin^2(\chi) \left[1 - \frac{3}{4}\sin^2(\chi)\right] Wt\right\} \quad (34)$$

для ^{14}N . Константы в уравнениях (33), (34) находятся из начальных условий. Отметим, что при возбуждении центральной компоненты триплетного спектра в случае ^{14}N константа C_2 в (34) равна нулю.

Как следует из проведенного сравнения расчетов с данными эксперимента, предположение о существенно различных вероятностях пребывания в двух ориентациях ($A \gg 1$) является весьма оправданным. В [157] по уравнениям (33), (34) проводился расчет временной кинетики переноса намагниченности между разными компонентами СТС. Результаты показаны на рис. 12. Для достижения согласия с экспериментом для обоих

изотопов использовался лишь один подгоночный параметр — скорость переходов W из одной ориентации в другую. Распределение по углам α принималось равновероятным в интервале от 0 до π . Рис. 12 показывает удовлетворительное согласие между расчетной и экспериментальной кинетикой.

Существенно, что любое другое возможное распределение по углу поворота α должно включать значительную долю относительно больших углов $\alpha > \pi/3$. Действительно, при небольших углах поворота $\sin^2 \chi \ll 1$. Тогда эволюция намагниченности в случае ^{14}N определяется множителем $\exp(-3 \sin^2(\chi)Wt)$ (см. (34), в котором $C_2 = 0$). Сравнение с (33) показывает, что характерное время переноса намагниченности для ^{14}N должно быть тогда в 3 раза меньше, чем для ^{15}N . В эксперименте наблюдается их примерное равенство (см. рис. 12). Это означает, что множитель $\left(1 - \frac{3}{4} \sin^2(\chi)\right)$ в показателе экспоненты в (34) должен быть существенно меньше единицы, что выполняется для достаточно больших α . Расчеты с разными α показывают, что для выполнения этого условия α должно превосходить $\pi/3$.

Таким образом, модель фиксированных ориентаций даже в своем самом простом варианте — переходы молекулы между двумя ориентациями (неэквивалентными) — позволяет промоделировать как общую картину переноса намагниченности в спектрах ЭПР, так и его детальную кинетику. При этом требуется, чтобы углы между двумя ориентациями были достаточно большими.

Спиновая релаксация ядра азота. В заключение рассмотрим простую модель переноса намагниченности, в которой изменения ориентации радикала не происходит, но величина проекции спина ядра азота может случайным образом меняться. При этом не будут наблюдаться эффектов переноса намагниченности внутри отдельных компонент СТС, но весьма значительными могут быть эти эффекты между компонентами. Данная модель реализуется при малоамплитудных ориентационных колебаниях радикала (см. п. 2.4).

Расчетов кинетики переноса намагниченности для такой модели пока не проводилось, но известен конечный вид неравновесного спектра ЭПР. Для широкоспильных радикалов с ^{15}N ему соответствуют представленные на рис. 17 расчетные спектры с отношением вероятностей переходов между ориентациями $A = 25$.

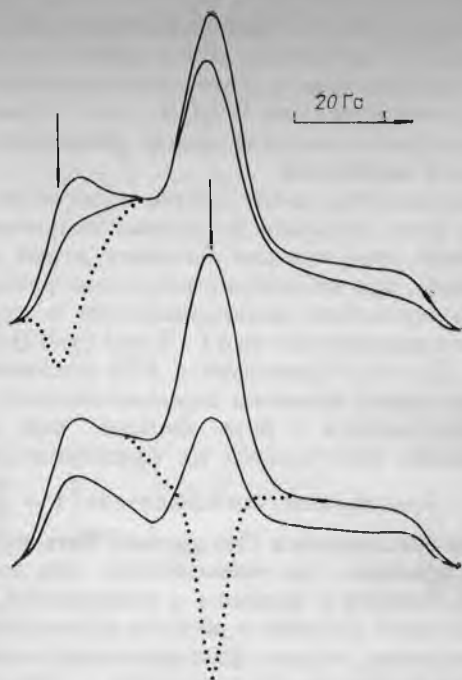


Рис. 18. Результаты расчетов переноса намагниченности в спектре ЭПР за счет релаксации спина ядра азота ^{14}N через бесконечное время после выжигания провала [11].

Точки — начальная форма провала, его положение в спектре указано стрелками.

Действительно, при таком A радикал находится практически лишь в одной ориентации.

Конечный вид неравновесного спектра легко рассчитать и для радикалов с ^{14}N . Обозначим как $P(H_0)$ функцию, описывающую начальную форму провала, т. е. $P(H_0)$ есть отношение намагниченности в точке поля H_0 при $t = 0$ к равновесной намагниченности в этой точке. Будем рассматривать случай ^{14}N для радикалов с аксиальной симметрией магнитных тензоров. Для каждого угла θ и значения m , определяющих, согласно (11), (13), положение резонансных линий, обмен происходит между тройкой линий, расположенных в полях $H_m(\theta)$, $H_{m'}(\theta)$, $H_{m''}(\theta)$, где все три величины m , m' , m'' относятся к разным компонентам СТС спектра ЭПР. Форма спектра задается, как обычно, выражением (14) (без интегрирования по углам φ).

После полного перераспределения намагниченности вместо (14) для функции, описывающей форму спектра ЭПР, будем иметь

$$E(H_0) = \sum_{m=-1}^1 \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \frac{1}{\sqrt{2\pi} \delta} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{(H_0 - H_m(\theta))^2}{2\delta^2} \right\} \frac{1}{3} \sum_{h=-1}^1 P \{H_h(\theta) - H_m(\theta) + H_0\}. \quad (35)$$

Здесь используется гауссова форма локального уширения индивидуальной линии с шириной δ . Считается, что локальный сдвиг резонансного поля не претерпевает изменений при спиновой релаксации ядра.

Результаты расчетов по формуле (35) приведены на рис. 18. Сравнение с рис. 9 показывает, что модель ядерной релаксации в целом хорошо передает экспериментальные особенности переноса намагниченности в соседние компоненты СТС спектра ЭПР. Однако эта модель не описывает переноса намагниченности внутри одной компоненты.

2.6. Температурная зависимость времен ориентационного движения спиновых зондов в широком диапазоне температур и вязкостей

Наблюдаемые в импульсных измерениях эффекты переноса намагниченности в спектрах ЭПР непосредственно связаны с ориентационной подвижностью молекул. Времена переноса по порядку величины совпадают с временами движения. При этом, как следует из данных рис. 9—12, эти времена попадают в диапазон 10^{-6} — 10^{-4} с. Так как стационарный метод ЭПР чувствителен только к временам $\tau < 10^{-7}$ с, использование импульсного ЭПР (в варианте ЭСЭ ПН) позволяет существенно расширить возможности метода спинового зонда в определении характерных времен движения.

Эффект переноса намагниченности максимален в случае, когда провал выжигается вблизи максимума спектра ЭПР (см. рис. 9, б). Именно для такого случая в большинстве работ проводилось исследование темпе-

ратурной зависимости времени переноса. На рис. 12 показана кинетика изменения намагниченности в двух разных точках спектра ЭПР. Отметим, что вблизи и ниже температуры стеклования кривые в координатах рис. 12 могут иметь различные асимптотики. Это означает распределение по временам подвижности — часть радикалов движется слишком медленно для исследуемого временного диапазона. Поэтому о времени ориентационной подвижности τ , которое находится из данных ЭСЭ ПН, можно говорить только при достаточно высоких температурах, лежащих обычно выше температуры стеклования. При этом, однако, нельзя исключать возможности, что часть радикалов движется слишком быстро для исследуемого временного диапазона и не участвует поэтому в формировании сигнала ЭСЭ (см. ниже).

В первой работе по исследованию вращательной подвижности нитроксильных радикалов методом ЭСЭ ПН [139] было предложено считать за характерное время движения τ такое значение абсциссы графика на рис. 12, при котором разность ординат для нижней и верхней кривых (для ^{14}N) равна единице. Впоследствии расчеты для скачковой модели вращательной подвижности [140] показали, что определенное таким способом время τ лишь на 40 % отличается от истинного. Для модели переходов между двумя ориентациями из данных рис. 12 можно получить, что τ соответствует значению $1,75 W^{-1}$, т. е. τ и W^{-1} отличаются и в этом случае на коэффициент порядка единицы. Расчеты для одноосного вращения [163] показали, что для различных направлений оси вращения в молекулярной системе координат данный способ определения τ также приводит к появлению близкого к единице коэффициента. Поэтому такой способ, ввиду его простоты, может использоваться для оценки времен τ в самых различных случаях, в том числе, когда механизм ориентационного движения детально не исследуется.

Температурные зависимости времени τ для спиновых зондов в стеклюющихся жидкостях приведены для дибutilфталата [164] на рис. 19, для толуола [139] — на рис. 20, для водно-глицериновой смеси состава 85 мас. % глицерина и 15 мас. % воды [141] — на рис. 21. В области быстрого движения, где $\tau < 10^{-8}$ с, времена τ определялись из спектров стационарного ЭПР по формуле (18). Структурные формулы использован-

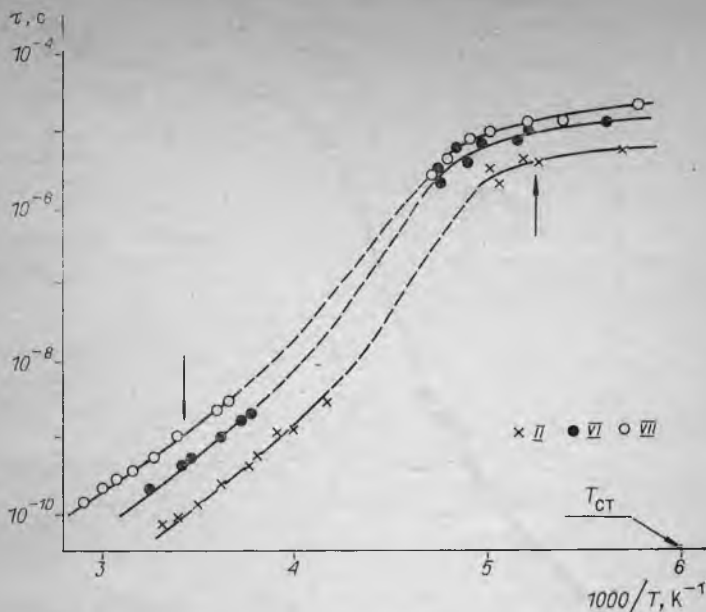


Рис. 19. Температурная зависимость времени вращения нитроксильных радикалов II, VI, VII в дибутилфталате [164]. Внизу — данные ЭПР, вверху — ЭСЭ ПН. Стрелки показывают используемые в данных рис. 23 температуры 191 и 293 К.

ных в исследованиях радикалов даны в приложении.

Температурные зависимости на рис. 19—21 обладают важной общей особенностью: при достаточно низких температурах они резко уменьшаются. Этого не происходит с вязкостью среды, которая продолжает резко возрастать при понижении температуры. Соответственно этому увеличивается рассчитанное из величины вязкости по формуле Стокса — Эйнштейна — Дебая (4) время τ . Отметим, что при высоких температурах формула (4) вполне удовлетворительно описывает температурную зависимость времени подвижности нитроксильных радикалов. Снижение зависимости для всех растворителей происходит до стеклования (вязкость $\sim 10^2$ — 10^4 П). При $T = T_{ст}$ τ оказывается равным $\sim 10^{-5}$ с. Эффективные энергии активации движения вблизи температуры стеклования, согласно данным рис. 19—21, порядка нескольких килокалорий на моль.

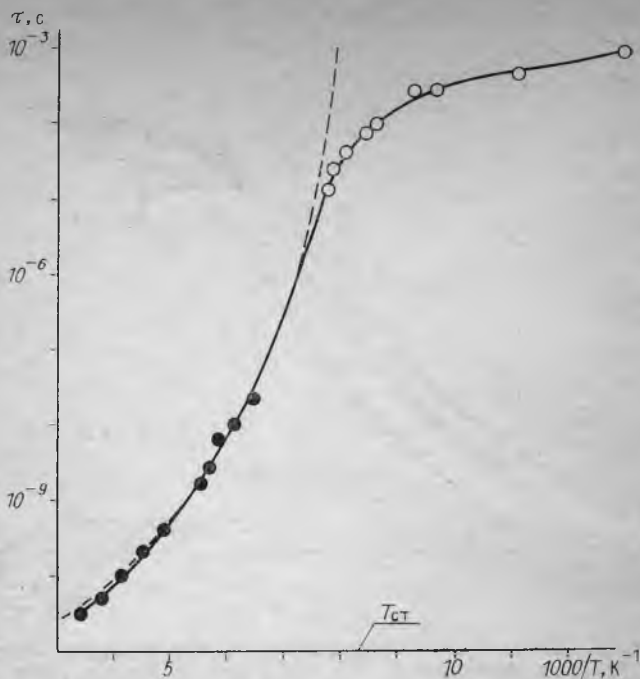


Рис. 20. Температурная зависимость времени вращения нитроксильного радикала VIII в толуоле по данным стационарного ЭПР (●) и ЭСЭ ПН (○) [139].

Штриховой линией показана функция $v\eta/kT$, где объем v подбирался из наилучшего согласия с данными метода ЭПР.

Таким образом, нитроксильные радикалы, моделирующие поведение примесных молекул, в стеклюющихся низкомолекулярных жидкостях находятся в состоянии быстрого ориентационного движения, частота которого на много порядков превышает частоту макроскопического движения молекул вещества (α -релаксации). Это явление наблюдается для радикалов разной структуры и в различных растворителях (в [165] приводятся данные для водно-глицериновых смесей разного состава, а ниже описываются также результаты, указывающие на быстрое движение нитроксильных радикалов в стеклах этанола [11, 117] и смеси этанола с глицерином). Единственным исключением из закономерности является случай неорганического радикала IV (соль Фреми) в водно-глицериновом растворе (см. рис. 21). Такая особенность, по-видимому, связа-

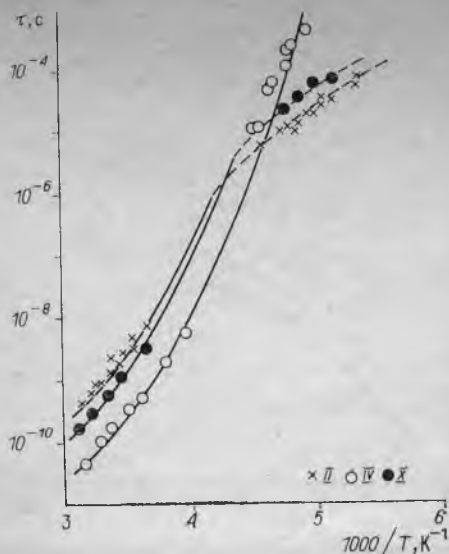


Рис. 21. Температурная зависимость времен вращения τ радикалов II, IV, X в водно-глицериновом растворе [141].

Внизу — данные ЭПР, сверху ЭСЭ ПН. Сплошные линии — функции η/kT , где объем v подбирался для каждого радикала из наилучшего согласия с данными методами ЭПР.

на с малыми геометрическими размерами названного радикала. В среднем эти размеры в 1,5 раза меньше, чем, например, размеры радикала II. На важность именно геометрических размеров радикала, а не характера его взаимодействия с молекулами растворителя указывает, по-видимому, сравнение данных рис. 21 для радикалов X и IV. И те и другие являются заряженными частицами или же в недиссоциированном состоянии имеют схожие полярные группировки. Однако температурная зависимость τ для них существенно различна.

Высокая подвижность ($\tau \approx 10^{-5}$ с) связана, по-видимому, не только с геометрическими размерами радикала, но и с особенностями растворителя. Согласно нашим данным, молекулы соли Фреми находятся в состоянии быстрого движения вблизи температуры стеклования в глицериноэтанольных стеклах (около 80 % этанола).

Отметим также такую интересную особенность обсуждаемого явления, как участие в быстром ориента-

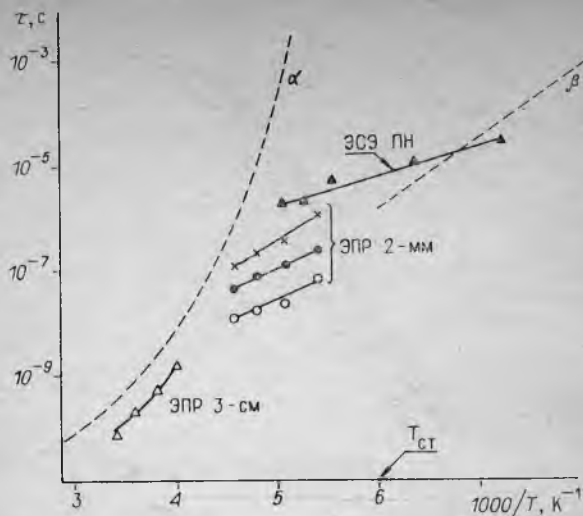


Рис. 22. Температурные зависимости времен вращательной подвижности молекул в дибутилфталате [24, 117].

Штриховые линии — времена диэлектрической α - и β -релаксации. Времена τ из данных ЭПР в 2-мм диапазоне получены тремя разными способами — из уширения линий (○), для скачковой модели (●) и для диффузионной модели (×).

ционном движении примесных молекул, размеры которых существенно превосходят размеры молекул растворителя (например, радикалы II в водно-глицериновых смесях, радикалы IX в этаноле).

В п. 2.2 указывалось, что в дибутилфталате быстрые движения нитроксильных радикалов проявляются и в спектрах стационарного ЭПР. На рис. 22 для радикала I (ТЕМПО) в этом растворителе приводятся данные как стационарного метода ЭПР (в 2-мм диапазоне длин волн), так и импульсного метода ЭСЭ ПН [117]. Здесь же показаны результаты измерения τ в области $\tau \leq 10^{-9}$ с методом ЭПР 3-см диапазона. Эти времена определялись из соотношения (18). Времена τ из данных ЭПР в 2-мм диапазоне определялись из температурной зависимости уширения различных компонент спектра ЭПР, расчет проводился по калибровочным графикам [168] для двух моделей — модели скачков на произвольный угол и модели непрерывной броуновской диффузии.

Полученные данные показывают, что стационарный и импульсный варианты ЭПР-спектроскопии приводят

к одинаковому качественному результату: в температурной зависимости τ наблюдается заметный излом с уменьшением энергии активации при низких температурах. Количественно же данные указанных вариантов расходятся. Могут быть две основные причины такого расхождения. Во-первых, из рис. 22 видно, что определение времен τ в значительной степени зависит от принятой в расчетах модели движения. К сожалению, пока отсутствуют расчеты форм спектров стационарного ЭПР для движения в модели фиксированных ориентаций. Вторая причина расхождения может быть связана с широким распределением по временам τ . Стационарный ЭПР чувствителен к временам $\tau < 10^{-7}$ с (рассчитанным из скачковой модели); времена $\tau > 10^{-7}$ с к уширению линий не приводят. ЭСЭ ПН чувствителен к $\tau > 10^{-6}$ с, и меньшие времена движения приводят к сильному затуханию сигнала ЭСЭ. Поэтому если имеется распределение по временам движения в достаточно широком, перекрывающем указанные границы, диапазоне, то результатом измерения в стационарном ЭПР будет некоторое эффективное время $\tau \sim 10^{-7}$ с или меньше, а в методе ЭСЭ ПН — $\sim 10^{-6}$ с или больше. Вблизи и ниже температуры стеклования, как уже отмечалось, распределение времен подвижности явным образом проявляет себя в особенностях кинетических кривых переноса намагниченности в методе ЭСЭ ПН.

2.7. Корреляция движений примесных молекул (спиновых зондов) и молекул основного вещества

Выше было показано, что применение метода ЭСЭ ПН к исследованию молекулярной подвижности нитроксильных радикалов в стеклюющихся жидкостях позволяет сделать важный вывод об участии примесных молекул в этих системах в быстром ориентационном движении. В гл. 1 описывались данные других методов, которые также свидетельствуют о наличии быстрых движений молекул в неупорядоченных средах. Объектом исследования в методах диэлектрической и ЯМР-релаксации являются не примесные молекулы (при небольших их концентрациях эти методы не обладают необходимой чувствительностью), а чистые вещества или их смеси. Естественным становится вопрос о сопостав-

лении данных, полученных разными методами для одних и тех же систем. Такое сопоставление должно привести к более полной информации о свойствах быстрого типа движений молекул в неупорядоченных средах.

Диэлектрическая β -релаксация. Исследование диэлектрической β -релаксации и стационарного ЭПР проводилось в [119] для пластических кристаллов. Было установлено, что данные обоих методов находятся в удовлетворительном согласии. Следует, однако, отметить, что измеренные в [119] времена подвижности спиновых зондов находились вблизи предела чувствительности к молекулярным движениям стационарного метода ЭПР.

В [24] проводилось исследование диэлектрической релаксации в дибутилфталате с параллельным изучением вращательной подвижности спиновых зондов (радикалы ТЕМПО) методом ЭСЭ ПН. Типичные результаты измерения температурной зависимости $\epsilon''(\omega)$ были даны на рис. 3, откуда следует, что низкотемпературный максимум β -релаксации существует как в случае раствора радикала, так и в случае чистого растворителя. Дипольный момент ТЕМПО равен 3,14, молекулы растворителя 2,93 D. Концентрация радикалов варьировалась от 6 до 24 мас. %, положение максимумов диэлектрических потерь при этом не менялось. Время дипольной релаксации для температуры, при которой наблюдается максимум потерь, определяется как величина $\tau_D = 1/2\nu$, где ν — частота измерений.

Температурные зависимости измеренных таким способом времен τ_D для α - и β -релаксации показаны на рис. 22, где используются также данные [169, 170] для времен α -релаксации в чистом дибутилфталате. Эти результаты указывают на соответствие между временами ориентационной подвижности спиновых зондов τ и временами τ_D диэлектрической β -релаксации. Напомним, что в области температур выше температуры стеклования явление диэлектрической β -релаксации в этих системах не удается изучать из-за наложения интенсивного пика α -релаксации.

Обращает на себя, однако, внимание заметная разница в эффективных энергиях активации для времен τ и τ_D . В [24] было показано, что это различие кажущееся и является следствием широкого распределения по временам движения. В методе диэлектрической ре-

лаксации на существование распределения по временам указывает большая ширина пика β -процесса (см. рис. 3). В различных экспериментальных методах распределение будет усредняться по-разному, это и приводит к количественному различию результатов по измерению характерных (средних) времен вращения. Отметим, что аналогичное несоответствие кажущихся энергий активации в системах с распределением по временам подвижности наблюдается при сопоставлении данных по диэлектрической и ЯМР-релаксации [41].

Значительное уширение пика β -релаксации не позволяет, как правило, четко определить положение его максимума (см. рис. 3). Поэтому метод диэлектрической релаксации дает в данном случае лишь приблизительную оценку характерных времен движения, смысл которой существенно зависит от типа распределения по временам.

Несмотря на трудности точного количественного сопоставления данных обоих методов, их качественное сходство позволяет предполагать, что оба характерных для стеклющихся жидкостей явления — высокая ориентационная подвижность спиновых зондов и диэлектрическая β -релаксация — имеют общую природу.

ЯМР-релаксация. Температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации ядер (в аррениусовских координатах), как отмечалось в п. 1.3, испытывает в переохлажденной жидкости заметный излом с уменьшением эффективной энергии активации в области низких температур. Это происходит в том же диапазоне вязкостей (10^2 — 10^4 П), что и излом температурной зависимости времени вращательной подвижности спиновых зондов по данным метода ЭСЭ ПН. В [39] проведено сопоставление результатов обоих методов для одной и той же системы — водно-глицериновой смеси состава 52,6 моль.% глицерина и 47,4 моль.% воды.

На рис. 4 были показаны результаты измерения времен спин-решеточной релаксации протонов для этой системы. Исследовались как простые водно-глицериновые смеси, так и смеси глицерина- D_2O с тяжелой водой того же мольного состава. Дейтерный аналог использован для оценки скорости переориентации молекул только одного из компонентов смеси — глицерина. Из рис. 4 видно, что изменение энергии акти-

вазии времени T_1 наблюдается при 227 К (вязкость $2 \cdot 10^3$ П). Это изменение не может быть связано с проявлением какого-либо типа внутримолекулярной подвижности, так как в температурной зависимости времени τ_D диэлектрической α -релаксации аналогичного резкого изменения не наблюдается [39]. Кроме того, вид экспериментальных кривых на рис. 4 для обоих образцов оказался близким. Это означает, что молекулы воды и глицерина участвуют в движениях одного типа.

Энергия активации рассчитанных по формуле (8) времеи τ_c молекулярной подвижности справа от точки излома оказалась близка к энергии активации вращения, определенной методом ЭСЭ ПН для времен τ нитроксильных радикалов II и X в этой же области температур (см. рис. 21). (Радикалы при исследовании методом ЯМР в систему не вводились.) Близость энергий активации τ_c и τ в области низких температур означает, видимо, что причиной излома этих зависимостей в методах ЭПР и ЯМР является один и тот же тип молекулярных движений. Так как в первом случае речь идет о подвижности примесных молекул, а во втором — о движениях молекул растворителя, то данный результат может означать существование корреляции между движениями молекул матрицы и примеси.

Рассеяние света. Линия Рэлея рассеянного в жидкостях или стеклах света всегда уширена в энергетической (частотной) области из-за возбуждения светом различных динамических релаксационных процессов в веществе [171]. Уширение достигает нескольких десятков или сотен обратных сантиметров. Спектральный контур уширенной линии получил название крыла линии Рэлея. Вблизи температуры стеклования этот контур имеет структуру, состоящую из двух пиков — центрального (несмещенного) и смещенного бозонного пика (см. рис. 5). При повышении температуры оба пика сливаются. Строгого описания формы крыла линии Рэлея пока нет, не вполне ясна и его микроскопическая природа.

В [155] предложена, однако, феноменологическая модель, расчет в рамках которой позволил удовлетворительно описать форму крыла линии Рэлея в диапазоне частот от 5 до 100 см^{-1} для ряда высоковязких органических жидкостей (глицерин, дибутилфталат, *n*-бутиловый спирт, этиловый спирт) в диапазоне от

температуры стеклования до температуры плавления. Модель основана на учете релаксации квазилокальных колебательных возбуждений, которые приводят к появлению в спектре бозонного пика. При этом форма последнего является в рамках модели эмпирической; она находится из спектра рассеяния света при низких температурах. Другие параметры модели определяются из сравнения теоретических спектров с экспериментальными при более высоких температурах. Одним из таких параметров является время τ_m затухания квазилокальных колебательных возбуждений, имеющих частоту вблизи максимума бозонного пика. Температурная зависимость τ_m для дибутылфталата сравнивается в [155] с показанной на рис. 19 температурной зависимостью в этом растворителе времени τ ориентационной подвижности спиновых зондов. Отмечается удовлетворительное согласие в особенностях кривых для обоих времен. Как и на рис. 19, в аррениусовских координатах наблюдается резкое изменение энергии активации для τ_m при 220 К; в точке излома $\tau_m \approx 10^{-10}$ с. Для температур ниже 220 К энергия активации заметно понижается.

Таким образом, полученные в [155] результаты указывают на связь между вращательным движением примесных молекул и колебательной релаксацией молекул растворителя (с частотой вблизи максимума бозонного пика). Согласно существующим представлениям (см. п. 1.4), эти колебания обусловлены поверхностными колебательными модами дефектов аморфного тела.

Аналогичный излом температурной зависимости τ_m (при $T \approx 250$ К) получен при моделировании крыла линии Рэля в глицерине. Данных по ЭПР спиновых зондов для безводного глицерина нет, однако имеются таковые по ЯМР-релаксации в этом веществе (см. п. 1.3). Согласно [41], для времени спин-решеточной релаксации изменение энергии активации происходит также вблизи 250 К.

Метод люминесцентного зонда. В этом методе в систему вводятся в небольшой концентрации специальные люминесцирующие молекулы — зонды. Один из вариантов применения метода основан на том, что частота максимума спектра люминесценции зависит от подвижности молекул окружения. В [172] исследована температурная зависимость положения максимума лю-

минесценции зондов в переохлажденном бутаноле: из положения максимума определялись времена движения. Было обнаружено, как и во всех описанных выше случаях, резкое замедление температурного хода времени подвижности в области больших вязкостей.

В точке излома времена подвижности, согласно [172], равны 10^{-9} с, что существенно меньше времени, по данным ЭПР и ЯМР, в других переохлажденных жидкостях. Возможное объяснение расхождений состоит в том, что в методе люминесцентного зонда может оказаться важной колебательная релаксация молекул растворителя.

2.8. Соответствие между временами ориентационного движения в высоковязкой и маловязкой жидкости

В [164] с целью исследования явления быстрой ориентационной подвижности нитроксильных радикалов в стеклюющихся жидкостях были изучены в одном растворителе (дибутилфталате) нитроксильные радикалы девяти различных типов. Они отличались строением основного кольца — пяти-, шести- и семичленного, наличием различных заместителей, разным количеством метильных групп — двух или четырех, а также разными геометрическими размерами.

На рис. 19 были показаны температурные зависимости времен вращательного движения τ для трех радикалов из этой серии. Из данных этого рисунка можно сделать вывод, что имеется корреляция между временами τ разных радикалов в области высоких температур (маловязкая жидкость) и низких температур (высоковязкая, близкая к стеклованию жидкость). Чем меньше τ в одной области, тем оно меньше и в другой.

Аналогичная корреляция в пределах экспериментальной точности наблюдается и для других радикалов из исследованной серии. Эти данные приведены на рис. 23 в виде графика зависимости времени τ , измеренного при некоторой выбранной низкой температуре (191 К), от τ для этого же радикала, но измеренного при высокой температуре (комнатной). Каждая точка при этом соответствует одному радикалу. Видно, что точки на рис. 23 составляют некоторую монотонную

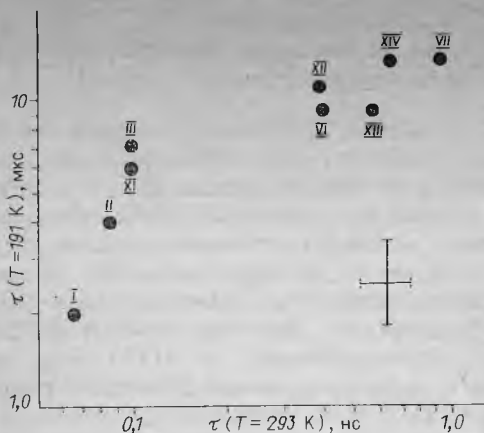


Рис. 23. Времена вращения τ (в логарифмических координатах) нитроксильных радикалов разной структуры (см. приложение) в дибутилфталате при 293 К (маловязкая жидкость, $\eta = 0,2$ П) и 191 К (высоковязкая жидкость, $\eta = 10^7$ П).

Внизу приведена ошибка измерений [164]. См. также рис. 19.

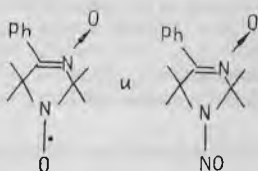
зависимость, соответствующую отмеченной выше корреляции времен.

Полученные данные, по-видимому, могут свидетельствовать в пользу гипотезы о существовании в стеклах жидкоподобных молекулярных кластеров. Если предположить, что радикалы попадают в эти кластеры или же сами их организуют вокруг себя, то структура ближайшего окружения радикалов при стекловании и в маловязкой жидкости должна быть одинаковой. Поэтому в стекле и сохраняется высокотемпературная «иерархия» времен τ разных радикалов.

Обращает на себя внимание вид представленной на рис. 23 зависимости — резкий подъем вначале, затем выход на насыщение. Видимо, такая зависимость отражает какие-то особенности взаимодействия примесных молекул со своим окружением. К сожалению, имеющиеся в литературе данные о структуре ближайшего окружения примесных молекул в молекулярных неупорядоченных средах весьма немногочисленны и касаются только первой координационной сферы [173]. Здесь же представляется важной информация о структуре и следующих координационных сфер — вплоть до расстояний, когда вносимое в решетку примесной молекулой искажение полностью затухает.

2.9. Концентрационная зависимость времен движения примесных молекул в органических стеклах

С помощью ЭПР-спектроскопии можно изучать влияние концентрации примесных молекул на их подвижность при концентрациях порядка сотых долей процента. В этих исследованиях необходимо учитывать, что начиная с некоторых концентраций на экспериментальные результаты должны оказывать влияние магнитные диполь-дипольные взаимодействия между различными радикалами. Для того чтобы избежать влияния этих взаимодействий, в [117] был поставлен эксперимент, в котором изменяли концентрацию не радикала, а близкого по химическому строению диамагнитного аналога. Их структурные формулы



Можно предположить, что незначительное различие в структуре этих соединений не будет влиять на их подвижность. Растворителем служил этиловый спирт (4 мас. % воды). Температуру стеклования для данного растворителя можно оценить из температурной зависимости вязкости [174], что дает при $\eta = 10^{13}$ П значение $T_{ст} = 93$ К.

Радикал растворяли в концентрации 0,05 мас. %. Для приготовления другого образца растворяли дополнительно диамагнитный аналог в количестве 3 мас. %. При комнатной температуре такой раствор близок к насыщенному. Оба образца при замораживании были прозрачными стеклами, помутнения из-за фазового разделения не наблюдалось. Оказалось, что экспериментальные точки кинетик переноса намагниченности (возбуждение центральной компоненты) при 77 К для образцов с диамагнитным аналогом и без него в пределах экспериментальной точности совпадают. Это означает, что параметры быстрых движений примесных молекул в стеклах не зависят от их концентраций вплоть до величин порядка нескольких процентов.

Полученный результат находится в согласии с об-суждавшимися в п. 1.3 данными ЯМР [47], из которых можно заключить, что скорость релаксации протонов в органическом стекле приблизительно линейно связана с концентрацией добавки. Действительно, изменение частоты движения молекул добавки с увеличением концентрации приводило бы к нарушению линейности.

Возможно, что независимость скорости подвижности молекул примеси от ее концентрации является общим свойством такого типа движений в стеклах, справедливым до концентраций примесных молекул порядка нескольких процентов. Можно сделать также вывод о том, что исследования с помощью методов ЯМР и ди-электрической релаксации добавок в этом диапазоне концентраций позволяют получать результаты, отно-сящиеся к динамике примесных молекул.

Заметим, что участие значительной доли молекул в быстром ориентационном движении не противоречит, как это могло бы показаться, гетерогенной модели этого явления. Противоречие на первый взгляд возник-ает из-за того, что доля «быстрых» молекул в коли-честве 10—20 % может быть слишком большой для механически твердого стекла. Однако, согласно ре-зультатам, описанным в п. 2.5, при движении каждой молекулы сохраняется одна наиболее вероятная ориен-тация, в которой она проводит большую часть време-ни. Видимо, следует считать, что изменение этой ориен-тации происходит не быстрее, чем макроскопическая механическая релаксация всего стекла.

2.10. Заключение. О быстром ориентационном движении примесных молекул в неупорядоченных средах

Обнаруженное с помощью ЭПР-спектроскопии явление быстрого ориентационного движения примес-ных молекул (спиновых зондов) в неупорядоченных средах, по-видимому, имеет универсальный характер для разных систем. Это явление обладает рядом не-обычных свойств. Суммируем изученные особенности быстрого ориентационного движения примесных мо-лекул:

— в этом типе движения могут принимать участие все или значительная часть присутствующих в веществе примесных молекул;

— размеры участвующих в движении примесных молекул могут существенно превышать размеры молекул основного вещества;

— ориентационное движение может происходить путем поворотов молекул на значительные углы, при этом для каждой молекулы имеется наиболее благоприятная ориентация;

— быстрый тип движения появляется с характерным временем 10^{-7} — 10^{-5} с задолго до стеклования вещества, при вязкостях $\sim 10^3$ — 10^4 П;

— энергия активации этого типа движений намного меньше энергии активации вязкого течения растворителя и составляет величину порядка нескольких килокалорий на моль;

— времена быстрых движений распределены в широком диапазоне значений, благодаря чему кинетика ориентационной релаксации в фиксированном диапазоне времен измерений имеет ступенчатый вид, это эквивалентно также ступенчатому изменению доли подвижных молекул с изменением температуры;

— появление и температурная зависимость быстрого типа движений примесных молекул коррелируют с аналогичным типом движения, свойственным молекулам основного вещества (данные диэлектрической и ЯМР-релаксации), и с релаксацией в основном веществе колебательных возбуждений (данные по рассеянию света);

— имеется корреляция между скоростью быстрой подвижности примесных молекул разного типа в стеклах и скоростью вращательного движения этих молекул в маловязкой жидкости того же состава, эта корреляция свидетельствует в пользу гипотезы о «жидкоподобном» окружении примесных молекул в стеклах;

— от содержания примесных молекул скорость их движения может не зависеть вплоть до концентраций порядка нескольких процентов.

Кроме поворотов на большие углы между разными ориентациями, как для примесных молекул, так и для молекул основного вещества характерны, по-видимому, низкочастотные колебательные возбуждения. Частота их мала по сравнению с частотой внутримолекулярных колебаний, а сами колебания возбуждаются не во всей среде, а имеют, скорее всего, квазилокальный характер. Нерешенным остается вопрос об эффективности ориентационных колебаний (либраций) в наблюдаемом в импульсном ЭПР переносе намагниченности между

разными компонентами СТС. Не вполне понятны также особенности температурной зависимости времени спиришеточной релаксации T_1 спинов неспаренных электронов нитроксильных радикалов в стеклюющихся жидкостях. Согласно [166], при переходе стекло — жидкость температурная зависимость T_1 заметно ускоряется, что, однако, нельзя объяснить размораживанием вращения. В [166] в качестве возможной причины ускорения этой зависимости указывается на размораживание ориентационных колебаний.

Обращает на себя внимание близость некоторых свойств быстрого типа ориентационного движения с известными свойствами ДУС (см. п. 1.4). Прежде всего, ориентационное движение примесных молекул удовлетворительно описывается моделью переходов между двумя неэквивалентными ориентациями. Это означает наличие двойной несимметричной потенциальной ямы в пространстве угловых координат частиц. Существование таких двумяных потенциалов и предполагается в рамках модели ДУС, хотя тип координат в большинстве исследований обычно не конкретизируется. Величины барьеров между двумя ямами в органических стеклах, согласно некоторым данным [167], $\sim 10^3$ см⁻¹ (3 ккал/моль). Это соответствует характерному значению энергии активации быстрых ориентационных движений. Таким образом, тепловые переходы внутри ДУС вполне позволяют объяснить основные экспериментальные факты (см. также п. 3.4).

Объяснение явлению быстрой ориентационной подвижности примесных молекул на основе микроскопических моделей пока можно дать лишь в довольно общей форме. Скорее всего, окружение этих молекул в аморфных телах даже при температурах меньше температуры стеклования в большинстве случаев следует считать рыхлым, «жидкоподобного» типа. В п. 1.4 были описаны известные в литературе модели, которые предполагают наличие в стеклах кластеров молекул с высокой подвижностью. Правда, в существующих представлениях о структуре неупорядоченных сред отсутствуют данные об особенностях окружения примесных молекул. Здесь необходима информация не только и не столько о ближайшей координационной сфере, но и о строении нескольких последующих сфер. Получение же таких данных и теоретическими, и экспериментальными методами сопряжено с большими трудностями.

Для некоторых случаев, которые зависят, по-видимому, как от типа растворенных примесных молекул, так и от типа растворителя, явления быстрой ориентационной подвижности не наблюдаются. Пока известен только один пример такого рода (соль Фреми в водно-глицериновом растворе), поэтому трудно сделать какие-либо выводы о причинах такого отклонения. Скорее всего, оно связано с тем, что явление быстрой ориентационной подвижности имеет место только для достаточно больших примесных молекул (если сравнивать с молекулами растворителя). Это может быть, если введение примесной молекулы в матрицу нарушает ее структуру и приводит к возникновению жидкоподобного кластера окружения. Если же молекула мала по размерам, возмущение структуры матрицы невелико и «жидкоподобный» кластер может не образоваться.

Отметим, что наблюдаемые во всех растворителях большие углы поворотов молекул согласуются с гетерогенной моделью быстрого ориентационного движения.

Быстрые ориентационные движения примесных молекул оказывают, по-видимому, существенное влияние на многие физико-химические процессы — такие, например, как диффузия молекул, их химическая реакционная способность. Эти вопросы будут рассмотрены в следующей главе.

Глава 3

СВЯЗЬ МЕЖДУ БЫСТРЫМ ОРИЕНТАЦИОННЫМ ДВИЖЕНИЕМ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ И НЕКОТОРЫМИ ДРУГИМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ЯВЛЕНИЯМИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

В предыдущих главах уже указывалось на возможную связь между существованием быстрого ориентационного движения молекул и такими фундаментальными свойствами неупорядоченных сред, как комбинационное рассеяние света при низких частотах и наличие низкоэнергетических возбуждений, обусловленных

ДУС. В настоящей главе подробно обсуждается связь с другими физико-химическими процессами и явлениями в неупорядоченных средах.

3.1. Молекулярная диффузия в неупорядоченных средах

Закономерности диффузии молекул в молекулярных неупорядоченных средах подробно изучались пока только для полимеров. Для низкомолекулярных веществ данные весьма немногочисленны. Это объясняется как сложностью применения здесь традиционных методик измерения коэффициента диффузии, так и меньшим практическим значением этого класса веществ.

Известные методы измерения коэффициента диффузии удобно разделить на микро- и макроскопические. В первом случае смещения частиц измеряются в молекулярной шкале расстояний, во втором — в макроскопической. При исследовании твердых низкомолекулярных стекол использовались только микроскопические методы измерений, для переохлажденных жидкостей — и те, и другие.

Стекла. Метод релаксационного зонда. Основной особенностью диффузии молекул в твердых органических стеклах является, по-видимому, зависимость от времени t микроскопического коэффициента диффузии $D(t)$. Коэффициент $D(t)$ уменьшается с увеличением времени изотермического отжига. Это приводит к тому, что пространственный масштаб диффузии при каждой температуре отжига оказывается ограниченным.

Такие данные были получены для низкотемпературной диффузии радикалов в спиртовых стеклах с помощью метода релаксационного зонда. Суть метода состоит в следующем. В твердых телах под действием света и излучений парамагнитные частицы часто образуются и стабилизируются в виде пар. Различные пары возникают как при распаде возбужденных состояний M^* , так и при ионизации. Вид начальной функции распределения таких пар по расстояниям $n(r)$ определяется длинами пробега электронов, скоростями реакций обратной рекомбинации электрона с ионом и реакцией превращения электронов в атомы или радикалы, диффузией последних до мест их стабилизации и другими условиями эксперимента.

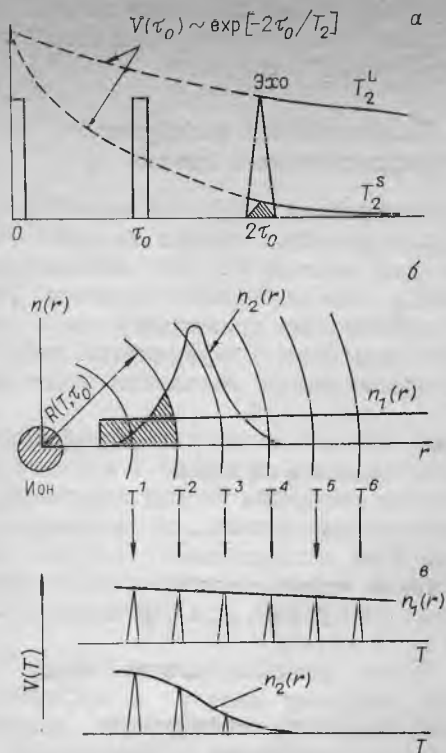


Рис. 24. Схема, поясняющая метод релаксационного зонда. а — вклад в интенсивность сигнала ЭСЭ от ближних (T_2^S) и дальних (T_2^L) радикалов; б — равномерное $n_1(r)$ и неравномерное $n_2(r)$ распределение частиц вблизи иона; в — температурная зависимость сигнала ЭСЭ для разных распределений.

В серии работ [175—180] было показано, что метод ЭСЭ позволяет определить $n(r)$ либо изучить свойства этого распределения для случая, когда один из участников пары — частица, чаще всего парамагнитный ион, с коротким временем спин-решеточной релаксации T_1 .

Основная идея эксперимента может быть проиллюстрирована следующим образом (рис. 24). Радикальные пары в некотором приближении делятся на два типа. В первом радикалы расположены близко от иона, внутри «черной сферы». Эти радикалы за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия с ионом имеют короткие времена фазовой релаксации T_2^S и вносят

очень малый вклад в интенсивность сигнала ЭСЭ. Основной вклад здесь вносят радикалы, находящиеся на больших расстояниях от иона, вне «черной сферы», и имеющие большое время релаксации T_2^L (см. рис. 24, а). Объем «черной сферы» определяется соотношением

$$V_B = \frac{4}{3} \pi \left\{ \frac{2}{3} \gamma^4 \hbar^2 S(S+1) \tau_0 T_1 \right\}^{1/2} = \frac{4}{3} \pi R^3, \quad (36)$$

где τ_0 — временной интервал между первым и вторым СВЧ-импульсами, который фиксируется и выбирается минимально возможным; S — спин иона. Поскольку время релаксации T_1 иона зависит от температуры, радиус «черной сферы» также есть функция температуры и τ_0 . Интенсивность сигнала ЭСЭ зависит от вида функции парного распределения $n(r)$. Эта зависимость проиллюстрирована на рис. 24, б, в, где показано, как меняется интенсивность сигнала ЭСЭ $V(T)$ в зависимости от температуры или расстояния от иона до радикала для двух случаев — равномерного $n_1(r)$ и неравномерного $n_2(r)$ распределения пар по расстояниям r . Парамагнитный ион выступает в этих экспериментах в качестве «зонда» парного распределения: меняя температуру и следя за интенсивностью сигнала ЭСЭ, при известной температурной зависимости T_1 можно определить $n(r)$.

Разработаны теория и способы обработки экспериментальных результатов, позволяющие определять $n(r)$ методом релаксационного зонда [177]. Эксперимент сводится к измерению относительного значения интенсивности сигнала ЭСЭ при фиксированном τ_0 и различных температурах и определению этого параметра для той же системы с равномерным распределением спинов или изучению зависимости T_1 иона от температуры. Относительная точность такого метода определения $n(r)$ составляет 30 %, а разрешающая способность по r составляет $\sim 1 \text{ \AA}$.

Метод релаксационного зонда нашел применение в исследованиях пространственных закономерностей образования, диффузии и реакций радикалов, образующихся при фотолизе и радиоллизе матриц [175—180].

В [177] диффузия исследовалась для пар ион Fe^{2+} — радикал матрицы в стеклах метанола и изопропанола. Результаты измерения трансформации в ходе изотер-

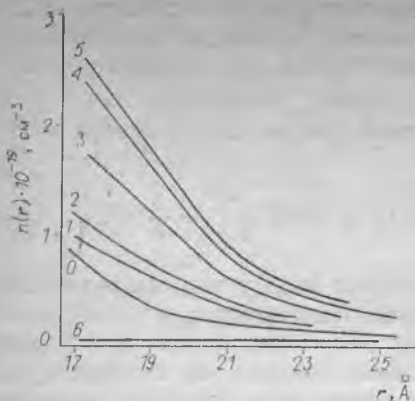


Рис. 25. Функция распределения пар радикал — ион в метаноле при 77 К (0) и ее изменение в ходе изотермического отжига [177]. Температуры отжига: 1, 2 — 96,5 К, 3—5 — 100, 6 — 112 К. Времена отжига: 1 — 2 мин, 2 — 20, 3 — 4, 4 — 9, 5 — 19, 6 — 1 мин.

мического отжига функции парного пространственного распределения показаны на рис. 25 для пар Fe^{2+} — радикал CH_2OH в метанольном стекле. Видно, что с увеличением времени отжига функция распределения принимает некоторый предельный вид. Изменить его можно только путем дальнейшего повышения температуры. Аналогичный результат получен для изопропанольного стекла.

На наш взгляд, такое поведение функции парного распределения вполне согласуется с гетерогенной кластерной моделью высокой подвижности в неупорядоченных средах. Характерный масштаб диффузии в рамках этой модели отражает размер высокоподвижного кластера молекул. Разумеется, термин «высокая подвижность» относится здесь к диапазону времен эксперимента порядка нескольких минут. Доля высокоподвижных областей с понижением температуры уменьшается — это приводит к снижению доли диффундирующих молекул.

Возможна, однако, и другая интерпретация уменьшения коэффициента диффузии с временем отжига. Стекла, как известно, представляют собой неравновесные системы. Поэтому отжиг вблизи температуры стеклования приводит к структурной перестройке вещества, что может оказывать влияние и на коэффициент диффузии.

В [181] исследовалась подвижность молекулярного кислорода в стеклообразных матрицах по тушению фосфоресценции присутствующего в виде добавки фе-

нантрена. Определены коэффициенты диффузии кислорода в стеклах этанола, метанола и метилциклогексана в интервале 77—90 К. Обнаружено, что коэффициент диффузии зависит от времени отжига: с увеличением последнего он заметно падает. Способы определения подвижности молекул-акцепторов из экспериментальных данных по тушению фосфоресценции подробно рассмотрены в [182].

Зависимость от времени коэффициента диффузии не была обнаружена, однако, при исследовании методом релаксационного зонда диффузии атомов водорода в застеклованном водном растворе серной кислоты [175]. Видимо, диффузия молекул и небольших по геометрическим размерам атомов в стеклах подчиняется разным закономерностям. Измерения в [175] проделаны в диапазоне 90—110 К. Найденная энергия активации для аррениусовской зависимости коэффициента диффузии составляет $5,5 \pm 0,5$ ккал/моль, предэкспоненциальный множитель — $7 \cdot 10^{-4}$ см²/с.

Переохлажденные жидкости. Возможности традиционных методов измерения коэффициентов диффузии в жидкостях при определении предельно малых их значений ограничены величиной $\sim 10^{-10}$ см²/с. Именно такое значение было получено, например, в [183] методом импульсного градиента магнитного поля в ЯМР для самодиффузии молекул в подвергнутой сжатию высоковязкой жидкости (2-этилгексилбензоате). Из формулы Стокса — Эйнштейна (5) можно получить, что для частиц молекулярных размеров такое значение D соответствует вязкости $\sim 10^8$ П. Приблизительно при такой вязкости происходит разветвление процесса ориентационной релаксации на α - и β -релаксацию. Поэтому для изучения возможной взаимосвязи этого явления с трансляционной подвижностью (диффузией) необходимы методы, позволяющие проводить надежные измерения коэффициента диффузии в области, где $D < 10^{-10}$ см²/с.

Недавно предложен высокочувствительный способ измерения коэффициента диффузии парамагнитных частиц, например нитроксильных зондов, который пригоден для изучения жидкостей в широком диапазоне вязкостей [184, 185]. Способ основан на известном в ЭПР явлении концентрационной зависимости формы спектра ЭПР. Последняя возникает вследствие диполь-дипольного и обменного взаимодействия между части-

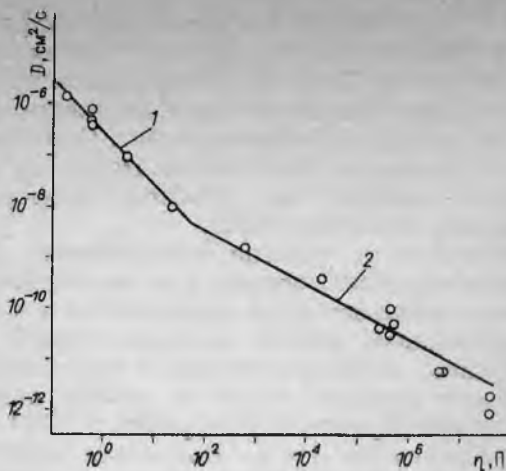


Рис. 26. Зависимость коэффициента диффузии радикала I в дибутлфталате от вязкости.

Тангенсы углов наклона прямых 1 и 2 близки соответственно к -1 и $-0,5$.

цами. При высоких концентрациях радикалов спектры ЭПР обычно представляют собой обменно-суженные синглеты. В образце создается прямоугольный профиль концентрации частиц. В ходе диффузии концентрации частиц меняются, это вызывает изменения в спектре ЭПР. Наблюдаемый в начале синглет постепенно по ходу диффузии трансформируется в спектр со сверхтонкой структурой. Высокая чувствительность обеспечивается тем, что часть образца, в которой первоначально сосредоточены частицы, приготавливается в виде тонкого слоя. Тогда диффузия даже на небольшую глубину проявляется в изменении спектра ЭПР.

В [186] таким способом исследовалась диффузия радикала ТЕМПО в дибутлфталате в диапазоне температур от комнатной до 189 К. Полученные результаты в виде зависимости коэффициента диффузии от вязкости представлены на рис. 26. Видно, что эта зависимость различна при разных вязкостях. При малых вязкостях $D \sim \eta^{-1}$. Это соответствует формуле Стокса — Эйнштейна (5) (небольшим изменением температуры здесь можно пренебречь) и поэтому согласуется с характером вязкостной зависимости D в области малых вязкостей, изученным для большого числа разных жидкостей. Однако при больших вязкостях характер за-

висимости D от η меняется — она становится значительно более слабой, близкой к корневой. Изменение происходит при $\eta \approx 10-110$ П (температура ~ 230 К). Согласно данным измерений ориентационной подвижности радикалов ТЕМПО в дибутилфталате (см. рис. 22), приблизительно в этой же области происходит разветвление ориентационной подвижности на α - и β -релаксацию. Возможно поэтому, что оба явления связаны между собой.

3.2. Некоторые особенности кинетики химических реакций в неупорядоченных средах

В органических стеклах и переохлажденных жидкостях химические превращения обладают рядом интересных особенностей. Здесь обычно наблюдается торможение скорости химической реакции со временем [5], в некоторых случаях имеют место автокаталитические явления [187], реакция переноса электрона осуществляется по туннельному механизму [188], цепные радиационно-химические превращения могут протекать при довольно низких температурах [189].

К настоящему времени известно лишь немного работ, авторы которых связывают особенности кинетики химических реакций в органических стеклах с явлением быстрого движения молекул в этих системах (β -релаксацией).

На важную роль областей с высокой подвижностью молекул в протекании низкотемпературных химических реакций в стеклах было указано в [190]. Для цепной неразветвленной реакции фотохлорирования хлористого бутила вблизи температуры стеклования в [190] обсуждается связь длины цепи и других параметров с размерами микронеоднородностей стекол.

В [191] изучалась *цис-транс*-фотоизомеризация диарилэтиленов в этанольных стеклах в интервале 4,2 — 100 К. Показано, что с понижением температуры глубина превращения падает. Это связывается с уменьшением доли высокоподвижных молекул с понижением температуры.

Авторы [192] исследовали в этаноле методом лазерного импульсного фотолиза реакцию хлоридных комплексов одновалентной меди с этанольными радикалами:



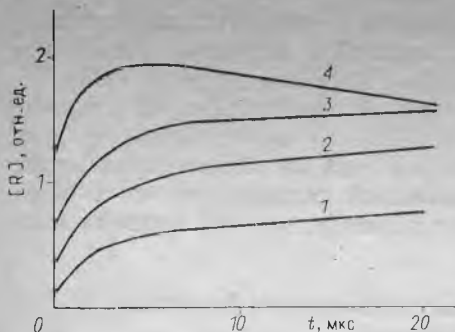


Рис. 27. Кинетические кривые появления радикального комплекса $\text{Cu(I)} \dots \dots \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$ в этаноле при разных температурах [192].
1—4 — соответственно 110 К, 120, 130, 140 К.

в которой образуется стабильный при низких температурах радикальный комплекс. Кинетики реакции представлены на рис. 27 (при $T = 140$ К кроме этой реакции протекает также реакция гибели комплексов).

Две особенности кинетических кривых на рис. 27 обращают на себя внимание: первая — их ступенчатый характер, вторая — время выхода на предельное значение практически не зависит от температуры в исследованном интервале 110—140 К. Реакция идет с участием радикалов, находящихся первоначально вне первой координационной сферы ионов меди, поэтому для ее протекания необходима диффузия реагентов. По этой причине независимость от температуры времени выхода на предел интерпретировать трудно (величина вязкости в этом температурном интервале, согласно данным [174], должна меняться на много порядков — от $5 \cdot 10^2$ П при 140 К до 10^8 П при 110 К). Значительно поэтому в исследуемой системе должен меняться и коэффициент диффузии радикалов и ионов меди.

Возможный путь объяснения отмеченных особенностей состоит в том, что скорость реакции лимитируется движением в областях с высокой подвижностью молекул. Для движения этого типа характерны слабая зависимость скорости движения от вязкости и ступенчатое вымораживание доли подвижных молекул при понижении температуры.

Реакция образования радикального комплекса протекает за счет диффузии радикала, который первоначально находится на небольшом расстоянии от иона — в пределах нескольких координационных сфер. Поэтому вполне возможно, что кинетические особенности

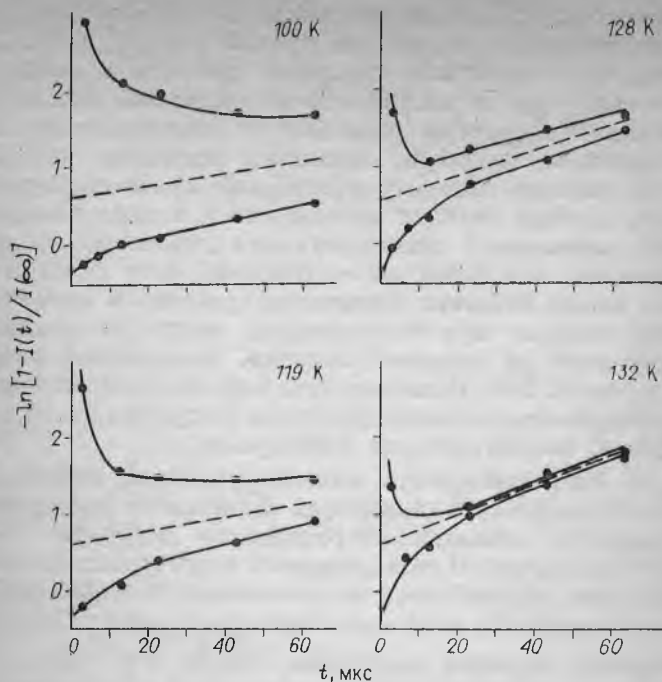


Рис. 28. Полученные при разных температурах кинетики изменения интенсивности сигнала ЭСЭ $I(t)$ в центре провала (провал выжигается в максимуме спектра ЭПР, см. рис. 9, б) — нижние кривые — и на расстоянии -24 Гс от центра — верхние кривые. Радикал IX в этаноле [11],

в этом случае могут коррелировать с закономерностями ориентационной релаксации в стекле этанола.

Закономерности ориентационной релаксации исследовались для этанола с введенными спиновыми зондами — радикалами IX — методом ЭСЭ ПН в [11]. Результаты приведены на рис. 28 в виде кинетик изменения намагниченности в двух точках спектра. Видно, что при температуре 132 К верхняя и нижняя кривые стремятся к одной асимптотике. Однако при понижении температуры асимптотики у кривых оказываются разными. Это можно интерпретировать как уменьшение с понижением температуры доли радикалов, обладающих достаточно высокой подвижностью в исследуемом временном диапазоне. Другая особенность кривых рис. 28 — время выхода на асимптотические прямые слабо зависит от температуры. В силу

указанных обстоятельств можно говорить о близости кинетических особенностей кривых рис. 27 и 28. По-видимому, начальные реагенты (хлоридные комплексы меди), как и нитрокислые радикалы, при понижении температуры попадают в окружение высокоподвижных молекул вещества, динамика которых и определяет кинетику протекания химической реакции. Данная реакция исследовалась в переохлажденной жидкости в микросекундном диапазоне времен. Известно, что такой же ступенчатый (или затянутый) вид имеют кинетики химических реакций в органических стеклах при температурах, когда эти реакции протекают за времена порядка нескольких минут и часов [5, 202]. Возможно, что и их особенности также определяются высокоподвижными (в другом диапазоне времен) молекулярными кластерами.

В [88] затянутость кинетики реакции окисления макрорадикалов в полимерах объясняется дисперсией локальных значений коэффициентов диффузии. Размер приводящих к этой дисперсии структурных неоднородностей определяется из положения бозонного пика низкочастотного комбинационного рассеяния света; измеренная величина составляет $\sim 60 \text{ \AA}$.

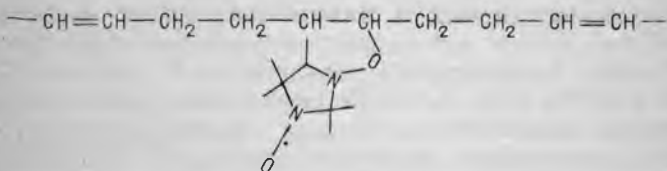
Можно сделать общее замечание, что обусловленная существованием высокоподвижных молекулярных кластеров микрогетерогенность среды должна приводить к отклонению кинетик химических реакций от хорошо выполняющихся в жидкостях и газах кинетических законов расходования реагентов. Для реакций, не требующих в твердом теле диффузионного сближения реагентов, кинетика должна определяться такими особенностями динамики молекул в этих кластерах, как слабая зависимость подвижности от температуры и ступенчатое вымораживание кластеров при понижении температуры. Для диффузионно-контролируемых реакций существенное влияние на кинетику должна оказывать пространственная дисперсия коэффициента диффузии.

В [193—199] методом импульсного радиолитического измерения константы k_D скоростей диффузионно-контролируемых реакций в высоковязких ($\eta > 1 \text{ П}$) жидкостях. Согласно уравнению Стокса — Эйнштейна (5), коэффициент диффузии D обратно пропорционален вязкости. Константа скорости k_D также поэтому долж-

на быть обратно пропорциональна η . Однако в большинстве случаев [193—195, 197, 199] обнаружены значительные отклонения от последнего. В указанных работах $k_D \propto \eta^{-1/2}$. Такое поведение наблюдалось для реакций как заряженных частиц, так и нейтральных. Единого объяснения этого явления пока не существует. На наш взгляд, аномальная вязкостная зависимость k_D может быть связана с особенностями молекулярной диффузии в высоковязких жидкостях (см. п. 3.1).

3.3. Динамика спиновых зондов и меток в аморфных полимерах

Метод ЭПР широко применяется в физико-химических исследованиях полимеров для изучения структуры и молекулярной динамики этих систем с использованием спиновых меток и зондов [97]. До недавнего времени использовался только метод стационарного ЭПР в 3-см диапазоне длин волн, который не позволяет проводить исследования в широком интервале температур и времен подвижности. Интерес в этой связи представляют данные [154], где наряду со стационарными методами ЭПР 3-см и 2-мм диапазонов исследование проводилось и методом ЭСЭ ПН. В указанной же работе был использован метод диэлектрической релаксации. Объектом исследования служил синтетический дивинильный каучук (СКД) с введенным зондом радикала ТЕМПО или с пришитыми к полимерной цепи метками. Форма парамагнитного фрагмента спин-меченого полимера



Температурные зависимости времен подвижности, измеренных разными методами, показаны на рис. 29. Для диэлектрической α -релаксации наблюдалось два близкорасположенных максимума потерь. Найденные с их помощью характерные времена подвижности соответствовали данным ЭПР 3-см диапазона в одном случае для меток, в другом — для зондов. Видимо, в по-

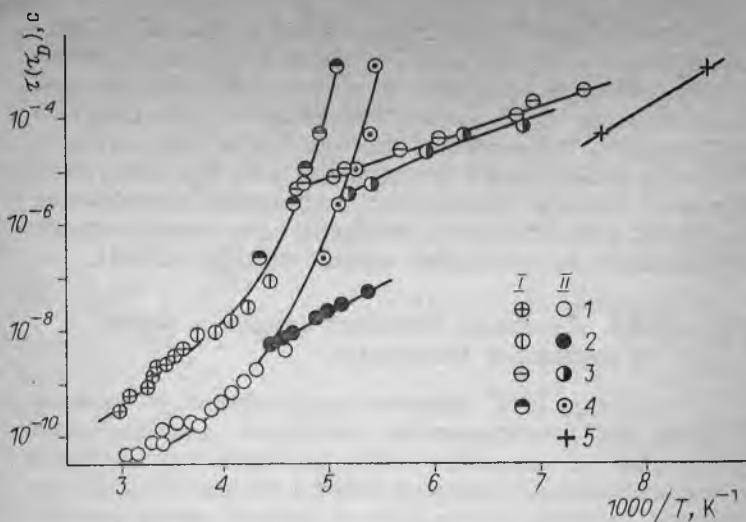


Рис. 29. Температурная зависимость времен вращательной перерориентации спиновой метки (I) и зонда (II) в полимере СКД. Данные методов: 1 — 3-см ЭПР, 2 — 2-мм ЭПР (из уширения линий), 3 — ЭСЭ ПН, 4, 5 — диэлектрическая релаксация, причем точки 4 соответствуют двум пикам α -релаксации (см. текст), точки 5 — β -релаксации.

следнем случае диэлектрические потери обусловлены полярными примесями в полимере.

Сравнение данных рис. 29 с аналогичными результатами для низкомолекулярных жидкостей (см. рис. 22) позволяет сделать вывод об одинаковой температурной зависимости времен подвижности зондов и меток для высокомолекулярных и низкомолекулярных веществ. В обоих случаях при низких температурах наблюдается излом температурной зависимости τ (данные ЭСЭ ПН и ЭПР в 2-мм области) с уменьшением эффективной энергии активации в области низких температур. Из количественного различия данных ЭСЭ ПН и ЭПР в 2-мм диапазоне, как и в случае низкомолекулярных веществ, следует вывод о широком распределении времен τ . При низких температурах эти времена близки к временам диэлектрической β -релаксации.

Следует заметить, что излом в температурной зависимости τ для спиновых зондов в полимерах в стационарном ЭПР впервые, по-видимому, был обнаружен в [98]. Затем, однако, измерения времен движения ме-

тодом ЭПР ПН [200] показали, что времена τ при низких температурах описываются монотонной аррениусовской зависимостью (без излома). На наш взгляд, излома в методе ЭПР ПН не наблюдается из-за того, что в [200] использовался закон Стокса — Эйнштейна — Дебая для спиновых зондов в высоковязких жидкостях (эти системы использовались как калибровочные). Как было показано в гл. 2, на самом деле здесь этот закон не выполняется. Поэтому, если использовать правильную калибровку, следует ожидать появления излома температурной зависимости τ и для исследуемых методом ЭПР ПН полимерных систем.

В [201] изучались модели движения спин-меченых макромолекул путем сравнения спектров ЭПР в 3-см и 2-мм диапазонах. Оказалось, что данные обоих методов можно согласовать только в том случае, если предположить существование быстрых ограниченных качаний метки. В данной работе, однако, возможная связь этого результата с процессом β -релаксации в неупорядоченных средах не обсуждается.

В [153] описаны результаты изучения методом ЭСЭ ПН спиновых зондов и меток в синтетическом сополимере МВП. Температура стеклования этого полимера примерно на 100 К выше, чем таковая СКД. Тем не менее характер температурной зависимости τ в МВП оказался аналогичным.

Закономерности переноса намагниченности за счет вращения в спектрах ЭПР зондов и меток в полимерах, измеренные с помощью метода ЭСЭ ПН, в главных чертах аналогичны закономерностям, обнаруженным для зондов в низкомолекулярных стеклюющихся жидкостях (см. рис. 9) [153].

Таким образом, экспериментальные данные разных методов для спиновых зондов и меток в полимерах в широком диапазоне температур и времен движения подчиняются тем же закономерностям, что и аналогичные данные для спиновых зондов в низкомолекулярных стеклах. Это означает, что многие особенности динамики молекул в полимерах определяются не спецификой строения полимерных цепей (например, наличием различных кинетических элементов), а неупорядоченностью их унаковки. Такая точка зрения сейчас активно обсуждается [12].

3.4. Другие физико-химические процессы и явления

Здесь речь пойдет о таких явлениях в неупорядоченных средах, связь которых с β -релаксацией пока не обсуждалась. Тем не менее ряд фактов позволяет предполагать, что такая связь, возможно, существует.

Сольватация свободных электронов в переохлажденных полярных жидкостях. Одним из первичных процессов, происходящих при воздействии ионизирующего излучения на вещество, является образование свободных электронов. В полярных жидкостях свободные электроны после торможения сольватируются молекулами вещества. Процесс сольватации не является мгновенным: его длительность определяется временем перестройки молекул среды под действием электрического поля электрона. По порядку величины это время соответствует времени диэлектрической релаксации τ_D . Из данных импульсного радиолиза известно, что температурные зависимости времени сольватации электронов в спиртах и времена τ_D для разных спиртов коррелируют между собой [203—207]. Однако при значительном понижении температуры — для переохлажденного состояния — эта корреляция нарушается. Время сольватации начинает зависеть от температуры значительно слабее времени τ_D (для α -релаксации) [205, 206]. Кинетика сольватации становится неэкспоненциальной, затянутой. Это происходит при временах сольватации порядка 10^{-5} с. Обращает на себя внимание тот факт, что именно для таких времен характерно разветвление единого релаксационного процесса на α - и β -релаксацию. Если предположить, что при низких температурах кинетика сольватации определяется β -релаксацией, то в этом случае характерное время сольватации действительно будет слабо зависеть от температуры, а кинетика сольватации может быть неэкспоненциальной из-за широкого распределения по временам. Для примесных молекул в спиртах влияние распределения на кинетику ориентационной релаксации хорошо заметно (см. рис. 28).

Предположение о связи кинетики сольватации электрона с β -релаксацией с точки зрения физической модели означает, что свободные электроны в облученных стеклюющихся жидкостях захватываются высоко-

подвижными кластерами молекул. Вопрос о природе ловушек для свободных электронов в органических стеклах неоднократно обсуждался [188, 208].

Нефотохимическое выжигание стабильных провалов в оптических спектрах примесных молекул. Для примесных молекул в органических стеклах, имеющих полосу поглощения света в видимой области, воздействие монохроматического лазерного излучения может приводить к появлению при гелиевых температурах узких провалов в оптических спектрах поглощения. Провалы стабильны при температуре выжигания и при более низких температурах. Их частота совпадает с частотой лазера (бесфононные провалы). Могут также появляться фононные крылья и провалы в вибронных полосах спектра поглощения. Появление провалов не обусловлено какой-либо фотохимической реакцией, так как природа оптического поглощения в этих экспериментах связана с возбуждением в стабильное синглетное S_1 -состояние. Поэтому их принято называть нефотохимическими. При исследовании примесных молекул в кристаллических матрицах провалов не возникает; это явление специфично для неупорядоченных сред.

Нефотохимическое выжигание провалов было обнаружено авторами [209—211]. В настоящее время эти исследования оформились в самостоятельный вид спектроскопии и используются при решении многих задач [7]: классификации вибронных и электронных состояний в биологически важных молекулах, изучении внутримолекулярной колебательной релаксации и структуры аморфных твердых тел, дефазировки примесных электронных переходов и т. д.

В подавляющем большинстве работ явление нефотохимического выжигания связывается со структурной моделью ДУС (см. п. 1.4). Предполагается, что примесная молекула непосредственно «включена» в ДУС, а провал в спектре возникает из-за фотоиндуцированного перехода между двумя минимумами ДУС [7]. Микроскопическая картина ДУС обычно в этих исследованиях не конкретизируется. Изучение теплового отжига провалов позволило установить, что в органических стеклах максимальные барьеры между двумя минимумами ДУС порядка 10^3 см⁻¹ (~3 ккал/моль) [167].

Объектами исследования в экспериментах по нефотохимическому выжиганию провалов являются сложные

органические молекулы разнообразной структуры — тетрацен, крезил-виолет, диоксихиноны и другие, — растворенные в спиртовых и других органических стеклах. Аналогичные объекты используются при изучении методом ЭПР подвижности спиновых зондов в неупорядоченных средах. Главное отличие между примесными молекулами в том и другом случае заключается, видимо, только в их спектроскопических свойствах. Мы уже отмечали, что модель ДУС позволяет объяснить многие свойства ориентационного движения примесных молекул. С этой моделью согласуются механизм ориентационного движения, его температурная зависимость (эффективная энергия активации здесь порядка нескольких килокалорий на моль). Однако при этом модель ДУС нуждается в конкретизации: двухъямные потенциалы должны существовать в системе угловых координат примесной частицы; ориентационное движение состоит в тепловом преодолении барьера между минимумами ДУС. Возможно, поэтому оба явления — нефотохимическое выжигание стабильных провалов и быстрое ориентационное молекулярное движение — определяются одними и теми же особенностями структуры окружения примесных молекул в неупорядоченных средах.

В [212] была предпринята попытка с помощью выжигания стабильных фотохимических и нефотохимических провалов с последующим наблюдением эволюции степени поляризации спектра обнаружить вращательную диффузию примесных молекул. На основании того, что степень поляризации не менялась (наблюдения продолжались до одной недели), был сделан вывод, что примесные молекулы своей ориентации не меняют. На наш взгляд, точность измерений в [212] для такого вывода недостаточна. Эффекты перераспределения провала могут быть невелики для модели движения между фиксированными ориентациями. Это следует из результатов расчетов конечной формы провала, выжигаемого в анизотропно уширенном спектре ЭПР (см. рис. 15).

Конформационная подвижность биополимеров. Молекулы биополимеров обладают свойствами как упорядоченных, так и неупорядоченных систем. С первыми их объединяет совершенно определенное чередование атомов в молекуле, со вторыми — отсутствие периодичности в этом чередовании и геометрической

однозначности в строении молекулы как целого [4]. Геометрическая неоднозначность связана с существованием в биополимерах большого количества близких по энергии различных конформационных состояний. Между этими состояниями происходят переходы. В настоящее время общеприято, что динамические свойства белков весьма важны для их функциональной активности.

Природа конформационной подвижности пока не вполне ясна. Обычно считается, что для молекулы имеется ряд близкорасположенных и разделенных невысокими барьерами минимумов потенциальной энергии. В [4] для объяснения природы конформационной подвижности привлекается модель ДУС. Для этого имеется серьезное основание: низкотемпературная теплоемкость полимеров и биополимеров подчиняется характерному для стекол линейному температурному закону [213].

Методом рентгенодинамического анализа [214, 215] определялись среднеквадратичные смещения в белковой глобуле. Оказалось, что здесь существуют области с различной величиной флуктуаций положений атомов: «кваситвердотельные» участки с малыми смещениями и «жидкоподобные» со значительными среднеквадратичными смещениями. Модель жидкоподобных кластеров молекул, как мы неоднократно убедились, можно использовать для объяснения высокой молекулярной подвижности в неупорядоченных средах.

Молекулярные движения в миллисекундной области времен при 100 К обнаружены в биополимерах (хлопковые волокна) методом люминесцентного зонда [216]. Измеренная эффективная энергия активации движения с понижением температуры в этих системах заметно падает.

Таким образом, структурные и динамические свойства биомолекул имеют много общего со структурными и динамическими свойствами неупорядоченных систем более простого строения. Исходя из этого, можно высказать гипотезу, что в конформационную подвижность биомолекул может вносить существенный вклад обсуждаемый в настоящей книге быстрый тип молекулярных движений.

Следует отметить также наблюдаемые в белковых системах особенности вязкостной зависимости констант скоростей биохимических реакций [217]. При малых вязкостях η константы пропорциональны η^{-1} , однако

при $\eta > 10$ П вязкостная зависимость становится слабее — вида η^{-n} , где $n < 1$. Здесь имеется аналогия с вязкостной зависимостью констант скоростей диффузионно-контролируемых радиационно-химических реакций в низкомолекулярных вязких средах (см. п. 3.2); так же, как и в этом случае, возможно объяснение такой зависимости, основанное на общих закономерностях диффузии молекул в вязких жидкостях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Быстрая ориентационная подвижность молекул в неупорядоченных органических средах находит свое проявление в экспериментах по диэлектрической релаксации, ЯМР-релаксации, импульсному ЭПР спиновых зондов. В последнем случае исследуется подвижность примесных молекул, что имеет особое значение с точки зрения ряда приложений (диффузионная проницаемость материалов, химическая реакционная способность молекул в неупорядоченных средах и т. д.).

Важно подчеркнуть, что данное явление имеет универсальный характер для разных молекулярных неупорядоченных сред независимо от конкретного химического строения. Это могут быть и состоящие из жестких, не имеющих внутренних степеней свободы, молекул низкомолекулярные стеклующиеся жидкости, и сложные полимерные и биополимерные системы, ориентационно-разупорядоченные пластические кристаллы. Во всех случаях оказываются близкими по порядку величины энергии активации этого типа движения (несколько килокалорий на моль), области вязкостей, где оно появляется (порядка 10^2 — 10^4 П, т. е. в переохлажденной жидкости задолго до ее стеклования). Наблюдаются определенные корреляции между быстрой ориентационной подвижностью молекул в неупорядоченных средах и такими физико-химическими явлениями в этих средах, как комбинационное рассеяние света при низких частотах, различные экспериментальные проявления существования двуюмных потенциалов в структуре аморфных тел, особенности молекулярной диффузии, стабилизация электронов после высокоэнергетического облучения вещества, торможение скорости химической реакции со временем и др.

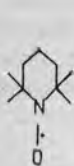
Могут быть две принципиально разные модели быстрого ориентационного движения молекул. Согласно одной, этот тип движения в той или иной степени характерен для всех молекул, при этом движение происходит путем либраций молекулы относительно положения равновесия (гомогенная модель). В другой (гетерогенная модель) движение происходит лишь в некоторых, дефектных, областях вещества, при этом для молекул возможны значительные изменения ориентации. В настоящее время имеются многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу гетерогенной модели. Например, в импульсном ЭПР спиновых зондов в прямых экспериментах обнаружены значительные углы поворотов примесных молекул при их движении. Тем не менее эти данные не отвергают возможности реализации наряду с гетерогенной также и гомогенной модели.

Теоретические модели, описывающие быстрые ориентационные движения молекул, пока не могут считаться удовлетворительными. Они не описывают всей совокупности экспериментальных данных, большинство из них в значительной степени умозрительны. Основной проблемой здесь, на наш взгляд, является проблема учета структурных особенностей окружения примесных молекул. На то, что должны существовать какие-то общие закономерности строения этого окружения, указывает универсальный характер участия примесных молекул в быстром ориентационном движении в неупорядоченных средах разного происхождения. Причем, по-видимому, важна не только структура ближайшего окружения молекулы, но и нескольких последующих координационных сфер — т. е. структура некоего молекулярного кластера, окружающего примесную молекулу. Его строение должно быть достаточно рыхлым, «жидкоподобным», с тем чтобы обеспечивать высокую молекулярную подвижность.

Данные по диэлектрической и ЯМР-релаксации указывают на существование высокой подвижности и в гомогенных по составу веществах. С последним коррелируют и данные ЭПР при введении спиновых зондов. Это означает, что часть молекул в гомогенных веществах по своим динамическим свойствам ведет себя так же, как и примесные молекулы.

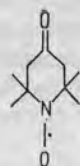
Приложение

СТРУКТУРЫ ИСПОЛЗУЕМЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ



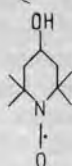
I

ТЕМПО



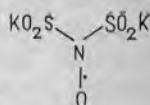
II

ТЕМПОН



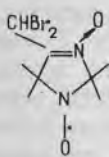
III

ТЕМПОЛ

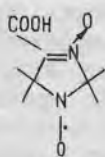


IV

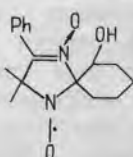
Соль Фреми



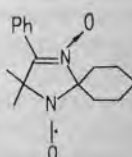
V



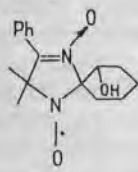
VI



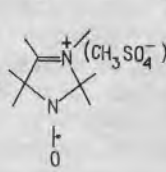
VII



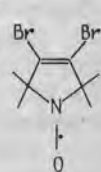
VIII



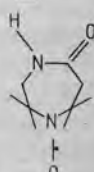
IX



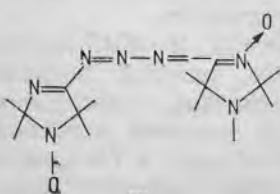
X



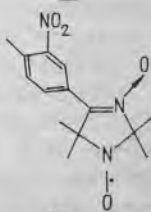
XI



XII



XIII



XIV

1. Johari G. P. // Ann. N. Y. Acad. Sci.— 1976.— V. 279.— P. 117—140.
2. Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П. // Физика и химия стекла.— 1989.— Т. 15, № 3.— С. 331—344.
3. Amorphous solids. Low temperature properties/Ed. W. A. Phillips.— Berlin: Springer-Verlag, 1981.
4. Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. И. Туннельные явления в химической физике.— М.: Наука, 1986.— 294 с.
5. Bagryansky V. A., Zaskulnikov V. M., Tolkachev V. A. // Chem. Phys.— 1983.— V. 78, N 1.— P. 41—48.
6. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии.— М.: Химия, 1972.— 480 с.
7. Смолл Д. Д. // Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах/Под ред. В. М. Аграновича, Р. М. Хохштрассера.— М.: Наука, 1987.— С. 316—340.
8. Johari G. P., Goldstein M. // J. Chem. Phys.— 1970.— V. 53, N 6.— P. 2372—2388.
9. Бартнев Г. М., Саудитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.— 235 с.
10. Parthasarathy R., Rao K. J., Rao C. N. R. // Chem. Soc. Rev.— 1983.— V. 12, N 4.— P. 361—386.
11. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. // Журн. структ. химии.— 1987.— Т. 28, № 3.— С. 15—38.
12. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров.— Л.: Химия, 1987.— 192 с.
13. Johari G. P., Pathmanathan K. // J. Chem. Phys.— 1986.— V. 85, N 11.— P. 6811—6812.
14. Strambini G. B., Gonnelli M. // Chem. Phys. Lett.— 1985.— V. 115, N 2.— P. 196—206.
15. Кобеко П. П. Аморфные вещества.— М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952.— 432 с.
16. Williams G., Watts D. C. // Trans. Faraday Soc.— 1970.— V. 66, N 565.— P. 80—85.
17. Мазурин О. В. Стеклование и стабилизация неорганических стекол.— Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1978.— 63 с.
18. Buchalla G., Dersch U., Götze W., Sjögren L. // J. Phys. C: Solid State Phys.— 1988.— V. 21, N 23.— P. 4239—4249.

19. Grest G. S., Cohen M. H. // *Adv. Chem. Phys.*— 1981.— V. 48.— P. 455—525.
20. Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия.— М.: Энергоатом, 1986.— 232 с.
21. Браун В. Диэлектрики.— М.: ИЛ, 1961.— 326 с.
22. Cole R. H. // *J. Chem. Phys.*— 1965.— V. 42, N 2.— P. 637—643.
23. Lindsey C. P., Patterson G. D. // *Ibid.*— 1980.— V. 73, N 7.— P. 3348—3357.
24. Шушаков О. А., Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. // *Хим. физика.*— 1986.— Т. 5, № 10.— С. 1340—1345.
25. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров.— Ч. 1—2.— М.: Мир, 1983.
26. Johari G. P., Goldstein M. // *J. Phys. Chem.*— 1970.— V. 74, N 9.— P. 2034—2035.
27. Johari G. P. // *J. Chem. Phys.*— 1973.— V. 58, N 4.— P. 1766—1770.
28. Haddad J., Goldstein M. // *J. Non-Cryst. Solids.*— 1978.— V. 30, N 1.— P. 1—22.
29. Ahmed M. S., Crossley J., Hossain M. S. et al. // *J. Chem. Phys.*— 1984.— V. 81, N 1.— P. 448—454.
30. Crossley J., Heravi A., Walker S. // *Ibid.*— 1981.— V. 75, N 1.— P. 418.
31. Agarwal C. B., Mansingh A. // *Ibid.*— 1982.— V. 76, N 9.— P. 4606—4616.
32. Johari G. P. // *Ibid.*— 1982.— V. 77, N 9.— P. 4619—4629.
33. Reid C. J., Vij J. K. // *Ibid.*— 1983.— V. 79, N 9.— P. 4624—4630.
34. Johari G. P. // *Ibid.*— 1985.— V. 82, N 2/3.— P. 283—291.
35. Абрагам А. Ядерный магнетизм.— М.: ИЛ, 1963.— 551 с.
36. Валиев К. А., Иванов Е. Н. // *УФН.*— 1973.— Т. 109, № 1.— С. 31—64.
37. Kintzinger J. P., Zeidler M. D. // *Ber. Bunsen Gesel. Phys. Chem.*— 1973.— Bd. 77, N 2.— S. 98—103.
38. Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. V. // *Phys. Rev.*— 1948.— V. 73, N 7.— P. 679—712.
39. Дзюба С. А., Кригер Ю. Г., Семенов А. Р., Ерашов У. У. // *Хим. физика.*— 1988.— Т. 7, № 6.— С. 752—757.
40. Arndt E., Jonas J. // *J. Phys. Chem.*— 1981.— V. 85, N 5.— P. 463—465.
41. Connor T. M. // *Trans. Faraday Soc.*— 1964.— V. 60, N 501.— P. 1574—1591.
42. Koivula E., Punkkinen M., Tanttila W. H., Ylinen E. E. // *Phys. Rev. B.*— 1985.— V. 32, N 7.— P. 4556—4564.
43. Fink W., Lang E. W. // *J. Phys. Chem.*— 1988.— V. 92, N 22.— P. 6440—6445.
44. Rössler E., Sillescu H. // *Chem. Phys. Lett.*— 1984.— V. 112, N 1.— P. 94—99.
45. Rössler E. // *J. Chem. Phys.*— 1990.— V. 92, № 6.— P. 3725—3735.
46. McCall D. W., Douglass D. C., Falcone D. R. // *Ibid.*— 1969.— V. 50, N 9.— P. 3839—3843.
47. Müller-Warmuth W., Otte W. // *Ibid.*— 1980.— V. 72, N 3.— P. 1749—1759.
48. Cukierman M., Lake J. W., Uhlmann D. R. // *Ibid.*— 1973.— V. 59, N 7.— P. 3639—3644.

49. Reynhardt E. C. // Chem. Phys. Lett.—1989.— V. 155, N 3.— P. 317—320.
50. Bessada C., Fuchs A. H., Rousseau B., Szwarc H. // J. Phys. C: Solid State Phys.—1988.— V. 21, N 4.— P. 731—737.
51. Хуцишвили Г. Р. // УФН.—1965.— Т. 87, № 2.— С. 244—254.
52. Rössler E., Taupitz M., Vieth H.-M. // J. Phys. Chem.—1990.— V. 94, N 17.— P. 6879—6884.
53. Jansem-Glaw B., Rössler E., Taupitz M., Vieth H.-M. // J. Chem. Phys.—1989.— V. 90, N 12.— P. 6858—6866.
54. Kuhns P. L., Conradi M. S. // Ibid.—1982.— V. 77, N 4.— P. 1771—1781.
55. Szeftel J., Alloul H. // J. Non-Cryst. Solids.—1978.— V. 29.— P. 253—281.
56. Balzer-Jöllenbeck G., Kanert O., Steinert J., Jain H. // Sol. State Commun.—1988.— V. 65, N 5.— P. 303—310.
57. Kumeda M., Shimizu T. // Ibid.—1986.— V. 58, N 7.— P. 455—456.
58. Немцов С. В. // Физика и химия стекла.—1982.— Т. 8, № 1.— С. 11—24.
59. Egami T., Maeda K., Vitek V. // Philos. Mag. A.—1980.— V. 41, N 6.— P. 883—901.
60. Srolovitz D., Maeda K., Vitek V., Egami T. // Ibid.—1981.— V. 44, N 4.— P. 847—866.
61. Johari G. P. // Phys. Rev. B.—1986.— V. 33, N 10.— P. 7201—7204.
62. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. // Philos. Mag.—1972.— V. 25, N 1.— P. 1—9.
63. Phillips W. A. // J. Low Temp. Phys.—1972.— V. 7.— P. 351.
64. Смоляков Б. П., Хаймович Е. П. // УФН.—1982.— Т. 136, № 2.— С. 317—343.
65. Cohen M. N., Grest G. S. // Phys. Rev. Lett.—1980.— V. 45, N 15.— P. 1271—1274.
66. Kivelson D., Miles D. // J. Chem. Phys.—1988.— V. 88, N 3.— P. 1925—1933.
67. Kivelson D., Kivelson S. A. // Ibid.—1989.— V. 90, N 8.— P. 4464—4469.
68. Bengtzelius U., Götze W., Sjölander A. // J. Phys. C: Solid State Phys.—1984.— V. 17, N 33.— P. 5915—5934.
69. Götze W. // Z. Phys. B.—1984.— Bd. 56, N 1.— S. 139.
70. Bosse J., Krieger U. // J. Phys. C: Solid State Phys.—1986.— V. 19, N 27.— P. L609—L613.
71. Götze W., Sjögren L. // J. Phys. Condens. Matter.—1989.— V. 1, N 26.— P. 4183—4202.
72. Sjögren L. // Z. Phys. B.—1989.— Bd. 74, N 3.— S. 353—360.
73. Dzuba S. A. // Ibid.— In press.
74. Аннен А. А. Химия стекла.— Л.: Химия, 1970.— 352 с.
75. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла.— 2-е изд.— М.: Стройиздат, 1979.— 255 с.
76. Zallen R. The physics of amorphous solids.— N. Y.: Wiley, 1983.— 304 p.

77. Бакай А. С. Поликластерные аморфные тела.— М.: Энергоиздат, 1987.— 192 с.
78. Клява Я. Г. // Журн. структ. химии.— 1986.— Т. 27, № 6.— С. 186—199.
79. Cervinka L. // J. Non-Cryst. Solids.— 1988.— V. 106, N 1—3.— P. 291—300.
80. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.— М.: Наука, 1986.
81. Bennett C. H., Chaudhari P., Moruzzi V., Steinhardt P. // Philos. Mag.— 1979.— V. 40A, N 4.— P. 485.
82. Alexander S., Orbach R. // J. Phys. Lett. (Paris).— 1982.— V. 43, N 17.— P. 625—631.
83. Lottici P. P. // Phys. Stat. Solidi (b).— 1988.— V. 146, N 2.— P. K81—K85.
84. Клиггер М. И. // УФН.— 1987.— Т. 152, № 4.— С. 623—652.
85. Martin A. J., Brenig W. // Phys. Stat. Solidi (b).— 1974.— V. 64, N 1.— P. 163—172.
86. Malinovsky V. K., Sokolov A. P. // Sol. State Commun.— 1986.— V. 57, N 9.— P. 757—761.
87. Новиков В. Н., Соколов А. П., Шебанин А. П. Форма низкочастотного пика в спектрах комбинационного рассеяния света аморфных полупроводников.— Новосибирск, 1988.— 16 с.— (Препринт/ИАиЭ СО АН СССР).
88. Багрянский В. А., Соколов А. П., Толкачев В. А. // Высокомолекуляр. соединения.— 1988.— Т. 30А, № 11.— С. 2262—2267.
89. Nizhnyakov V. V., Reineker P. // Chem. Phys.— 1989.— V. 135, N 2.— P. 203—208.
90. Землянов М. Г., Малиновский В. К., Новиков В. Н. и др. // Письма в ЖЭТФ.— 1989.— Т. 49, № 9.— С. 521—523.
91. Исакович М. А., Чабан И. А. // ЖЭТФ.— 1966.— Т. 50, № 5.— С. 1343—1363.
92. Chen S.-P., Egami T., Vitek V. // Phys. Rev. B.— 1988.— V. 37, N 5.— P. 2440—2449.
93. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы.— М.: Химия, 1973.— 408 с.
94. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда.— М.: Наука, 1976.— 212 с.
95. Метод спиновых меток/Под ред. Л. Берлинера.— М.: Мир, 1979.— 639 с.
96. Spin Labeling—Theory and Application.— Vol. 2/Ed. L. J. Berliner.— N. Y.: Acad. Press, 1979.— 389 p.
97. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров.— М.: Наука, 1986.— 246 с.
98. Kovarskii A. L., Plachek J., Szöcs F. // Polymer.— 1978.— V. 19, N 10.— P. 1137—1141.
99. Libertini L. J., Griffith O. H. // J. Chem. Phys.— 1970.— V. 53, N 4.— P. 1359—1367.
100. Kuznetsov A. N., Wasserman A. M., Volkov A. U., Korst N. N. // Chem. Phys. Lett.— 1971.— V. 12.— P. 103.
101. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н. и др. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов.— М.: Наука, 1977.— 160 с.
102. Goldman G. A., Bruno G. V., Freed J. H. // J. Phys. Chem.— 1972.— V. 76, N 13.— P. 1858—1860.

103. Hwang J. S., Mason R. P., Hwang L.-P., Freed J. H. // *Ibid.*— 1975.— V. 79, N 5.— P. 489—511.
104. Coldman S. A., Bruno G. V., Polnaszek C. F., Freed J. H. // *J. Chem. Phys.*— 1972.— V. 56, N 2.— P. 716—735.
105. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Шувалов В. Ф. и др. // *Докл. АН СССР.*— 1976.— Т. 230.— С. 884—887.
106. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С. // *Успехи химии.*— 1983.— Т. 52, вып. 9.— С. 1490—1513.
107. Лебедев Я. С. // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва.*— 1985.— Т. 30, № 2.— С. 187—196.
108. Любашевская Е. В., Полуэктов О. Г., Дубинский А. А. и др. // *Хим. физика.*— 1986.— Т. 5. № 8.— С. 1076—1079.
109. Полуэктов О. Г., Любашевская Е. В., Дубинский А. А. и др. // *Там же.*— 1985.— Т. 4. № 12.— С. 1615—1618.
110. Анциферова Л. И., Любашевская Е. В. // *Там же.*— 1988.— Т. 7, № 6.— С. 758—763.
111. Lee S., Ames D. P. // *J. Chem. Phys.*— 1984.— V. 81, N 10.— P. 4206—4216.
112. Анциферова Л. И., Любашевская Е. В. Атлас спектров 2-мм диапазона ЭПР нитроксильных радикалов.— Черногловка, 1986.— 105 с.— (Препринт/ОИХФ АН СССР).
113. Лифшиц В. А. // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1977.— Т. 13, № 3.— С. 363—370.
114. Thomas D. D., Dalton L. R., Hyde J. S. // *J. Chem. Phys.*— 1976.— V. 65, N 8.— P. 3006—3024.
115. Spielberg J. I., Gelerinter E. // *Ibid.*— 1982.— V. 77, N 4.— P. 2159—2169.
116. Spielberg J. I., Gelerinter E. // *Phys. Rev. B (Condens. Matter).*— 1984.— V. 30, N 5.— P. 2319—2333.
117. Дзюба С. А., Шушаков О. А., Цветков Ю. Д. // *Хим. физика.*— 1988.— Т. 7, № 8.— С. 1023—1028.
118. Ohta N., Kuwata K. // *J. Chem. Phys.*— 1985.— V. 82, N 7.— P. 3420—3430.
119. Parthasarathy R., Rao K. J., Rao C. N. R. // *J. Phys.— Chem.*— 1984.— V. 88, N 1.— P. 49—52.
120. Owens F. J. // *Sol. State Commun.*— 1986.— V. 60, N 2.— P. 129—132.
121. Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1979.— № 8.— С. 1873—1875.
122. Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С. // *Теорет. и эксперим. химия.*— 1981.— Т. 17, № 6.— С. 798—805.
123. Лазарев Г. Г., Лебедев Я. С. // *Хим. физика.*— 1984.— Т. 3, № 12.— С. 1700—1704.
124. Бендерский В. А., Блюменфельд Л. А., Стунжас П. А., Соколов Е. А. // *Свободнорадикальные состояния в химии/Под ред. Л. А. Блюменфельда, Ю. Н. Молина.*— Новосибирск: Наука. Сиб. отд.-ние, 1972.— С. 24—38.
125. Kevan L., Kispert L. D. *Electron Spin Double Resonance Spectroscopy.*— N. Y.: Wiley, 1976.— 427 p.
126. Бендерский В. А., Пивень Н. П. // *Журн. физ. химии.*— 1985.— Т. 59, № 6.— С. 1329—1342.
127. Hyde J. S., Smigel M. D., Dalton L. R., Dalton L. A. // *J. Chem. Phys.*— 1975.— V. 62, N 5.— P. 1655—1667.
128. Пивень Н. П., Бендерский В. А. // *Хим. физика.*— 1983.— Т. 2, № 4.— С. 948—954.

129. Пивень Н. П., Бендерский В. А., Любовская Р. Н., Куликов А. В. // Там же.— 1984.— Т. 3, № 12.— С. 1712—1718.
130. Пивень Н. П., Бендерский В. А. // Там же.— 1984.— Т. 3, № 3.— С. 386—392.
131. Antsiferova L. I., Ivanova A. N., Kulagina T.P. // Mol. Phys.— 1987.— V. 61, N 5.— P. 1299—1307.
132. Dzuba S. A., Salikhov K. M., Tsvetkov Yu. D. // Chem. Phys. Lett.— 1981.— V. 79, N 3.— P. 568—573.
133. Шушаков О. А., Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. // Хим. физика.— 1982.— Т. 1, № 10.— С. 1428—1430.
134. Kusumi A., Subczynski W. K., Hyde J. S. // Proc. Natl. Acad. Sci., USA.— 1982.— V. 79.— P. 1854—1858.
135. Fajer P., Thomas D. D., Feix J. B., Hyde J. S. / Biophys. J.— 1986.— V. 50., N 12.— P. 1195—1202.
136. Yin J.-J., Hyde J. S. // Z. Phys. Chem. (BRD).— 1987.— Bd. 153, Hb. I—II.— S. 57—65.
137. Yin J.-J., Hyde J. S. // J. Magn. Res.— 1987.— V. 74, N 1.— P. 82—93.
138. Sugano T., Mailer C., Robinson B. H. // J. Chem. Phys.— 1987.— V. 87, N 5.— P. 2478—2488.
139. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. // Хим. физика.— 1982.— Т. 1, № 9.— С. 1197—1204.
140. Dzuba S. A., Maryasov A. G., Salikhov K. M., Tsvetkov Yu. D. // J. Magn. Reson.— 1984.— V. 58, N 1.— P. 95—117.
141. Шушаков О. А., Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. // Хим. физика.— 1984.— Т. 3, № 12.— С. 1705—1711.
142. Millhauser G. L., Freed J. H. // J. Chem. Phys.— 1984.— V. 81, N 1.— P. 37—48.
143. Kar L., Millhauser G. L., Freed J. H. // J. Phys. Chem.— 1984.— V. 88, N 18.— P. 3951—3960.
144. Schwartz L. J., Millhauser G. L., Freed J. H. // Chem. Phys. Lett.— 1986.— V. 127, N 1.— P. 60—66.
145. Hornak J. P., Freed J. H. // J. Magn. Reson.— 1986.— V. 67, N 3.— P. 501—518.
146. Gorcester J., Freed J. H. // J. Chem. Phys.— 1986.— V. 85, N 9.— P. 5375—5377.
147. Gorcester J., Freed J. H. // Ibid.— 1988.— V. 88, N 8.— P. 4678—4693.
148. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. Импульсный ЭПР и молекулярная подвижность спиновых меток и зондов.— Новосибирск, 1988.— 30 с.— (Препринт/ИХКиГ СО АН СССР).
149. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1976.— 342 с.
150. Dzuba S. A. // Magnetic resonance and related phenomena: Proc. XXIVth Congress Ampere.— Poznań, 1988.— P. C-68.
151. Дзюба С. А. Развитие методов импульсного и стационарного ЭПР и динамика молекул в неупорядоченных средах: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук.— Новосибирск, 1989.— 301 с.
152. Имидазолиновые нитроксильные радикалы/Володарский Л. Б., Григорьев И. А., Диканов С. А. и др.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988.— 213 с.

153. Шушаков О. А. Дис. ...канд. физ.-мат. наук.— Новосибирск, 1987.— 151 с.
154. Шушаков О. А., Барашкова И. И., Вассерман А. М. и др. // Высокомолекуляр. соединения.— 1989.— Т. 31А, № 4.— С. 763—768.
155. Гочияев В. З., Малиновский В. К., Новиков В. Н., Соколов А. П. Структура крыла линии Рэлея высоковязкой жидкости.— 1989.— 20 с.— (Препринт/ИАиЭ СО АН СССР: 422).
156. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.— М.: Наука, 1971.— 424 с.
157. Dzuba S. A., Tsvetkov Yu. D. // Chem. Phys.— 1988.— V. 120, N 2.— P. 291—298.
158. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, релятивистская теория.— М.: Наука, 1989.— 767 с.
159. Hornak J. P., Freed J. H. // Chem. Phys. Lett.— 1983.— V. 101, N 2.— P. 115—119.
160. Völkel G., Dzuba S. A., Bartl A. et al. // Phys. Status Solidi (a).— 1984.— V. 85, N 1.— P. 257—263.
161. Сувернев А. А., Темкин С. И. // Хим. физика.— 1987.— Т. 6, № 6.— С. 789—798.
162. Suvernev A. A., Temkin S. I. // J. Magn. Reson.— V. 77, N 1.— P. 1—18.
163. Дзюба С. А., Сувернев А. А., Темкин С. И. // Теорет. и эксперим. химия.— 1989.— Т. 25, № 6.— С. 647—653.
164. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д. // Журн. структ. химии.— 1985.— Т. 26, № 3.— С. 184—186.
165. Эргашов У. У., Шушаков О. А., Дзюба С. А. // Журн. физ. химии.— 1988.— Т. 62, № 2.— С. 535—537.
166. Дзюба С. А., Шушаков О. А., Цветков Ю. Д. // Журн. структ. химии.— 1985.— Т. 26, № 3.— С. 186—188.
167. Köhler W., Friedrich J. // Phys. Rev. Lett.— 1987.— V. 59, N 19.— P. 2199—2202.
168. Любашевская Е. В., Анциферова Л. И., Лебедев Я. С. // Теорет. и эксперим. химия.— 1987.— Т. 23, № 1.— С. 46—53.
169. Sanesi M., Riccardi R., Gallo O. // Ricerca Scientifica.— 1968.— V. 38, N 3.— P. 221—226.
170. Shears M. F., Williams G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.— 1974.— N 11.— P. 1783—1793.
171. Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света.— М.: Наука, 1965.— 511 с.
172. Павлович В. С., Пикулик Л. Г., Першукевич П. П. // Журн. прикл. спектроскопии.— 1979.— Т. 31, № 6.— С. 998—1005.
173. Диканов С. А., Цветков Ю. Д. // Журн. структ. химии.— 1979.— Т. 20, № 5.— С. 824—834.
174. Ling A. C., Williard J. E. // J. Phys. Chem.— 1968.— V. 72, N 9.— P. 3349—3351.
175. Борбат П. П., Бердников В. М., Милов А. Д., Цветков Ю. Д. // ФТТ.— 1977.— Т. 19, № 4.— С. 1080—1085.
176. Дзюба С. А., Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д. // Теорет. и эксперим. химия.— 1978.— Т. 14, № 2.— С. 193—200.
177. Dzuba S. A., Raitsimring A. M., Tsvetkov Yu. D. // Chem. Phys.— 1979.— V. 44, N 3.— P. 357—365.

178. Коновалов В. В., Дзюба С. А., Райцимринг А. М. и др. // Химия высоких энергий.— 1980.— Т. 14, № 6.— С. 525—530.
179. Дзюба С. А., Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д. // Там же.— 1981.— Т. 15, № 1.— С. 37—41.
180. Дзюба С. А., Райцимринг А. М., Цветков Ю. Д. // Теорет. и эксперим. химия.— 1979.— Т. 15, № 5.— С. 541—546.
181. Королев В. В., Грицан Н. П., Бажин Н. М. // Хим. физика.— 1986.— Т. 5, № 6.— С. 730—736.
182. Vazhin N. M. // J. Luminescence.— 1988.— V. 42, N 4.— P. 211—215.
183. Walker N. A., Lamb D. M., Adamy S. T., et. al. // J. Phys. Chem.— 1988.— V. 92, N 12.— P. 3675—3679.
184. А. с. 1272184 СССР, МКИ³ G 01 N 13/00, 24/10. Способ измерения коэффициента диффузии парамагнитных частиц/Дзюба С. А., Попов В. И., Цветков Ю. Д.— Оpubл. в Б. И., 1986, № 43.
185. Дзюба С. А., Попов В. И., Моралев В. М., Цветков Ю. Д. // Журн. физ. химии.— 1987.— Т. 61, № 8.— С. 2188—2193.
186. Попов В. П., Дзюба С. А., Моралев В. М. // Там же.— 1988.— Т. 62, № 2.— С. 472—476.
187. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Овчинников А. А., Филиппов П. Г. // Там же.— 1983.— Т. 57, № 5.— С. 1079—1090.
188. Замираев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1985.— 313 с.
189. Goldanskii V. I. // Ann. Rev. Phys. Chem.— 1976.— V. 27.— P. 85—126.
190. Бендерский В. А., Мисочко Е. Я., Филиппов П. Г. // Хим. физика.— 1986.— Т. 5, № 7.— С. 955—963.
191. Филиппов П. Г., Разумов В. Ф., Рачинский А. Г., Алфимов М. В. // Докл. АН СССР.— 1987.— Т. 295, № 2.— С. 434—438.
192. Хмелинский И. В., Плюснин В. Ф., Грицан Н. П., Бажин Н. М. // Хим. физика.— 1985.— Т. 4, № 12.— С. 1666—1669.
193. Leone J. A., Hamill W. H. // J. Chem. Phys.— 1968.— V. 49, N 12.— P. 5294—5304.
194. Fuller J., Peteleski N., Ruppel D., Tomlinson M. // J. Phys. Chem.— 1970.— V. 74, N 16.— P. 3066—3073.
195. Sawai T., Hamill W. H. // J. Chem. Phys.— 1972.— V. 56, N 11.— P. 5524—5527.
196. Gilles L., Boyd A. W. // Can. J. Chem.— 1976.— V. 54, N 4.— P. 531—536.
197. Cygler J., Czerwik Z., Gebicki J. L., Mayer J. // Radiochem. Radional. Lett.— 1979.— V. 41, N 4.— P. 287—298.
198. Kato N., Miyazaki T., Fueki K. et al. // J. Phys. Chem.— 1984.— V. 88, N 7.— P. 1445—1449.
199. Mayer J., Szadkowska-Nicze M., Kroh J. // Radiat. Phys. Chem.— 1988.— V. 32, N 3.— P. 519—524.
200. Лифшиц В. А., Кузнецов В. А., Барашкова И. П., Вассерман А. М. // Высокомолекуляр. соединения.— 1982.— Т. 24А, № 5.— С. 1085—1093.

201. Полуэктов О. Г., Гринберг О. Я., Дубинский А. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия.— 1989.— Т. 25, № 4.— С. 459—466.
202. Дзюба С. А., Большаков Б. В., Толкачев В. А. // Химия высоких энергий.— 1975.— Т. 9, № 1.— С. 90—91.
203. Chase W. J., Hunt J. W. // J. Phys. Chem.— 1975.— V. 79, N 26.— P. 2835—2845.
204. Kenney-Wallace G. A., Jonah C. D. // Chem. Phys. Lett.— 1976.— V. 39, N 3.— P. 596—600.
205. Baxendale J. H., Sharpe P. H. G. // Int. J. Radiat. Phys. Chem.— 1976.— V. 8, N 5.— P. 621—624.
206. Dixon R. S., Lopata V. J., Roy C. R. // Ibid.— 1976.— V. 8, N 6.— P. 707—712.
207. Walker D. C. // J. Phys. Chem.— 1980.— V. 84, N 10.— P. 1140—1144.
208. Bartzak W. M., Sorek M., Kroh J. // Radiat. Phys. Chem.— 1989.— V. 34, N 1.— P. 93—104.
209. Kharlamov B. M., Personov R. I., Bykovskaya L. A. // Opt. Commun.— 1974.— V. 12.— P. 191.
210. Харламов Б. М., Персонов Р. И., Быковская Л. А. // Оптика и спектроскопия.— 1975.— Т. 39, № 2.— С. 240—247.
211. Гороховский А. А., Каарли Р. К., Ребане Л. А. // Письма в ЖЭТФ.— 1974.— Т. 20, № 7.— С. 474—479.
212. Köhler W., Breinl W., Friedrich J. // J. Chem. Phys.— 1985.— V. 82, N 7.— P. 2935—2938.
213. Гольданский В. И., Крупянский Ю. Ф., Флеров В. Н. // Докл. АН СССР.— 1983.— Т. 272, № 4.— С. 978—981.
214. Frauenfelder H., Petsko G. A., Tsernoglou D. // Nature.— 1979.— V. 280, N 5723.— P. 558—563.
215. Artymiuk P. J., Blake C. C. F., Grace D. E. P. et al. // Ibid.— P. 563—568.
216. Юсупов И. Х., Фогель В. Р., Котельников А. И. и др. // Биофизика.— 1988.— Т. 33, № 3.— С. 508—511.
217. Schlitter J. // Chem. Phys.— 1988.— Vol. 120, N 2.— P. 187—197.

Научное издание

Дзюба Сергей Андреевич
Цветков Юрий Дмитриевич

ДИНАМИКА
МОЛЕКУЛ
В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ
СРЕДАХ

Редактор издательства **Е. Н. Казарезова**
Художественный редактор **С. В. Марковская**
Художник **Н. А. Пискун**
Технический редактор **А. В. Сурганова**
Корректор **Е. Н. Зими́на**

ИБ № 42701

Сдано в набор 04.04.90. Подписано к печати 31.01.91. Формат 84×
×108^{1/32}. Бумага типографская № 2 Обыкновенная гарнитура. Высокая
печать. Усл. печ. л. 6,3. Усл. кр.-отт. 6,5. Уч.-изд. л. 5,9. Тираж
700 экз. Заказ № 136. Цена 1 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское
отделение. 630099 Новосибирск, ул. Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077 Новосибирск, ул. Станислав-
ского, 25.

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

В СИБИРСКОМ ОТДЕЛЕНИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»

готовятся к выпуску следующие книги:

**Баковец В. В., Поляков О. В.,
Долговесова И. П. Плазменно-электролитическая
анодная обработка металлов. 11 л.**

В монографии рассматриваются физико-химические процессы, происходящие на поверхности металлических анодов и в прианодной области электролитов при напряжениях и плотностях тока, превышающих электрическую прочность барьерных диэлектрических слоев. Большое внимание уделяется развитию электро-радиационной модели воздействия электрических разрядов на водные растворы электролитов. Обсуждаются различные приемы формирования неорганических пленок.

Книга предназначена для химиков, электрохимиков, технологов, занимающихся синтезом веществ под действием электрических разрядов.

**Неформальные математические модели в химической
термодинамике. 12 л.**

В сборник включены материалы 6-й Всесоюзной школы-семинара «Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий» (Новосибирск, 1989 г.). Обсуждаются постановка задач и планирование экспериментов по исследованию физико-химических равновесий; методология, теория и практика обработки экспериментальных данных; термодинамическое моделирование физико-химических процессов и задачи расчета равновесий; экспертиза и согласование термодинамической информации; подготовка массивов справочных термодинамических данных и другие вопросы.

Книга адресована химикам, физикам, математикам.

Мамедов Э. А., Соколовский В. Д.
Окислительная дегидродимеризация углеводородов.
11 л.

В монографии обобщаются результаты исследований нового класса селективных окислительных превращений углеводородов (метана, олефинов, ароматических)— окислительной дегидродимеризации. Систематизированы данные по катализаторам, механизму, кинетике процессов. Рассмотрены общие закономерности протекания реакций окислительной дегидродимеризации углеводородов и факторы, определяющие активность и селективность твердых катализаторов в этих реакциях.

Книга представляет интерес для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области катализа и органического синтеза.

Матрос Ю. Ш., Носков А. С., Чумаченко В. А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. 16 л.

Монография посвящена теории и практике каталитических методов очистки отходящих газов промышленных производств от различных органических веществ, оксидов углерода и азота. Обсуждаются стационарные и новые высокоэффективные нестационарные методы. Приводится математическое описание процессов. Оцениваются области возможного использования различных методов в промышленности.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области катализа.

Книги высылаются наложенным платежом. Заказы просим направлять по адресу: 630090 Новосибирск, Морской проспект, 22. Магазин «Наука».

1 p. 20 н.