

Исследование анизотропных молекулярных вращений с помощью ЭПР-спектроскопии с переносом СВЧ насыщения в 2-мм диапазоне

В.И. Криничный, О.Я. Гринберг, А.А. Дубинский, В.А. Лившиц, Ю.А. Бобров, Я.С. Лебедев

Введение

ЭПР спектроскопия с переносом СВЧ насыщения (ЭПР ПН) существенно расширяет возможности спиновых меток в исследовании молекулярной динамики, позволяя регистрировать молекулярные вращения в диапазоне времен корреляции $10^{-7} - 10^{-3}$ с, недоступном для обычной, линейной по СВЧ полю спектроскопии ЭПР /1,2/. В конденсированной фазе (стеклах, кристаллах, полимерах, а также в биологических системах) вращение молекул, как правило, анизотропно, поэтому определение параметров анизотропного вращения является одной из принципиальных проблем ЭПР ПН. Как показывает теоретический анализ /3,4/, эти параметры в общем случае трудно однозначно определить из формы спектров ЭПР ПН в обычно используемом 3 см диапазоне СВЧ вследствие наложения линий от разных ориентации меток в магнитном поле. Та же причина по существу затрудняет решение и другой важной задачи ЭПР спектроскопии с переносом насыщения - разделения эффектов движения и магнитной релаксации.

Поскольку g -фактор нитроксильных радикалов анизотропен, спектральное разрешение для различных ориентации радикалов в магнитном поле можно улучшить путем увеличения частоты регистрации. При этом также должна возрасти и скорость переноса СВЧ насыщения по спектру, поскольку при броуновском вращении она пропорциональна квадрату крутизны зависимости резонансного поля от угла поворота /1/. Расчеты спектров ЭПР ПК, проведенные на основе уравнения Лиувилля с учетом анизотропной броуновской диффузии /3/, показали, что переход в 8 мм диапазон СВЧ действительно несколько повышает чувствительность спектров к анизотропии молекулярных вращений. При экспериментальном исследовании /5/ мультислоев фосфолипидов в этом диапазоне удалось развить эмпирический подход, позволяющий в некоторых системах выявить анизотропию молекулярных движений.

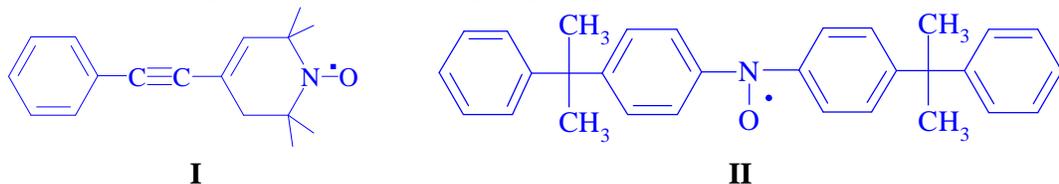
Однако, в 8 мм диапазоне анизотропия резонансного поля за счет g -тензора сравнима с анизотропией СТВ, поэтому наложение линий от различных канонических ориентации в значительной степени сохраняется.

Ранее было показано /6,7/, что существенное повышение разрешающей способности обычных линейных по СВЧ полю спектров ЭПР и, в частности, полное разделение канонических компонент нитроксильных радикалов достигается при переходе в 2 мм диапазон. Благодаря этому удастся независимо исследовать релаксационные изменения для каждой канонической ориентации (X, Y, Z) радикала в магнитном поле, что значительно повышает информативность "линейных" спектров при изучении анизотропных молекулярных вращений /8/.

Цель настоящей работы - изучить возможности ЭПР спектроскопии с переносом СВЧ насыщения в 2 мм диапазоне при исследовании анизотропных молекулярных движений и спин-решеточной релаксации.

Методика эксперимента

Исследовали растворы радикалов **I** и **II** в третбутилбензоле (ТББ) в концентрации 10^{-2} М. В работе /6/ показано, что вращение этих радикалов существенно анизотропно, причем оси преимущественного вращения совпадают с осями геометрической анизотропии и главными осями g -тензора и тензора СТВ: для **I** - по оси X, а для **II** - по оси Y. Выбор растворителя обусловлен хорошей растворимостью обоих радикалов и способностью образовывать стекла при понижении температуры.



В ЭПР спектроскопии с переносом насыщения 3 см диапазона информацию о молекулярных вращениях обычно получают из анализа формы линии квадратурных компонент первой гармоники V_1^I или второй гармоники V_2^I поглощения /1/, а также из факторов СЕЧ насыщения обычных спектров первой гармоники поглощения /9/. Били предложены также другие модификации метода, в которых регистрируется изменение модуля от синфазной и квадратурной компонент V_2 и V_2^I /10/, а также фазового сдвига между этими сигналами /11/.

В настоящей работе регистрировали первую и вторую гармоники синфазной и квадратурной компонент поглощения и дисперсии. Измерения проводили на спектрометре ЗПР 2 мм диапазона /12/ с объемным резонатором типа H_{011} . Частота модуляции магнитного поля f_m оставляла 90 кГц. Для настройки прибора во всех режимах регистрации использовали эталонный образец, в качестве которого применялся монокристалл дибензотетратио-фульвалена гексабромид платины. (Авторы выражают благодарность Р.Н.Любовской (ИХФ АН СССР) за любезно предоставленные монокристаллы DBTTF-PtBr₆ и флюорентена.)

В диапазоне 2 мм сигнал ЭПР от этого образца не насыщался СЗЧ мощностью во всем температурном интервале 90-300° К и представлял собой синглет шириной ≈ 0.48 мТ. Эталон либо приклеивали на поршень резонатора, либо помещали в кварцевый капилляр диаметром 0.6 мм, заполненный исследуемым раствором. Для приклеенного кристалла сигнал ЭПР обычно регистрировался между Y и Z компонентами спектра нитроксильного радикала, что усложняло анализ формы линий. В ампуле с исследуемым раствором кристаллик ориентировался в магнитном поле спектрометра, что приводило к сдвигу резонанса в низкие поля на 27,5 мТ ($g = 2.0162$) и позволяло наблюдать сигнал эталона и радикала независимо. Несмотря на некоторые технические неудобства, основные измерения проводили при настройке по эталону, погруженному в раствор радикала.

Тонкую регулировку фазы СЕЧ осуществляли по форме сигнала эталона путем изменения напряжения на отражателе клистрона: при регистрации сигнала поглощения добивались симметрии второй производной на экране осциллографа при медленной развертке магнитного поля; при регистрации сигнале дисперсии - первой производной.

Для настройки фазы ВЧ модуляции использовали описанный ранее /13/ способ настройки по минимуму сдвинутого на 90° сигнала эталона. Экспериментально было проверено, что настройки ВЧ и СВЧ независимы. Следует отметить, что настройки ВЧ и СВЧ фаз сигналов по эталону, помещенному в ампулу с образцом и по эталону, приклеенному к поршню, не совпадали, но различия не превышали 3°. В целом описанная методика позволяет с достаточно высокой точностью и воспроизводимостью в различных режимах регистрировать форму линии ЭПР. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что квадратурная составляющая сигнала эталона не превышала 0.5% от величины

синфазной составляющей.

Оценку величины H_1 в резонаторе проводили двумя способами. По уширению при СВЧ насыщению индивидуальной линии монокристалла катион радикальной соли флюорентена (фшоарентен) $_2$ PF $_6$ /14/ с шириной $H_0 = 0,05$ мТ в предположении $H_0 = (2/\sqrt{3})/\gamma T_2$, $T_1 = T_2$ (γ -гирромагнитное отношение, T_1 , T_2 - времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации). Найдено, что максимальное значение $H_1 \approx 0,025$ мТ. Вторая оценка по формуле $H_1 = 0,1 \sqrt{QP_0}$ ($Q \approx 2000$ - добротность нагруженного резонатора, $P_0 = 4 \times 10^{-4}$ Вт - мощность СВЧ на входе резонатора) дает величину $H_1 \approx 0,01$ мТ. В 3 см диапазоне СВЧ спектры ЭПР ПН наблюдались при близких значениях H_1 /1,2/

Расчеты спектров ЭПР ПН проводили в модели скачкообразного вращения, приближении малой амплитуды модуляции и без учета неоднородного уширения как описано в /4/. Использовались стандартные значения тензоров g -фактора и СТВ /15/ ($g_x = 2,0089$; $g_y = 2,0061$; $g_z = 2,0027$; $A_x = A_y = 0,6$ мТ, $A_z = 3,2$ мТ). Ширины однородных линий и времена спин решеточной релаксации, не зависящие от ориентации, варьировали в интервалах, характерных для спектров ЗПР нитроксильных радикалов в 2 мм и 3 см диапазонах: $\Delta H_0 = 0,5 - 0,6$ мТ, $T_1 = 1 - 16$ мкс /16/. Одновременно рассчитывали сигналы поглощения и дисперсии на первой и второй гармониках модуляции в 0° и 90° фазах относительно модулирующего поля.

Результаты и обсуждение

Как показывает расчет, форма обычно регистрируемой в эксперименте синфазной компоненты первой гармоники поглощения V_1 , как и в 3 см диапазоне, в отсутствие СВЧ насыщения практически не зависит от времен корреляции вращения τ в диапазоне $10^{-7} \leq \tau \leq 10^{-3}$ сек. В условиях СВЧ насыщения ($H_1 = 0,025$ мТ) относительная интенсивность канонических компонент оказывается чувствительной к анизотропии вращения. Так, при вращении вокруг оси X с уменьшением τ возрастают амплитуды Y и Z компонент, но практически не меняется амплитуда X компоненты. Аналогично, при вращении вокруг оси Y возрастают амплитуды X и Z компонент. Эти эффекты, как и в 3 см диапазоне /9/ объясняются тем, что вращение индуцирует спектральную диффузию СВЧ возбуждения и, соответственно, частичное снятие СВЧ насыщения, причем только для тех радикалов, у которых при вращении изменяется ориентация главных осей относительно магнитного поля. Однако, изменения факторов СВЧ насыщения за счет анизотропии вращения при достижимых в 2 мм диапазоне значениях H_1 ($H_1 \leq 0,025$ мТ) сравнительно невелики - они составляют 20% при $\tau = 10^{-7}$ с.

В соответствии с общими свойствами симметрии уравнений Блоха.(см.напр. /17/) синфазные компоненты первой гармоники дисперсии (U_1) и второй гармоники поглощения (V_2) и соответственно квадратурные компоненты U_1^1 и V_2^1 близки по форме и аналогичным образом зависят от частоты вращения.

Форма синфазной компоненты (V_2) заметно зависит от движения уже при временах $\tau = 10^{-4}$ с, однако, характер этого изменения качественно одинаков для вращения вокруг осей X, Y или Z, а также при изменении T_1 (см. рис.1).

Форма квадратурных компонент поглощения и дисперсии (U_1^1 и V_2^1) заметно меняется лишь при временах $\tau \leq 10^{-5}$ с, но весьма важно, что характер этих изменений существенно зависит от ориентации оси вращения относительно главных осей тензоров **A** и **g**. Из рис.2 и 3 видно, что при одноосном вращении вокруг каждой из главных осей сохраняется или мало меняется амплитуда тех областей спектра, которые соответствуют ориентации этой оси параллельно магнитному полю, в то время как амплитуда спектра в других канонических ориентациях или в областях между ними существенно падает с уменьшением τ .

Аналогичные закономерности наблюдаются для сигналов дисперсии U_1^1 .

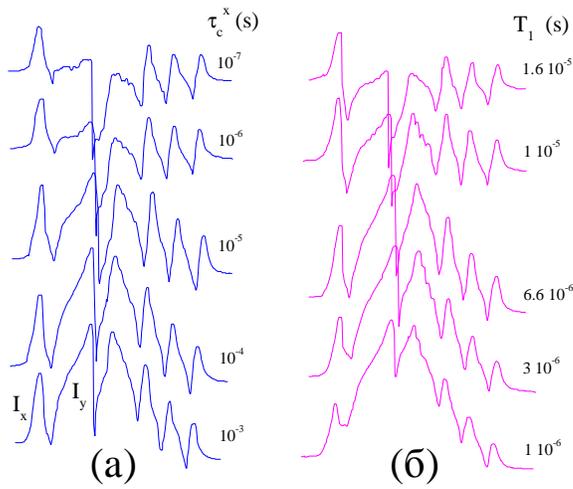


Рис. 1. Спектры синфазной составляющей второй гармоники сигнала поглощения V_2 , рассчитанные при $T_1=6,6$ мкс и различных временах корреляции τ_c вращения вокруг оси X (а), и $\tau_c = 10^{-3}$ с и различных временах T_1 (б). Расчет проводился при $\Delta H_0 = 1/\gamma T_2 = 0.6$ мТ, $g_x = 2,0089$, $g_y = 2,0061$, $g_z = 2,0027$, $A_x = A_y = 0.6$ мТ, $A_z = 3.2$ мТ, $f_m = 90$ кГц.

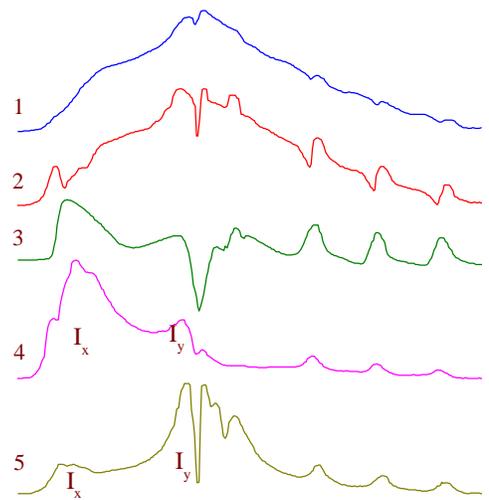


Рис. 2. Спектры квадратурной составляющей второй гармоники сигнала поглощения V_2^1 . Спектры 1 и 2 рассчитаны при $\tau = 10^{-3}$ с, с 3 по 5 - при $\tau = 10^{-7}$ с. Спектр 2 рассчитан при $T_1 = 1$ мкс, остальные - при $T_1 = 6.6$ мкс. Спектр 3 - изотропное вращение радикалов, 4 - анизотропное вокруг оси X, 5 - вокруг оси Y. Значения остальных параметров приведены в подписи к рис. 1.

Наибольшие изменения формы спектров в обоих случаях происходят при значениях $\tau \leq T_1$, т.е. в области $10^{-5} - 10^{-7}$ с. Форма сигналов дисперсии, однако, несколько менее чувствительна к движению, поэтому количественный анализ проводился в основном для спектров поглощения на второй гармонике модуляции V_2 и V_2^1 . Таким образом, идентификация типа анизотропного вращения в спектрах ЭПР 2 мм диапазона существенно облегчается по сравнению с 3 см и 8 мм диапазонами.

Изменения формы спектров U_1^1 и V_2^1 при анизотропном вращении имеют иную физическую природу, нежели для сигналов первой гармоники поглощения. Действительно, если бы они обусловлены были снятием СВЧ насыщения, то наблюдалось бы увеличение, а не уменьшение интенсивности компонент, "участвующих в движении". Это уменьшение интенсивности нельзя объяснить также уширением или смещением линий за счет "вращательного уширения" поскольку, как было показано ранее, в данном интервале времен корреляции эти эффекты практически отсутствуют.

Качественное объяснение аналогичных эффектов, приведенное для спектров ЭПР 3-см диапазона, например в [1], предполагает, что в некоторых участках спектра, регистрируемого в условиях адиабатически быстрого прохождения, увеличение частоты молекулярных переориентации приводит к нарушению условия адиабатичности $dH/dt \ll \gamma H_1^2$.

В наших экспериментальных условиях $dH/dt \approx \gamma H_1^2$, причем скорость изменения магнитного поля $dH/dt = 2\pi f_m H_m$ может легко изменяться вариацией амплитуды модуляции H_m . Наблюдаемые при этом изменения формы линии [18] отличаются от тех, к которым приводит изменение температуры. На этом основании нам представляется более приемлемой качественная интерпретация наблюдаемых спектральных изменений [19], основанная на том, что сигналы U_1^1 и V_2^1 регистрируют эффекты запаздывания в спиновой системе в ответ на модулирующее поле. Интенсивность спектра в точке, соответствующей определенной ориентации радикала в магнитном поле, пропорциональна величине запаздывания, которое определяется соотношением между частотой модуляции и суммар-

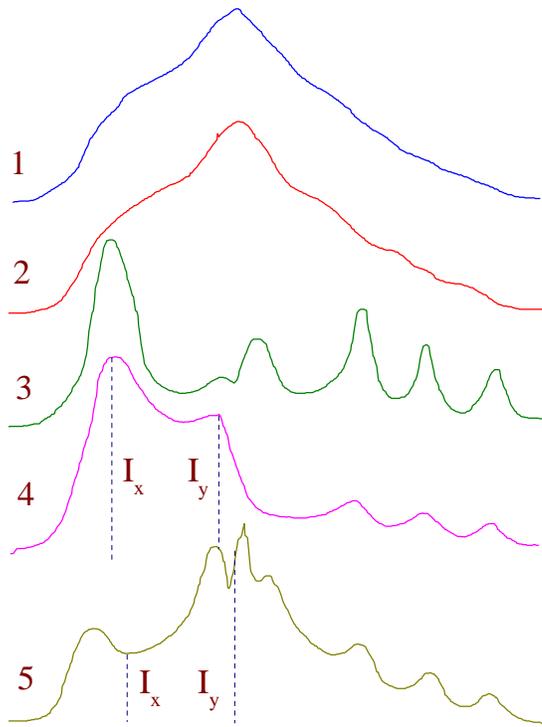


Рис. 3. Спектры квадратурной составляющей первой гармоники сигнала дисперсии U_1^I . Значения параметров, при которых проводился расчет, приведены в подписи к рис. 2.

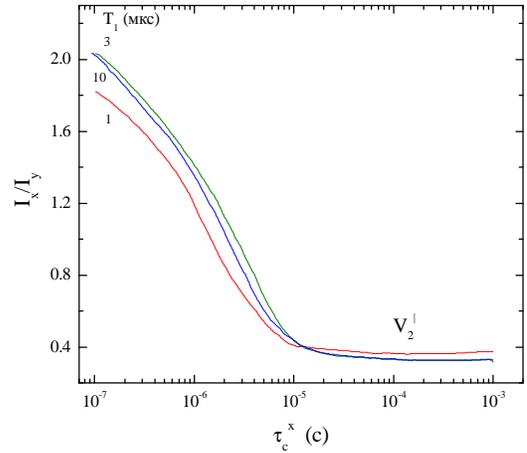


Рис. 4. Зависимости параметра I_x/I_y спектров квадратурной составляющей второй гармоники сигнала поглощения V_2^I от времени корреляции вращения вокруг оси X при разных временах T_1 . Обозначения I_x и I_y приведены на рис. 2.

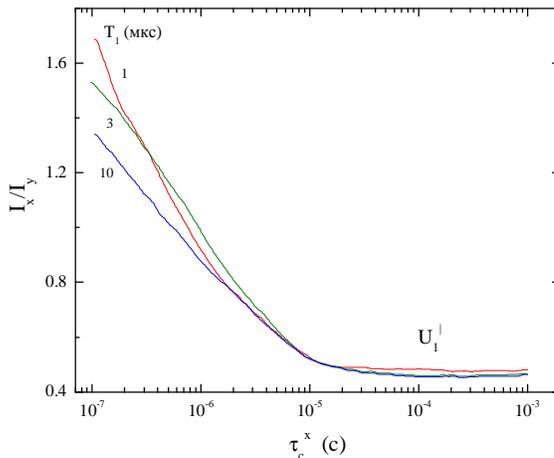


Рис. 5. Зависимости параметра I_x/I_y квадратурной составляющей первой гармоники сигнала дисперсии U_1^I от времени корреляции вращения вокруг оси X τ_c^x при разных временах T_1 (см. подпись к рис. 4). Обозначения I_x и I_y приведены на рис.3.

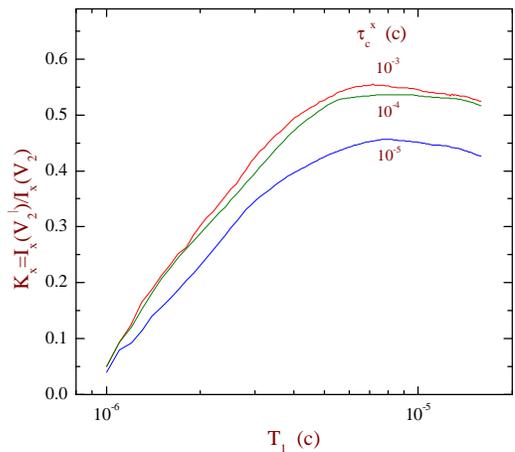


Рис. 6. Зависимости параметра $K_x = I_x\{V_2^I\}/I_x(V_2)$ от T_1 при разных временах корреляции вращения вокруг оси X τ_c^x . Обозначения $I_x(V_2)$ и $I_x(V_2^I)$ приведены на рис. 1 и 2.

ной скоростью релаксационных процессов -- спин-решеточной, спин-спиновой релаксации и спектральной диффузии, вызванной в данном случае вращением радикала.

Последний процесс дает вклад для тех ориентации и, соответственно, резонансных полей, которые изменяются при вращении; например, при вращении вокруг оси X - для компонент Y и Z, но не для X-компоненты, соответствующей в основном "радикалам с ориентацией оси X по магнитному полю. Это приводит к наблюдаемому уменьшению (с ростом τ^{-1}) амплитуд Y и Z компонент по сравнению с X компонентой. Аналогичным образом, при вращении вокруг оси Y уменьшаются интенсивности X и Z компонент по сравнению с Y компонентой (см. рис.2,3).

Очевидно, что влияние спектральной диффузии для данной модели некоррелированных скачков должно наблюдаться при временах $\tau \leq T_1$ так как в этом случае скорость спектральной диффузии, как и скорость вращения, определяется величиной τ^{-1} ; в случае броуновского вращения время спектральной диффузии на расстояние порядка ширины индивидуальной линии связано с временем корреляции вращения соотношением $\tau_d \sim (\Delta H/\Delta A)^2 \tau$, где ΔA - величина анизотропии резонансного поля, т.е. величина τ_d может быть намного меньше τ .

Существенно, что влияние вращения на форму спектров ЭПР ПН не эквивалентно уменьшению T_1 (см. рис.2 и 3). Действительно, спектральная диффузия, обусловленная переориентацией пропорциональна крутизне изменения резонансного поля $dH(\theta)/d\theta$, т.е. даже в случае изотропного вращения она неодинакова в различных областях спектра, в то время как спин решеточная релаксация (если она не зависит от ориентации), одинакова во всех областях спектра. Указанные различия проявляются значительно более четко в 2 мм диапазоне по сравнению с 3 см диапазоном (см.рис.2 и 3).

Для количественной оценки времен корреляции спин-решеточной релаксации для каждого вида одноосного вращения (X, Y, Z) нужно выбрать спектральные параметры, преимущественно чувствительные к изменению либо τ либо T_1 . Из изложенных выше соображений следует, что в качестве параметров первого типа удобно взять отношение амплитуд канонической компоненты, "участвующей в движении" (например, в случае "X" вращения - компоненты Y или Z) и компоненты, не участвующей в движении (в данном случае X компоненты).

Из рис.4 видно, что при вращении вокруг оси X отношение I_x/I_y изменяется более, чем в 5 раз в интервале $10^{-7} \leq \tau \leq 10^{-3}$ с. В то же время при изменении T_1 в интервале 1 - 10 мкс, типичном для нитроксильных радикалов в 3 см диапазоне /15,16/, максимальная вариация этого параметра составляет 10%.

Такой же параметр движения можно ввести и для сигнала дисперсии U_1^1 (см. рис. 3), однако, диапазон его изменения в зависимости от τ несколько меньше, чем для сигнала V_2^1 (см. рис. 5).

Для оценки изменения T_1 естественно выбрать отношение амплитуд "не участвующих в движении" компонент квадратурного и синфазного сигналов. В случае "X" вращения это X-компоненты сигналов V_2^1 и V_2 : $K_x = I_x/(V_2^1)/I_x(V_2)$. Из расчетов следует, что этот параметр увеличивается в 10 раз при изменении T_1 от 1 до 16 мкс, а при изменении τ в интервале $10^{-7} \leq \tau \leq 10^{-3}$ с - максимально всего на 10% - 12% (рис. 6).

Аналогичное рассмотрение для вращения вокруг оси Y показало, что в качестве "параметра движения" удобно выбрать отношение амплитуды Y-компоненты к амплитудам линий, соответствующим промежуточным ориентациям между X и Y или между Y к Z (например, I_A на рис. 2). В интервале $10^{-7} \leq \tau \leq 10^{-4}$ с отношение I_y/I_A уменьшается в 3 - 4 раза, однако, в отличие от "X" вращения этот параметр заметно зависит от T_1 , особенно при коротких τ (см. рис. 7). Определение времен T_1 при наличии Y-вращения также осложняется по сравнению с вращением вокруг оси X. Отношение интенсивностей "не участвующих в движении" Y компонент $K_y = I_y(V_2^1)/I_y(V_2)$, как видно из рис. 8, может весьма сильно зависеть от T_1 . Однако, оно также достаточно чувствительно к временам τ , что позволяет, используя семейства расчетных кривых $I_y/I_A = f_{T_1}(\tau)$ и $K_y = F_{\tau}(T_1)$, в принципе, оценить времена τ и T_1 из экспериментальных спектров.

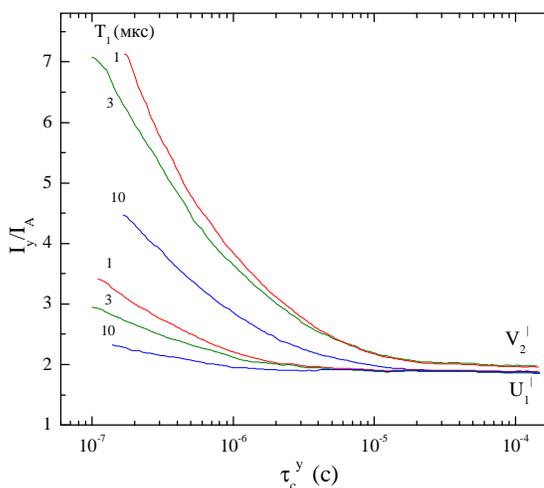


Рис. 7. Зависимости параметра I_y/I_A сигналов V_2^I - (1-3) и U_1^I - (1' - 3') от времени корреляции вращения вокруг оси Y τ_c^y при значениях T_1 : 1 мкс - 1,1', 3 мкс - 2,2', 10 мкс - 3,3'. Остальные параметры те же, что и на других рисунках. Обозначения I_y и I_A приведены на рис.2 и 3.

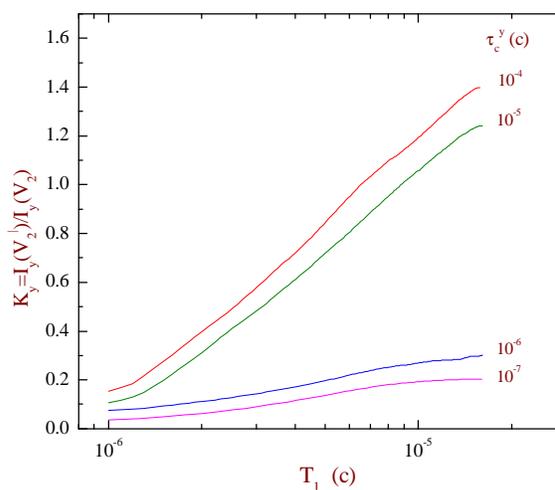


Рис. 8. Зависимости параметра $K_y = I_y\{V_2^I\}/I_y(V_2)$ от T_1 при различных временах корреляции вращения вокруг оси Y τ_c^y . Обозначения $I_y\{V_2^I\}$ и $I_y(V_2)$ приведены на Рис. 1 и 2.

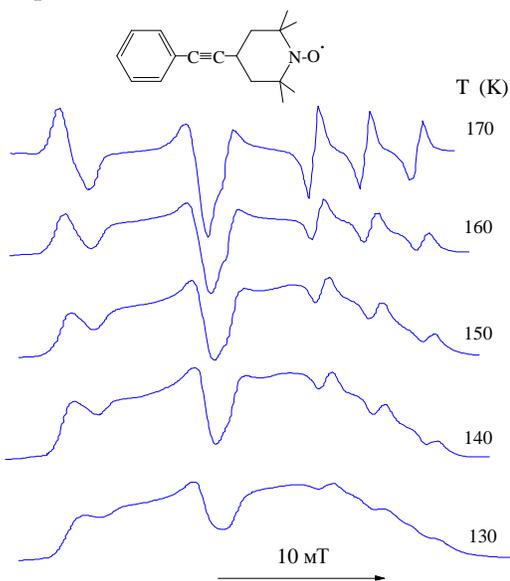


Рис. 9. Зависимость от температуры формы линии синфазной составляющей второй гармоники сигнала поглощения V_2 раствора радикала **I** в ТББ. $H_M = 0.12$ мТ. Температура регистрации указана на спектрах.

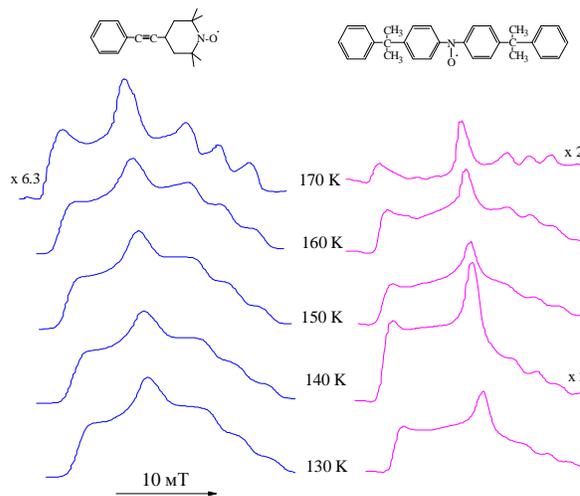


Рис. 10. Зависимость от температуры формы линии квадратурной составляющей первой гармоники сигнала дисперсии U_1^I растворов радикалов **I** - (а) и **II** - (б) в ТББ. $H_M = 0.12$ мТ. Температура регистрации указана на спектрах.

Спектры ЭПР радикалов **I** и **II** в третбутилбензоле регистрировали в интервале температур 130 – 170 К. Этот интервал был выбран на основании экстраполяции времен корреляции, измеренных при более высоких температурах, а также потому, что выше 170 К интенсивность квадратурных компонент дисперсии и поглощения резко уменьшается. В

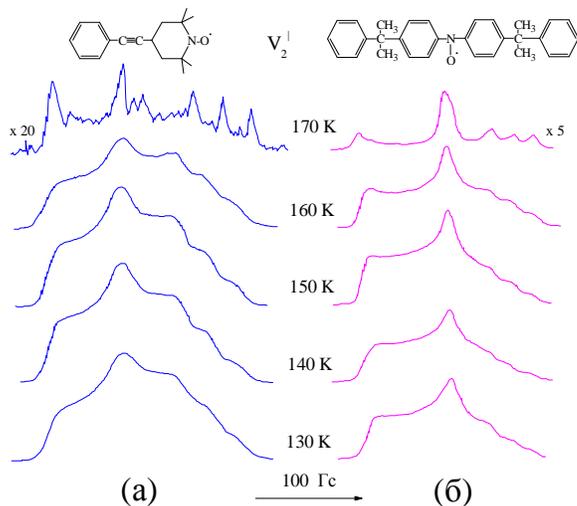


Рис. 11. Зависимость от температуры формы линии квадратурной составляющей второй гармоники сигнала поглощения V_2^1 растворов радикалов **I** - (а) и **II** - (б) в ТББ. $H_m = 0.12$ мТ. Температура регистрации указана на спектрах.

изменениями формы расчетных спектров как при уменьшении τ , так и T_1 (см. рис. 1). В экспериментальных спектрах в отличие от расчетных возрастает разрешение канонических и СТВ компонент с ростом температуры, что также, как и для сигналов V_1 , по-видимому связано с уменьшением неоднородного уширения. Аналогичный характер изменения расчетных спектров V_2 (или U_1) с уменьшением T_1 и τ для различных предельных случаев одноосного вращения не позволяет использовать эти сигналы для определения времен τ и T_1 .

Примеры температурных зависимостей формы квадратурных сигналов U_1^1 и V_2^1 для радикалов **I** и **II** приведены на рис. 10 и 11. Характерной их особенностью является почти полное отсутствие изменений формы спектров в интервале 130 – 160 К и весьма резкое уменьшение амплитуды и изменение формы в интервале 160 – 170 К. По-видимому этот температурный интервал соответствует структурному переходу в растворителе.

Из рис. 10 видно, что для радикала **I** относительная интенсивность "X" компоненты сигнала V_2^1 с ростом температуры увеличивается: отношение I_x/I_y возрастает от 0.4 при 130 К до 0.75 при 170 К. Как было показано выше, параметр I_x/I_y чувствителен к τ и практически не чувствителен к T_1 , поэтому увеличение I_x/I_y свидетельствует о росте растрования вращательной подвижности преимущественно относительно оси X. Оценка изменения величины τ по этому параметру из рис. 4 показывает, что в интервале температур 130 – 160 К $\tau \geq 10^{-5}$ с, т.е. на границе чувствительности метода, а при 170 К - $(2.8 - 4.5) \times 10^{-6}$ с с учетом неопределенности в значениях T_1 .

Форма сигнала дисперсии для радикала **I** изменяется аналогично, хотя и в меньшей степени, чем V_2 : отношение I_x/I_y увеличивается от 0.51-0.52 при 130 К до 0.585 при 170 К. Соответствующие значения τ , исходя из расчетных зависимостей на рис.5, равны $\tau \geq 10^{-5}$ с при 130 – 150 К и $\tau \approx 5.5 \times 10^{-6}$ с при 170 К, т.е. удовлетворительно согласуются со значениями, полученными из спектров второй гармоники поглощения.

Параметр $K_x = I_x(V_2^1)/I_x(V_2)$, чувствительный к T_1 , но сравнительно нечувствительный к τ , для радикала **I** меняется от 1 при 130 К до 0.08 при 170 К (см. табл. 1), что свидетельствует о резком уменьшении T_1 в интервале 160 – 170 К. В расчетных спектрах этот параметр варьирует от 0.06 до 0.55 для $1 \text{ мкс} < T_1 < 16 \text{ мкс}$, достигая максимума при $T_1 = 7$

спектрах ЭПР синфазных сигналов V_1 при этом наблюдается уширение канонических компонент. Из зависимости ширин этих компонент от температуры путем экстраполяции в область $T < 170$ К получили, оценку $\tau \geq 5 \times 10^{-7}$ с при $T = 160$ К.

В интервале 130 – 170 К форма, сигналов V_1 в отсутствие насыщения ($P = 0.1 P_0$) практически не меняется, улучшается лишь разрешение сверхтонких и канонических компонент за счет усреднения неоднородного уширения (см рис. 9).

Изучение температурных зависимостей синфазных сигналов первой гармоники дисперсии (U_1) и второй гармоники поглощения (V_2) показывает, что общий характер изменений формы этих спектров с ростом температуры - смещение в область положительных значений - качественно согласуется с

Таблица 1. Спектральные параметры, времена корреляции и времена спин-решеточной релаксации радикала **I** в ТББ.

T (К)	I_x/I_y	τ (сек)	K_x	T_1/T_{10}
130	0.43 ± 0.02	10^{-5}	1	1
140	0.45 ± 0.02	10^{-5}	0.8	1
150	0.44 ± 0.02	10^{-5}	0.87	1
160	0.45 ± 0.02	10^{-5}	0.85	1
170	0.75 ± 0.02	$(2.8-4.5) \times 10^{-6}$	0.08	$0.1 - 0.16$

Таблица 2. Спектральные параметры, времена корреляции и времена спин-решеточной релаксации радикала **II** в ТББ.

T (К)	I_x/I_y	τ (сек)	K_x	T_1 (мкс)
130	1.88 ± 0.05	10^{-5}	1.0 ± 0.1	7 – 11
140	1.86 ± 0.05	10^{-5}	1.1 ± 0.1	7 – 11
150	2.0 ± 0.1	6×10^{-6}	1.0 ± 0.1	7 – 9
160	2.3 ± 0.1	$(2.5-3.5) \times 10^{-6}$	1.1 ± 0.1	7 – 11
170	13 ± 0.2	10^{-7}	0.13 ± 0.01	6 – 7

– 10 мкс (см. рис. 6). Различие в предельных значениях K_x для больших T_1 в эксперименте и расчете обусловлено по-видимому, приближенным характером расчетной модели. Поэтому, исходя из относительных изменений параметра K_x , можно дать лишь приближенную оценку уменьшения T_1 в 6 - 10 раз в области 160 – 170 К.

Для радикала **II** температурите изменения синфазных сигналов дисперсии и поглощения аналогичны соответствующим изменениям для радикала **I**. Однако, изменения формы квадратурных сигналов существенно отличаются от таковых для радикала **I** и характерны для преимущественного вращения вокруг оси Y. Так, в интервале 130 – 170 К амплитуда X и Z компонент, а также амплитуды линий в областях между X и Y и Y и Z значительно уменьшается по сравнению с интенсивность Y компоненты. Как было показано, в качестве параметра, чувствительного к вращению вокруг оси Y можно использовать отношение I_y/I_A (см. рис.2). Сравнение этих параметров (см. табл. 2) с расчетными кривыми на рис. 7 позволяет определить интервал значений τ учетом неопределенности в T_1 (см. табл. II). Для оценки изменений T_1 используем параметр $K_y = I_y(V_2^1)/I_y(V_2)$. Как видно из табл. II, в интервале 130 – 170 К он уменьшается в 8 раз, причем все изменения происходят в области температур 160 – 170 К. Используя интервалы значений τ для каждой температуры, можно с помощью кривых на рис. 8 определить величины T_1 , а используя их уточнить ранее найденные значения τ и т.д. Такая процедура дает величины τ и T_1 приведенные в табл. II. Из этих данных видно, что для радикала **II** основной вклад в изменение обоих параметров I_y/I_A и K_y при повышении температуры дает. Уменьшение времени T_1 , если и имеет место, составляет не более 1.5 - 2 раза.

Таким образом, по спектрам ЭПР ПН обнаруживаются резкие изменения подвижности спиновых меток в узком интервале температур 160 – 170 К, обусловленные по-видимому структурным переходом в матрице.

Здесь следует отметить некоторое увеличение относительной интенсивности Z-компонент (относительно интенсивности X-компоненты), наблюдаемое с ростом температуры от 130 до 160 К (рис. 10, 11). Для сигналов U_1^1 радикала **II** (рис. 10b) этот эффект максимален и достигает несколько десятков процентов. Эти изменения в спектре указывают, возможно, на зависимость скорости спин-решеточной релаксации от ориентации радикала в магнитном поле, которая не учитывается в рамках рассмотренной приближенной модели. Тем не менее, различия в динамике обоих радикалов эта модель на качественном уровне, по-видимому, описывает правильно. Если для радикала **I** наиболее сильные изменения связаны с уменьшением времени спин-решеточной релаксации, то для радикала **II** - с размораживанием вращения вокруг длинной оси молекулы.

Спин-решеточная релаксация, как известно, определяется в основном высокочастотными движениями радикала /19/, ограниченными по амплитуде, в то время как измеряемая по спектрам ЭПР ПН вращательная подвижность соответствует гораздо более медленным движениям ($\tau \approx 10^{-5} - 10^{-7}$ с), но достаточно большой угловой амплитуды. Различия в динамике радикалов **I** и **II**, по-видимому, отражают специфику их взаимодействия с молекулами растворителя.

Порченные в работе результаты показывают, что ЭПР спектроскопия с переносом СВЧ насыщения в 2 мм диапазоне существенно расширяет возможности метода ЭПР в исследовании анизотропных "сверхмедленных" молекулярных вращениях. Возможность разделения эффектов медленного вращения и спин-решеточной релаксации позволяет также получить информацию о высокочастотных движениях примесных молекул-зондов.

Литература.

1. Hyde J.S., Dalton L.R., Saturation-Transfer-Spectroscopy, in Spin Labelling II. Theory and Applications, ed. By L. Berliner, N.Y., 1979, 1 - 70.
2. Hemminga M.A., Chemistry and Physics of Lipids, 1983, **32**, 323-383.
3. Robinson V.H., Dalton L.R., J. Chem. Phys., 1980, **72**, 1312-1324.
4. Лившиц В.А., Бобров Ю.А., Теор. и exper. химия, 1986, **22**, № 2, 331-336.
5. Johnson M.E., Lie L., Biochemistry, 1982, **21**, 4459.
6. Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Шувалов В.Ф., Оранский Л.Г., Курочкин В.И., Лебедев Я.С., Доклады АН СССР, 1976, **230**, №.4, 884-867.
7. Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Лебедев Я.С., Успехи химии, 1983, **52**, № 9, 1490-1513.
8. Дубинский А.А., Гринберг О.Я., Курочкин В.И., Оранский Л.Г., Полуэктов О.Г., Лебедев Я.С., Теор. и exper. химия, 1981, **17**, № 2, 231-236.
9. Лившиц В.А., Теор. и exper. химия, 1977, **13**, 363.
10. Hemminga M.A., de Jager P.A., J. Magn. Reson., 1981, **43**, 324.
11. Vistnes A.J., Biophys. J., 1983, **43**, 31.
12. Галкин А.А., Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Кабдин Н.Н., Крымов В.Н., Курочкин В.И., Лебедев Я.С., Оранский Л.Г., Шувалов В.Ф., Приб. и техн. эксперим., 1977, № 4, 284.
13. Hemminga M.A., de Jager P.A., J. Magn. Reson., 1978, **31**, 324. 491-496.
14. Kröhnke C., Enkelmann V., Wegner G., Angew. Chem. Int. Ed., Engl., 1980, **19**, № 11, 912-919.
15. Метод спиновых меток. Теория и применение. /Под ред. Л. Берлинер. М.: Мир, 1979, 640 с.
16. Pereival P.W., Hyde J.S., J. Magn. Reson., 1976, **23**, 249.
17. Лёше А., Ядерная индукция, М.: Мир, 1963, 684 с.
18. Лившиц В.А., Теор. и exper. химия, 1977, **13**, 780.
19. Сликтер И., Основы теории магнитного резонанса, М.: Мир, 1967.