

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Чумакова Наталья Анатольевна

**Ориентационная упорядоченность и подвижность спиновых зондов
в молекулярно-организованных системах**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химической кинетики в лаборатории химической кинетики Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный консультант – **Воробьев Андрей Харлампьевич**
доктор химических наук, профессор,
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
кафедра химической кинетики
профессор

Официальные оппоненты – **Фельдман Владимир Исаевич**
доктор химических наук, профессор,
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
кафедра электрохимии
профессор

Константинова Елизавета Александровна
доктор физико-математических наук, доцент,
Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова
кафедра общей физики и молекулярной электроники
профессор

Овчинников Игорь Васильевич
доктор физико-математических наук, профессор,
Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
Казанский физико-технический институт
им. Е. К. Завойского
ведущий научный сотрудник

Защита диссертации состоится «29» ноября 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ, ауд. 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ им. М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/232811949/>

Автореферат разослан «27» сентября 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

М. И. Шилина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность избранной темы обусловлена возрастающим интересом фундаментальной науки и прикладного материаловедения к системам, характеризующимся пространственной организацией молекул. Свойства молекулярно-организованных веществ и материалов, таких как жидкие кристаллы, ионные жидкости, биологические и синтетические мембраны и др. во многом обусловлены ориентационной упорядоченностью и подвижностью молекул. В связи с этим насущной задачей современной физической химии является разработка экспериментальных методов и подходов, которые на единой основе могут дать количественную информацию о структурных и динамических свойствах вещества. Известно, что форма спектров электронного парамагнитного резонанса парамагнитных молекул, обладающих анизотропными магниторезонансными характеристиками, чувствительна к их ориентационной упорядоченности, вращательной и трансляционной молекулярной подвижности, следовательно, спектроскопия ЭПР дает возможность одновременного изучения структурной организации и подвижности молекул вещества. До настоящего времени эта возможность не была реализована в полной мере. Таким образом, развитие метода спинового зонда и создание экспериментальных методик, позволяющих устанавливать ориентационные параметры порядка высоких рангов, коэффициенты трансляционной диффузии, а также механизм и характеристики вращательной подвижности молекул в организованных средах, является актуальной задачей.

Степень разработанности темы.

До настоящей работы степень ориентационной упорядоченности молекул определяли оптическими методами (при помощи измерения линейного дихроизма, двулучепреломления, поляризации люминесценции), а также методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Все используемые подходы ограничены определением параметров порядка 2-го, очень редко - 4-го рангов, т.е. дают усредненные, качественные характеристики. Определение ориентационной упорядоченности методом ЭПР до настоящего времени было ограничено применением априорно заданной формы распределения.

Измерение вращательной подвижности методом спинового зонда и спиновых меток до настоящего времени было ограничено изотропными средами или средами с априорно заданным потенциалом. Возможность одновременного

определения ориентационных параметров порядка высоких рангов и характеристик вращательной подвижности молекул из анализа угловых зависимостей спектров ЭПР до настоящего времени представлялась не очевидной.

Измерения трансляционной подвижности молекул методом ЭПР до настоящего времени было ограничено невязкими жидкостями при высоких температурах, когда вкладом мешающего диполь-дипольного взаимодействия можно пренебречь.

В ходе настоящего исследования показано, что возможности спектроскопии ЭПР для изучения структурных и динамических характеристик вещества, могут быть значительно расширены.

Целью исследования является разработка методов и подходов для определения ориентационной упорядоченности и вращательной подвижности молекул в ориентационно-упорядоченных образцах, а также трансляционной подвижности молекул в вязких средах, при помощи спектроскопии ЭПР и установление связи между характеристиками примесных парамагнитных молекул и структурными и динамическими свойствами веществ и материалов. Для достижения этой цели в работе решались следующие **задачи**.

1. Разработка метода определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул в образце, не включающего изначальных предположений о структуре вещества и позволяющего устанавливать ориентационные параметры порядка высоких (выше 4-го) рангов. Создание программного обеспечения, необходимого для совместного численного анализа серии спектров ЭПР, зарегистрированных при различных положениях анизотропного образца в магнитном поле спектрометра.

2. Развитие на основе спектроскопии ЭПР экспериментальных методик, позволяющих устанавливать характеристики ориентационной упорядоченности, вращательной подвижности и трансляционной подвижности парамагнитных молекул в веществах и материалах, организованных на молекулярном уровне.

3. Получение новой, ранее недоступной, информации об ориентационной упорядоченности и подвижности молекул в молекулярно-организованных системах.

Объектами исследования являлись жидкие кристаллы, полимеры, низкотемпературные стекла, ионные жидкости, материалы на основе оксида графита.

Предметом исследования была ориентационная упорядоченность и подвижность парамагнитных молекул, введенных в исследуемые системы.

Научная новизна. Разработан принципиально новый метод определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул в образце, основанный на численном анализе угловой зависимости спектров ЭПР. Метод позволяет количественно описывать ориентационное распределение молекул без априорных гипотез о структуре вещества. Произведена дискриминация нитроксильных спиновых зондов по их чувствительности к упорядоченности жидких кристаллов и ориентационно упорядоченных полимеров. Впервые показана возможность одновременного определения ориентационных параметров порядка высоких рангов и характеристик вращательной подвижности радикалов. Впервые количественно охарактеризованы локальная и макроскопическая упорядоченность жидких кристаллов. Методом ЭПР определены особенности ориентации примесных молекул в жидкокристаллических материалах и механизм их вращательной подвижности, а также коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии парамагнитных молекул в молекулярных растворителях и ионных жидкостях. Экспериментально доказано, что полярная жидкость в межслоевом пространстве оксида графита, представляет собой жидкоподобную среду, характеризующуюся высокой подвижностью.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанный метод позволяет получать количественные характеристики ориентационного распределения молекул, а также их вращательной и поступательной подвижности, недоступные другими методами. Такие сведения необходимы как для построения более совершенных теоретических моделей конденсированного состояния вещества, так и для разработки практически используемых материалов, а также для мониторинга их качества. Полученные в ходе настоящего исследования количественные данные могут быть использованы для совершенствования жидкокристаллических устройств, полимерных структурированных материалов, сред на основе ионных жидкостей, мембранных материалов на основе оксида графита и других.

Методология диссертационного исследования.

Работа представляет собой экспериментально-методическое исследование. Методическая часть работы заключается в разработке метода определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул из анализа угловой зависимости спектров ЭПР, создании программного обеспечения, позволяющего осуществлять совместный анализ серий спектров, зарегистрированных при различных положениях анизотропного образца относительно силовых линий магнитного поля спектрометра, и тестировании разработанной методики на модельных системах. Экспериментальная часть работы включает введение спиновых зондов в изучаемые вещества и материалы, создание макроскопической ориентационной упорядоченности образцов, регистрацию угловых и температурных зависимостей спектров ЭПР, компьютерное моделирование угловых зависимостей спектров, анализ температурных зависимостей концентрационного уширения спектров.

Положения, выносимые на защиту.

1. Разработанный и программно-реализованный метод численного анализа угловой зависимости спектров ЭПР позволяет количественно определять ориентационную функцию распределения парамагнитных молекул и характеристики их вращательной подвижности в частично-упорядоченных материалах. Предложенный подход дает возможность экспериментального определения ориентационных параметров порядка до 6-18 ранга.
2. Разработанный метод позволяет количественно характеризовать локальную и макроскопическую упорядоченность жидкокристаллических веществ.
3. Наиболее чувствительными к ориентационной упорядоченности жидких кристаллов являются жесткие компактные радикалы, включающие ароматические фрагменты, и крупные парамагнитные молекулы, обладающие вытянутой геометрией. Чувствительность спиновых зондов к ориентационной упорядоченности полимерных материалов обусловлена длиной предельных заместителей парамагнитных молекул.
4. Ориентационные функции распределения нитроксильных спиновых зондов в жидких кристаллах свидетельствуют о том, что химически идентичные парамагнитные молекулы могут иметь различные ориентации в жидкокристаллической матрице.

5. Численный анализ температурной зависимости концентрационного уширения линий спектров ЭПР позволяет устанавливать коэффициенты трансляционной диффузии парамагнитных молекул в вязких жидкостях.
6. Отклонение от закона Стокса-Эйнштейна и значительное различие эффективных энергий активации трансляции и вращения спинового зонда в ионных жидкостях и глицерине свидетельствует о структурообразовании среды.
7. Полярная жидкость, интеркалированная в межслоевое пространство оксида графита, представляет собой жидкоподобную среду, характеризующуюся высокой подвижностью.

Степень достоверности. Высокая степень достоверности полученных результатов обусловлена теоретическим и экспериментальным уровнем исследования. Результаты исследования получены с использованием современного оборудования, а их анализ осуществлялся с использованием современных методик, надежность которых признана мировым научным сообществом. Разработанные в результате данного исследования методики верифицированы статистически и, где это возможно, сопоставлением с результатами, полученными другими методами, а также литературными данными. Достоверность результатов подтверждена публикациями в рецензируемых международных и отечественных журналах и обсуждением на международных и российских конференциях.

Апробация результатов. Основные результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях. V International Conference on Nitroxide Radicals (Spin2008), Ancona, Italy, 2008; 23th International Liquid Crystal Conference, Krakow Poland, 2010; Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии, Московская область, Россия, 2011; Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений, Казань, Россия, 2011; VI International Conference on Nitroxide Radicals (Spin2011), Marseilles, France, 2011; Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам, Иваново, Россия, 2012; Actual Problems of magnetic resonance and its application. XV International Youth scientific school, Kazan, Russia, 2012; VII International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2014), Zelenogradsk, Russia, 2014; IX Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций, ChemInt2014», Московская область, Россия, 2014; 25th International Liquid Crystal Conference, Dublin, Ireland, 2014; 9th Liquid Matter Conference “Liquids 2014”, Lisbon, Portugal, 2014; 11th

International Conference on Diffusion in Solids and Liquids – DSL2015, Munich, Germany, 2015; The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, USA, 2015; International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance 2016”, Kazan, Russia, 2016; 14th European Conference on Liquid Crystals, Moscow, Russia, 2017; IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes», Akademgorodok, Novosibirsk, Russia, 2017; VIII International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2017), Padova, Italy, 2017; XXIX Симпозиум Современная химическая физика, Туапсе, Россия, 2017; Туапсе, Россия, 2018; Ключевые тренды в композитах. Наука и технологии., МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, 2018.

Публикации. По результатам работы опубликованы 45 работ, включая 20 статей в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 1 главу в монографии и 24 тезиса конференций.

Личный вклад соискателя заключается в разработке методов и подходов к определению ориентационной упорядоченности и подвижности спиновых зондов в структурированных средах (в ряде задач совместно с Воробьевым А.Х.), создании программного обеспечения для моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР, разработке экспериментальных методик, позволяющих изучать ориентационное распределение, вращательную и трансляционную подвижность парамагнитных молекул в молекулярно-организованных системах различной природы, выполнении экспериментов, анализе результатов, подготовке публикаций и докладов по теме диссертации. Автор являлся руководителем и ответственным исполнителем грантов РФФИ по теме диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, выводов и списка литературы (495 наименований). Объем диссертации составляет 259 страниц. Диссертация включает 111 рисунков и 39 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Ориентационная упорядоченность молекул – характеристические параметры и экспериментальные методы определения (литературный обзор)

В литературном обзоре описаны способы выражения ориентационного распределения молекул в образце и проанализированы возможности различных методов исследования (двулучепреломления, ИК спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической спектроскопии в УФ и видимой области,

флуоресценции, поглощения и дифракции рентгеновских лучей, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса) для экспериментального определения ориентационной упорядоченности молекул в частично ориентированных системах. Показано, что спектроскопия магнитного резонанса является наиболее перспективным методом исследования веществ и материалов, характеризующихся сложным характером ориентационного распределения молекул. Представлен сравнительный анализ различных методов и подходов, разработанных для изучения ориентационной упорядоченности с помощью ЯМР и ЭПР.

2. Метод определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул путем анализа угловой зависимости спектров ЭПР

Разработанный метод определения ориентационной функции распределения молекул при помощи спектроскопии ЭПР основан на совместном компьютерном моделировании серии спектров, зарегистрированных при различных положениях макроскопически анизотропного образца в магнитном поле. Расчет теоретических спектров ЭПР производится в соответствии с выражением:

$$I(B, \theta, \varphi) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} F(B, g, A, h) \cdot \rho(\alpha, \beta, \gamma) \cdot \sin\beta \, d\alpha \, d\beta \, d\gamma \quad (1)$$

где I – интенсивность сигнала, B – напряженность магнитного поля, F – функция, описывающая форму индивидуальной резонансной линии, g , A , h – эффективные значения g -фактора, константы (констант) СТВ и ширины спектральной линии соответственно, углы (θ, φ) определяют направление вектора напряженности магнитного поля в системе координат, связанной с образцом, ρ – ориентационная функция распределения парамагнитных молекул в образце, углы (α, β, γ) определяют ориентацию молекулы в системе координат образца. Ориентационная функция распределения представляется в виде ряда сферических функций:

$$\rho(\alpha, \beta, \gamma) = \sum_{j,m,l} \frac{2j+1}{8\pi^2} P_{jml} D_{ml}^j(\alpha, \beta, \gamma) \quad (2)$$

где D_{ml}^j – обобщённые сферические функции (функции Вигнера); P_{jml} – коэффициенты разложения, называемые ориентационными моментами (ориентационными параметрами порядка) j -го ранга. В том случае, если молекулы, не обладающие аксиальной симметрией (радикалы, имеющие три различных главных значения g -тензора и тензора СТВ) образуют аксиально-симметричный образец, ориентационная функция распределения является функцией двух углов, характеризующих положение оси симметрии образца в системе координат молекулы. Такая ситуация имела место для большинства

систем, анализируемых в настоящей работе, поскольку в качестве спиновых зондов использовались нитроксильные радикалы, магнитные свойства которых не обладают аксиальной симметрией, а ориентационная упорядоченность молекул в изучаемых образцах создавалась путем приложения аксиальных воздействий (упорядочение жидких кристаллов магнитным полем, упорядочение полимерных материалов путем одноосного растяжения и т.д.). Ориентационная функция распределения, зависящая от двух углов, может быть задана в виде ряда сферических гармоник:

$$\rho(\beta, \gamma) = \frac{1}{2\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2} a_{j0} P_j(\cos \beta) + \sum_{m=1}^j P_{jm}(a_{jm} \cos(m\gamma) + b_{jm} \sin(m\gamma)) \right] \quad (3)$$

где $P_j(\cos \beta)$ – многочлены Лежандра; $P_{jm}(\cos \beta)$ – присоединённые функции Лежандра первого рода; a_{jm} , b_{jm} – действительные коэффициенты.

Парамагнитная молекула ориентируется в образце не магнитными осями, а совсем другим направлением, которое определяется способом создания упорядоченности в конкретном эксперименте. Так при ориентации спинового зонда в упорядоченной матрице ориентационная ось определяется геометрией зонда и его специфическим взаимодействием с молекулами среды; в том случае, если ориентационная упорядоченность создается путём фотоселекции либо фотоориентации, ориентационная ось совпадает с дипольным моментом электронного перехода молекулы, и т.д. В любом случае существует молекулярная ось, которая ориентируется в образце в наибольшей степени (главная ориентационная ось Z_c). Очевидно, что именно ориентационная функция распределения ориентационных осей спиновых зондов в наибольшей степени отражает упорядоченность изучаемого материала. На рисунке 1 показаны два возможных варианта взаимного расположения магнитных и ориентационных осей спинового зонда в аксиально-симметричном образце.

Связь между коэффициентами разложения функции распределения в ряд сферических гармоник в ориентационной и магнитной системах координат молекулы выражается следующим образом:

$$\langle a_{jm} \rangle_g = \frac{A(j,0) \langle a_{j0} \rangle_t D_{m0}^j}{A(j,m)} + \sum_{l=1}^j \frac{A(j,l)}{A(j,m)} \langle a_{jl} \rangle_t \langle D_{ml}^j + (-1)^m D_{-ml}^j \rangle \quad (3a)$$

$$\langle b_{jm} \rangle_g = \frac{A(j,0) \langle a_{j0} \rangle_t D_{m0}^j}{A(j,m)} + \sum_{l=1}^j \frac{A(j,l)}{A(j,m)} \langle b_{jl} \rangle_t \langle D_{ml}^j + (-1)^m D_{-ml}^j \rangle \quad (36)$$

$$A(j, m) = \sqrt{\frac{\pi(j + |m|)!}{(2j + 1)(j - |m|)!}}$$

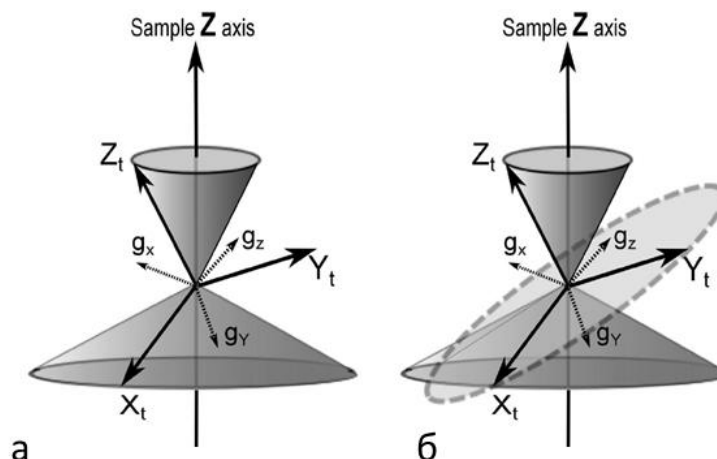


Рисунок 1. Взаимное расположение магнитных и ориентационных осей спинового зонда в аксиально симметричном образце: а – истинная аксиальность (модель A1), б – скрытая аксиальность (модель A2).

В тексте диссертации подробно анализируется возможность однозначного определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул из анализа угловой зависимости спектров ЭПР. Формулируются требования к методике эксперимента и процедуре анализа экспериментальных спектров. Обсуждается выбор варьируемых параметров при моделировании спектров образцов, характеризующихся различной симметрией ориентационного распределения молекул. Рассматривается алгоритм определения погрешностей варьируемых величин. Показано, что в среднем ориентационные параметры порядка парамагнитных молекул могут быть определены с точностью ± 0.01 .

3. Фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ и $\text{NO}_2^{\cdot}$ в стеклообразных матрицах

Данная глава посвящена изучению ориентационной упорядоченности, созданной в результате фотоориентации молекул. На рисунке 2 показаны функции ориентационного распределения радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ в матрице стеклообразного раствора хлорида лития. Упорядоченность парамагнитных молекул была создана путем облучения образца линейно-поляризованным светом либо параллельным пучком неполяризованного света. Функции отражают ориентационное распределение связей Cl–Cl в образце. Видно, что в обоих случаях анизотропный образец обладает аксиальной симметрией. В первом случае ось симметрии совпадает с направлением поляризации света, во втором – с направлением светового луча. Ориентационные параметры порядка P_{20} образца, облученного линейно-поляризованным светом, определенные с помощью

спектроскопии ЭПР и оптической спектроскопии составили -0.10 ± 0.01 и -0.12 ± 0.01 соответственно. Это подтверждает надежность предлагаемого в настоящей работе метода для определения ориентационной функции распределения молекул.

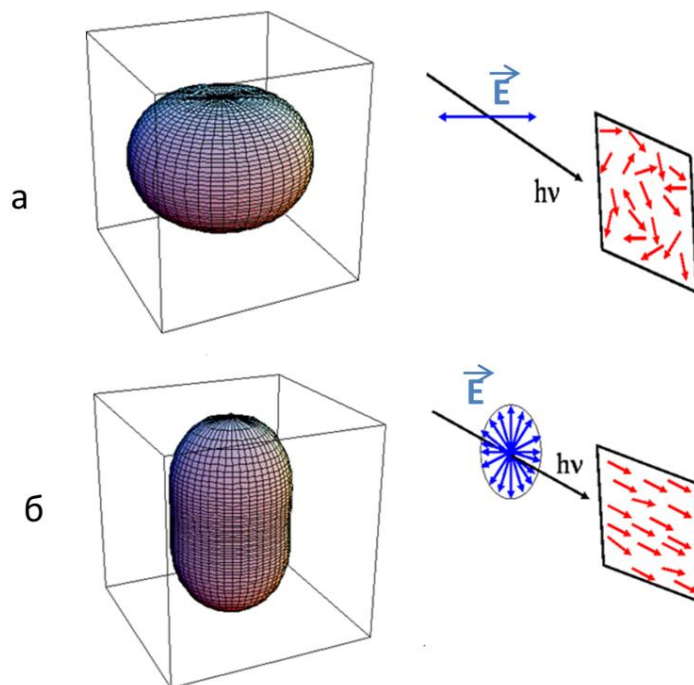


Рисунок 2. Ориентационные функции распределения радикалов $\text{Cl}_2^{\cdot-}$ в матрице стеклообразного раствора хлорида лития. Радикалы упорядочены в результате фотоориентации: линейно-поляризованный свет (а), неполяризованный свет (б).

На рисунке 3 показаны спектры ЭПР радикалов $\text{HO}_2^{\cdot}$ в матрице стеклообразного раствора пероксида водорода и результат их совместного компьютерного моделирования. В данном случае ориентационная упорядоченность радикалов создавалась одновременно с их зарождением, поэтому образец содержал как изолированные радикалы, так и радикальные пары с различным расстоянием между частицами. Каждый спектр ЭПР моделировали как сумму спектров изолированных радикалов и радикальных пар в предположении, что только изолированные радикалы вносят вклад в угловую зависимость спектра ЭПР, в то время как спектр радикальных пар не зависит от ориентации образца в магнитном поле.

Главные оси g - и СТВ-тензоров радикала $\text{HO}_2^{\cdot}$ не совпадают по направлению, в результате чего каждое направление в молекуле характеризуется уникальным набором магнитных параметров. В этом случае ориентационная функция распределения, определяющая ориентацию оси симметрии образца в системе координат парамагнитной молекулы, не обладает орторомбической симметрией (рис.3(в)). Направление максимума функции совпадает с

направлением дипольного момента перехода радикала $\text{HO}_2^\bullet$. Значения углов Эйлера, описывающих положение вектора дипольного момента перехода в системе g-тензора, определенные методом ЭПР, составляют $\beta=30^\circ \pm 5^\circ$, $\gamma=253^\circ \pm 5^\circ$. Угол β показывает отклонение оптической оси радикала от магнитной оси Z. В соответствии с результатами квантовохимических расчётов, приведённых в работе [1], для радикала $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ этот угол составляет около 20° . Экспериментально данная величина была определена впервые.

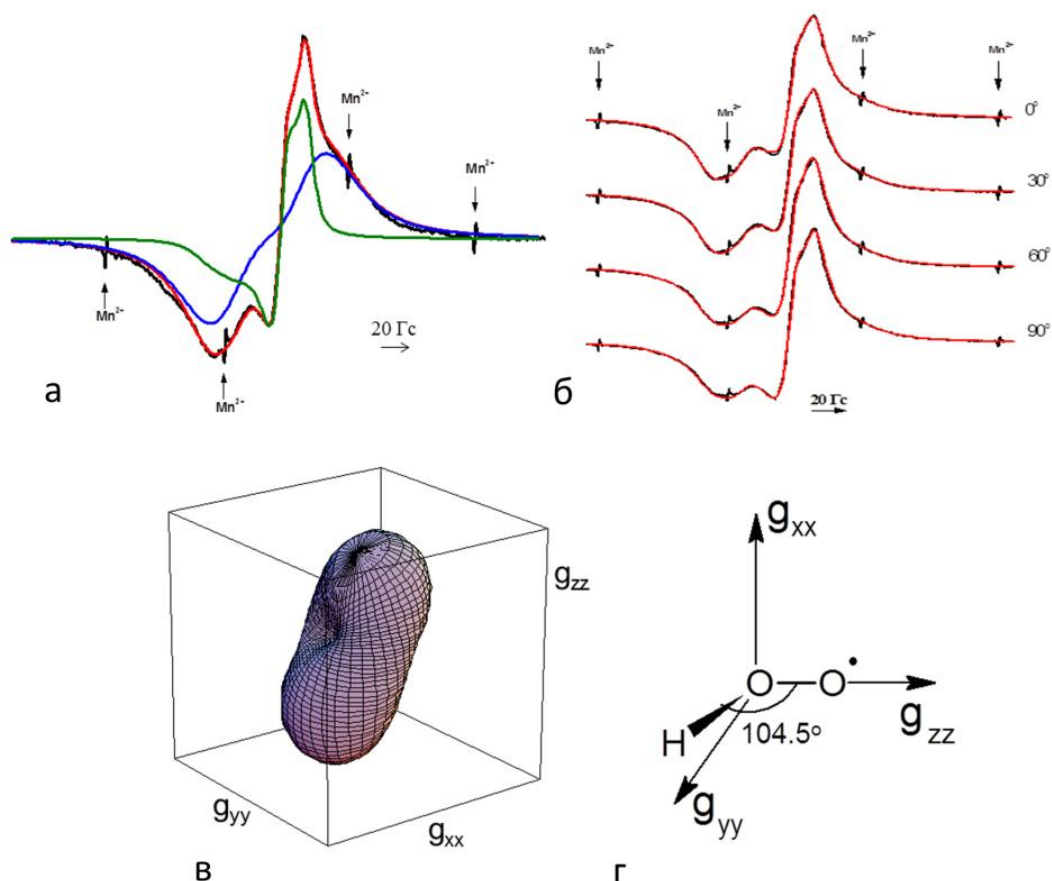


Рисунок 3. Спектр ЭПР неупорядоченных радикалов $\text{HO}_2^\bullet$ (черная линии – экспериментальный спектр, красная линия – результат моделирования, зеленая линия – спектр изолированных радикалов, синяя линия – спектр радикальных пар) (а), результат моделирования угловой зависимости спектров (черные линии – экспериментальные спектры, красные линии – результат моделирования) (б), ориентационная функция распределения оси симметрии образца в системе главных осей g-тензора (в), положение осей g-тензора относительно молекулы (г).

Результаты, представленные в данной главе, показывают широкие возможности применения разработанного метода анализа спектров ЭПР для изучения фотоиндуцированной ориентации парамагнитных молекул. Метод позволяет получать уникальную информацию о взаимной ориентации оптических и магнитных осей радикалов.

4. Ориентационная упорядоченность спиновых зондов в ориентированных полимерах

Данная глава посвящена определению ориентационных функций распределения нитроксильных спиновых зондов в деформированных полимерах, в том числе в образцах с малой степенью упорядоченности. На рисунке 4 показаны угловые зависимости спектров ЭПР различных нитроксильных радикалов в полиэтилене и полиамиде-6, подвергнутых одноосному растяжению. Спектры были зарегистрированы при температуре 77К в отсутствие вращательной подвижности радикалов (в жестком пределе).

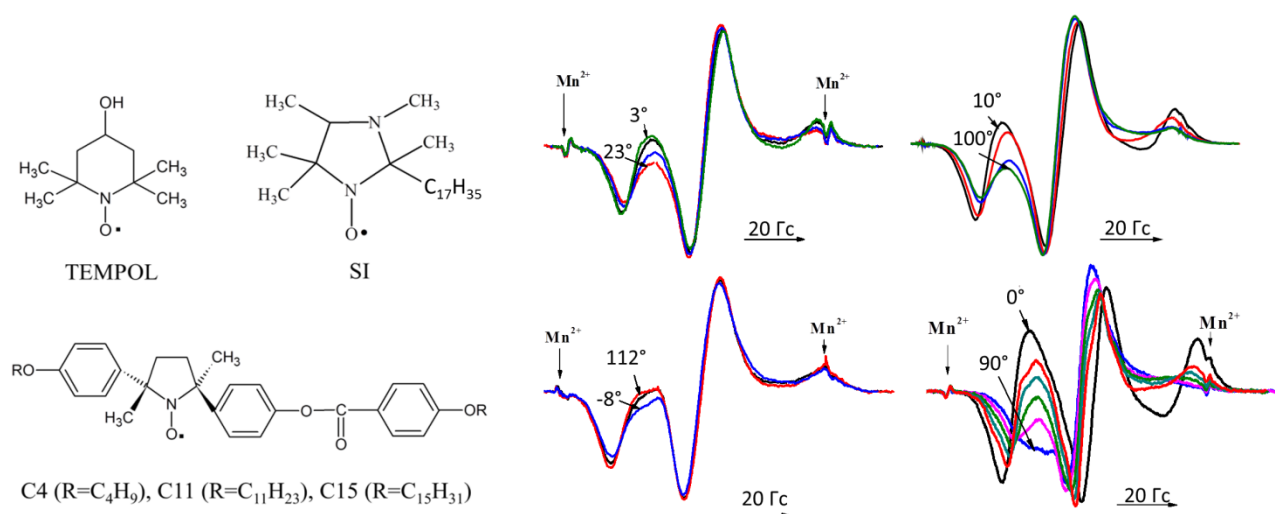


Рисунок 4. Спектры ЭПР, зарегистрированные при различных углах между осью растяжения образца и вектором напряжённости магнитного поля: а - SI в полиэтилене, растянутом в 5 раз; б - SI в полиэтилене, растянутом в 11 раз; в - TEMPOL в полиамиде-6, растянутом в 5 раз; г - C15 в полиэтилене, растянутом в 5 раз.

Ориентационные функции распределения спиновых зондов в растянутых полимерах приведены на рисунке 5. Функции демонстрируют положение оси симметрии образца в системе главных осей g-тензора радикала. Форма функции распределения позволяет судить о степени упорядоченности парамагнитных молекул. Видно, что анизотропия функции распределения радикала SI в образце, растянутом в 11 раз, значительно превышает анизотропию функции распределения того же зонда в образце, растянутом в 5 раз. Максимальную ориентационную упорядоченность в растянутом полиэтилене продемонстрировали радикалы C4, C11, C15, включающие длинные предельные заместители, причём степень упорядоченности этих зондов в значительной степени зависит от длины заместителей.

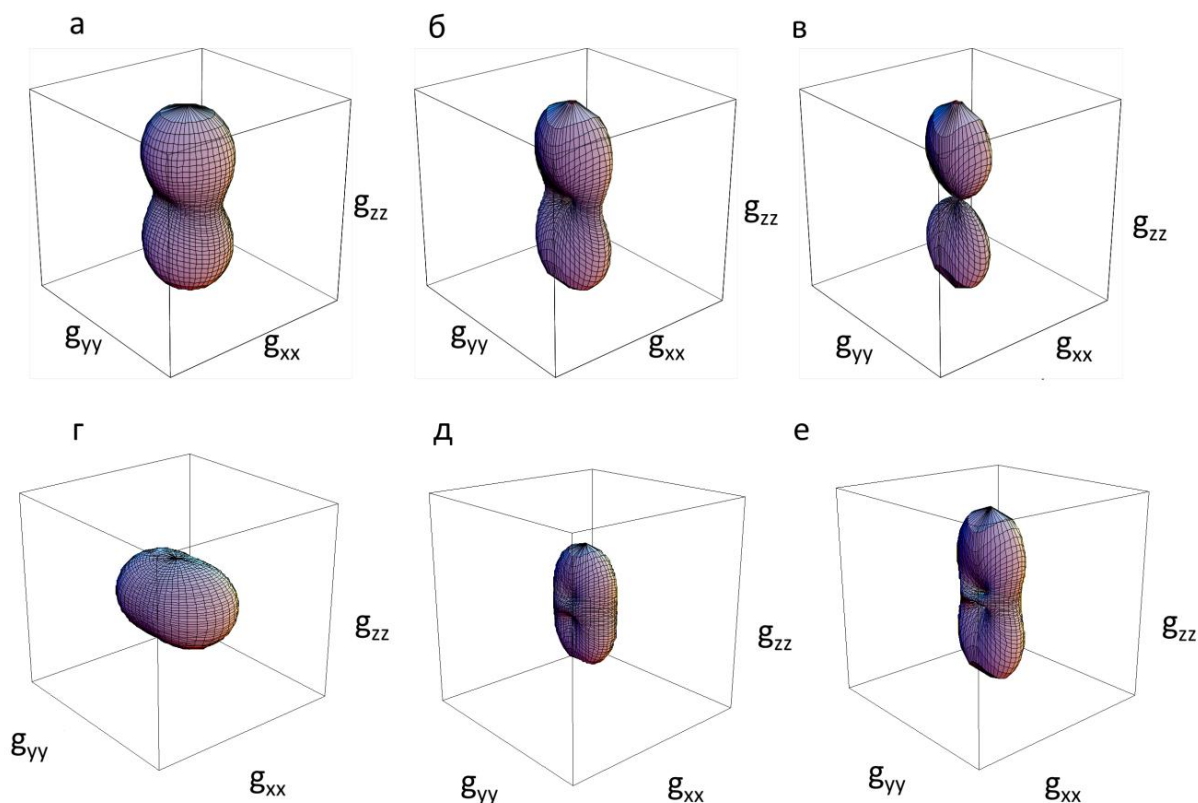


Рисунок 5. Ориентационные функции спиновых зондов в растянутых полимерах: С4 в ПЭ/5 (а), С11 в ПЭ/5 (б), С15 в ПЭ/5 (в), TEMPOL в ПА/5 (г), SI в ПЭ/5 (д), SI в ПЭ/11 (е). ПЭ/5 – полиэтилен высокого давления, растянутый в 5 раз, ПЭ/11 – полиэтилен высокого давления, растянутый в 11 раз, ПА/5 – полиамид-6, растянутый в 5 раз.

На рисунке 6 показаны ориентационные функции распределения радикалов SI в полиэтилене, растянутом в 11 раз и подвергнутом последовательному отжигу при температурах 325К, 354К, 368К. Видно, что при повышении температуры отжига ориентационная упорядоченность парамагнитных молекул значительно уменьшается. Очевидно, что эти изменения свидетельствуют о релаксационных процессах, приводящих к уменьшению ориентационной упорядоченности полимерной матрицы. На рисунке 7 показано взаимное расположение парамагнитных молекул и молекул полимерных матриц, установленное на основании формы ориентационных функций распределения радикалов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что определяющим фактором упорядоченности радикала SI в растянутом полиэтилене является особенность строения молекулы зонда, имеющей длинный алкильный заместитель. Упорядоченность радикала TEMPOL в растянутом полиамиде связана с наличием специфических взаимодействий молекул зонда с молекулами полимера.

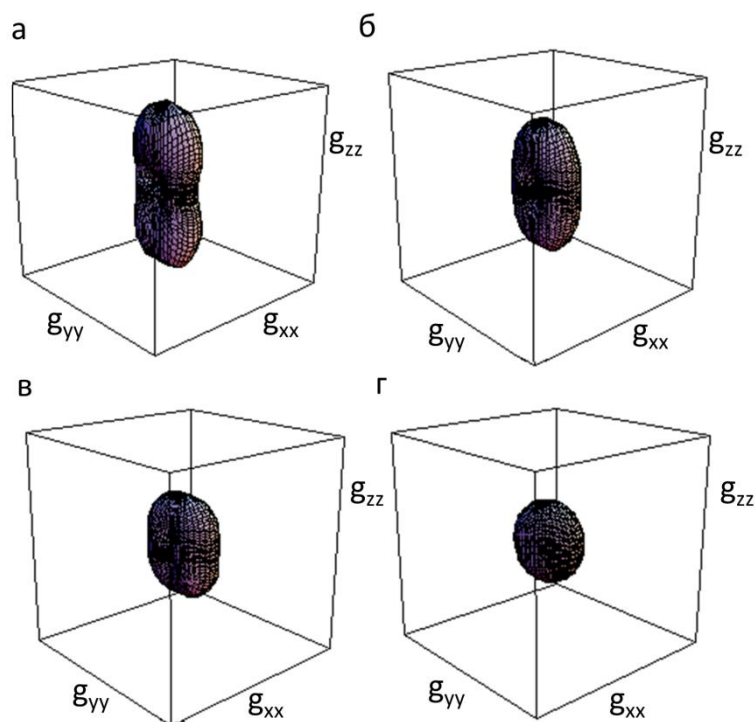


Рисунок 6. Эволюция ориентационной функции распределения радикала SI в полиэтилене, растянутом в 11 раз, при отжиге образца. Исходная функция (а), функции образца, отожжённого при температурах 325К (б), 354К (в) и 368К (г).

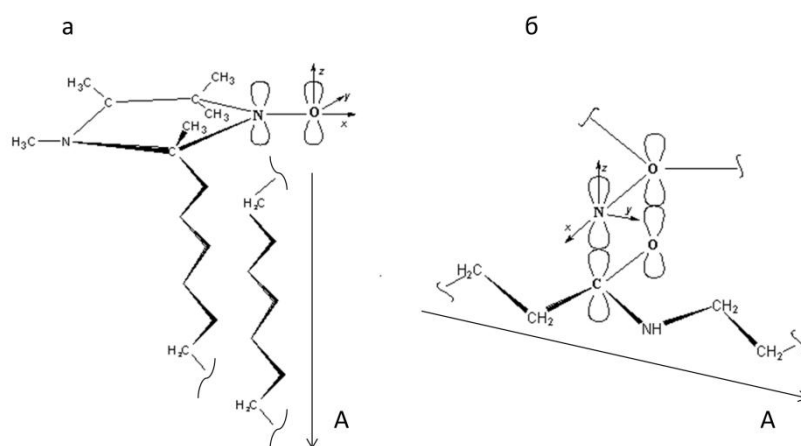


Рисунок 7. Взаимное расположение радикала SI и молекулы полиэтилена (а), взаимное расположение радикала TEMPOL и молекулы полиамида (б). Ось А – направление растяжения полимера.

Приведённые в главе 4 результаты позволяют заключить, что, в отличие от методов, характеризующих ориентационную упорядоченность молекул одним усреднённым параметром, определение полной ориентационной функции распределения позволяет получать новые данные как о взаимодействии примесных молекул с молекулами матрицы, так и о структурных изменениях матрицы под действием внешних факторов. Предлагаемый метод обладает

достаточной чувствительностью для изучения ориентационного распределения молекул в образцах с небольшой степенью упорядоченности.

5. Ориентационная упорядоченность спиновых зондов в нематических и смектических жидких кристаллах

Данная глава посвящена анализу ориентационного распределения нитроксильных спиновых зондов различного строения в жидкокристаллических матрицах. В настоящее время ориентационную упорядоченность жидких кристаллов изучают в основном оптическими методами, в том числе и зондовыми. Из анализа спектров поглощения (излучения) получают информацию об ориентационных параметрах порядка второго (редко четвёртого) ранга, при этом предполагается, что молекулы, имеющие вытянутую форму, ориентированы вдоль молекул жидкого кристалла. В действительности взаимное расположение примесных молекул и молекул матрицы в значительной степени зависит от их специфического взаимодействия, поэтому ориентационная упорядоченность молекул зондов в жидкокристаллических матрицах требует детального анализа. На рисунках 8 и 9 показаны структуры жидких кристаллов и нитроксильных спиновых зондов, использованных в настоящем исследовании.

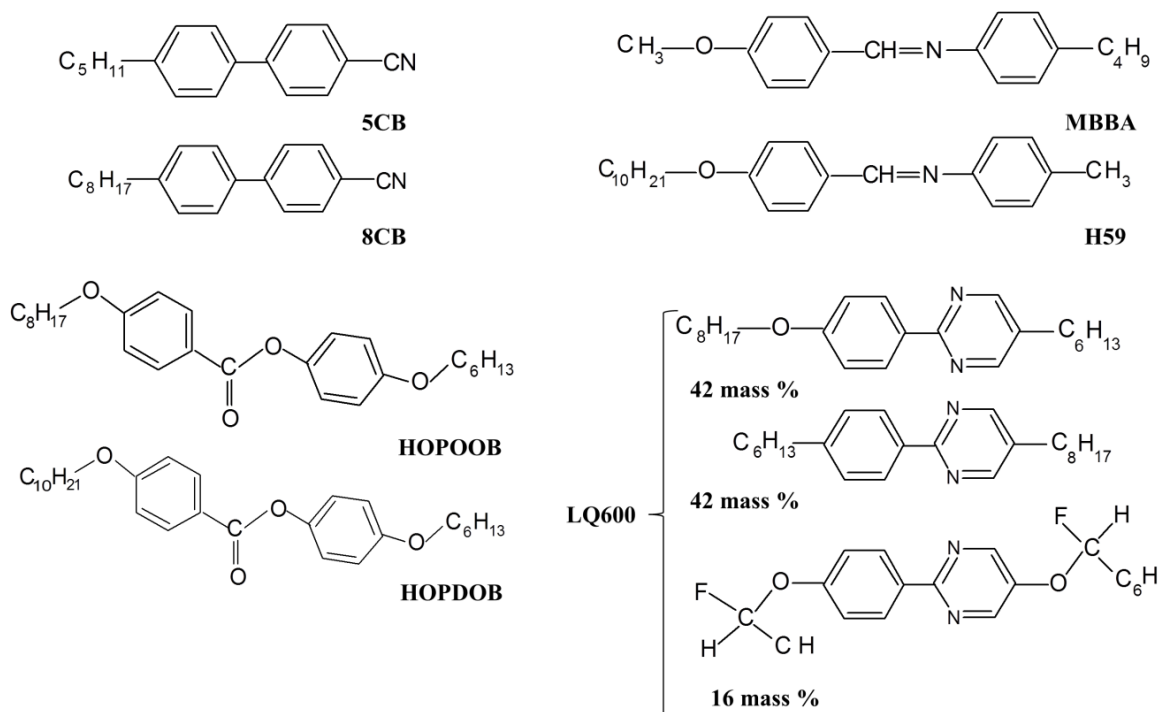


Рисунок 8. Жидкокристаллические матрицы.

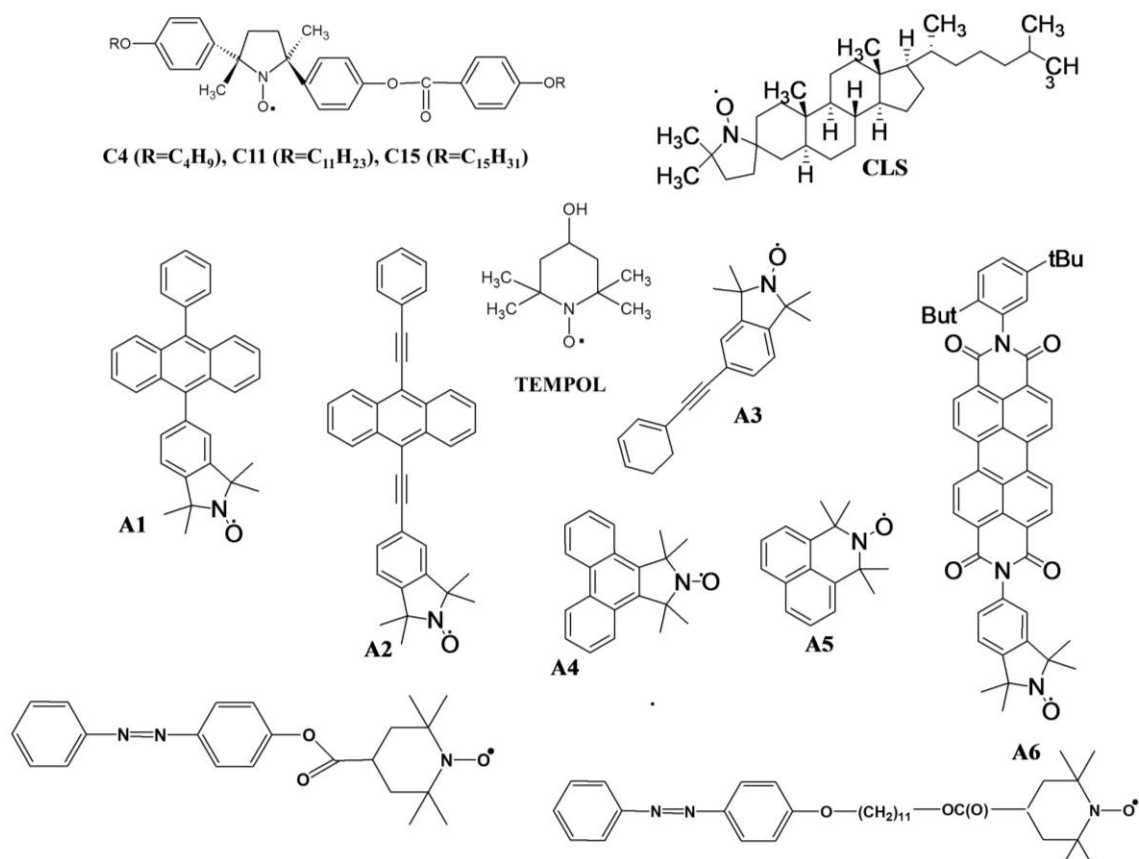


Рисунок 9. Стабильные нитроксильные радикалы – спиновые зонды.

Многочисленные эксперименты показали, что при быстром (в течение нескольких секунд) охлаждении жидкокристаллических веществ путем погружения в жидкий азот они не переходят в кристаллическое состояние, а образуют переохлажденную фазу, ориентационная упорядоченность которой близка к ориентационной упорядоченности жидкого кристалла. В том случае, если жидкокристаллическое вещество образует несколько мезофаз, замораживание образца из любой мезофазы приводит к образованию единого переохлажденного состояния. Эти экспериментальные наблюдения согласуются с данными работы [2].

На рисунке 10 показаны угловые зависимости спектров ЭПР нескольких нитроксильных радикалов в жидком кристалле 5CB. Видно, что, как форма спектров, так и степень угловой зависимости, зависят от структуры парамагнитных молекул. Необходимо отметить, что изменение формы спектра ЭПР радикала A1 при повороте образца значительно меньше, чем в случае зондов A2, A4, C11, при этом анизотропия магнитных параметров A1 практически не отличается от соответствующих характеристик других нитроксильных радикалов.

Очевидно, что ориентационная функция распределения A1 имеет какие-то существенные особенности.

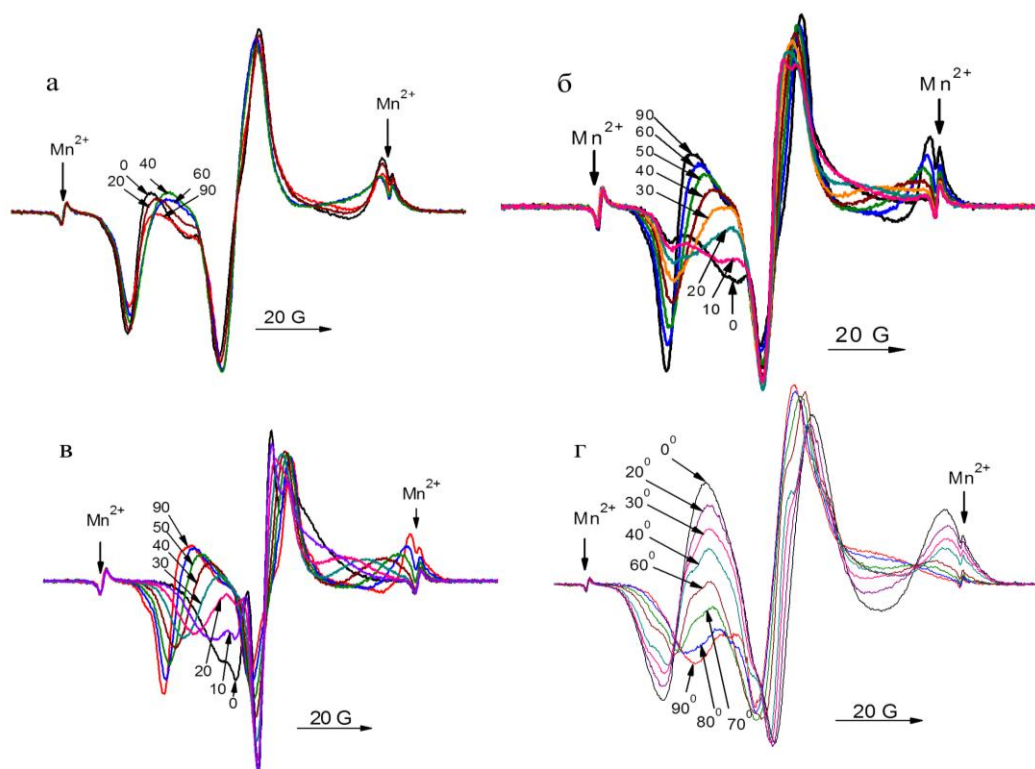


Рисунок 10. Угловые зависимости спектров ЭПР радикалов A1 (а), A2 (б), A4 (в), C11 (г) в переохлажденном жидком кристалле 5CB. На рисунке обозначены углы между осью симметрии образца и направлением магнитного поля спектрометра.

В качестве примера на рисунке 11 показан результат совместного компьютерного моделирования спектров ЭПР радикала A3 в жидком кристалле 5CB и ориентационные функции распределения парамагнитных молекул, рассчитанные в орторомбическом приближении и в приближении скрытой аксиальности. В данном случае значения невязки при расчетах в указанных моделях совпадают, следовательно, радикал A3 имеет единственную ориентационную ось, при этом положения парамагнитных молекул, соответствующие повороту вокруг этой оси, равновероятны. Углы (θ, φ) , показанные на рисунке 11(в), определяют положение оси ориентации радикала в системе главных осей g-тензора. На рисунке 12 показаны ориентационные функции распределения радикалов A1, A2, A3, A4, A5, A6, C11, CLS, TEMPOL в переохлажденном ориентированном жидком кристалле 5CB, рассчитанные в орторомбическом приближении. В таблице 1 приведены параметры ориентационного порядка радикалов в жидких кристаллах 5CB, 8CB и углы, определяющие направления ориентационных осей парамагнитных молекул в системе главных осей g-тензора.

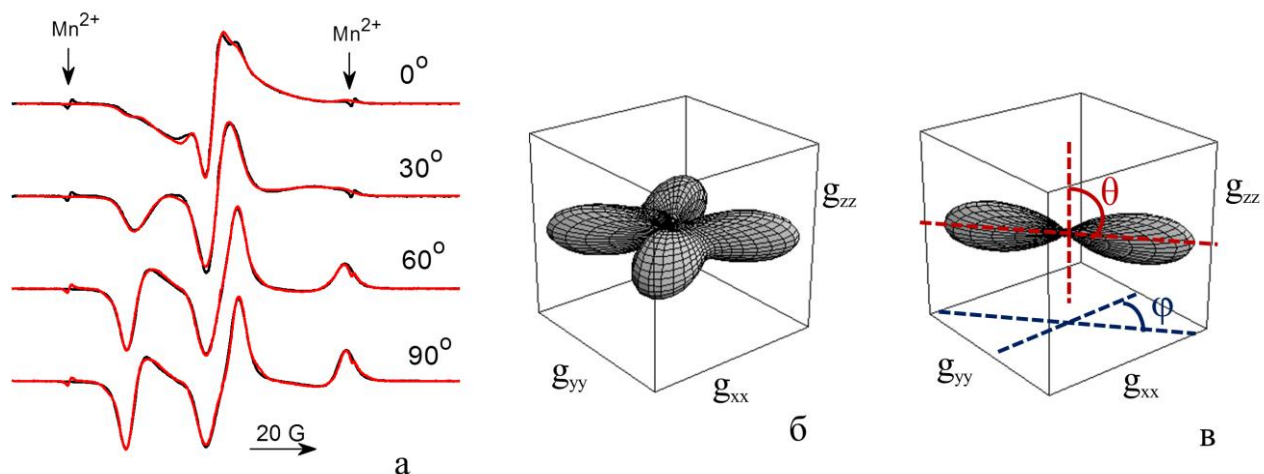


Рисунок 11. Результат компьютерного моделирования угловой зависимости спектров ЭПР радикала АЗ в переохлажденном жидком кристалле 5СВ (черные линии – экспериментальные спектры, красные линии – результат моделирования) (а), ориентационная функция распределения молекул АЗ в 5СВ: орторомбическая форма (б) и аксиальная форма (в).

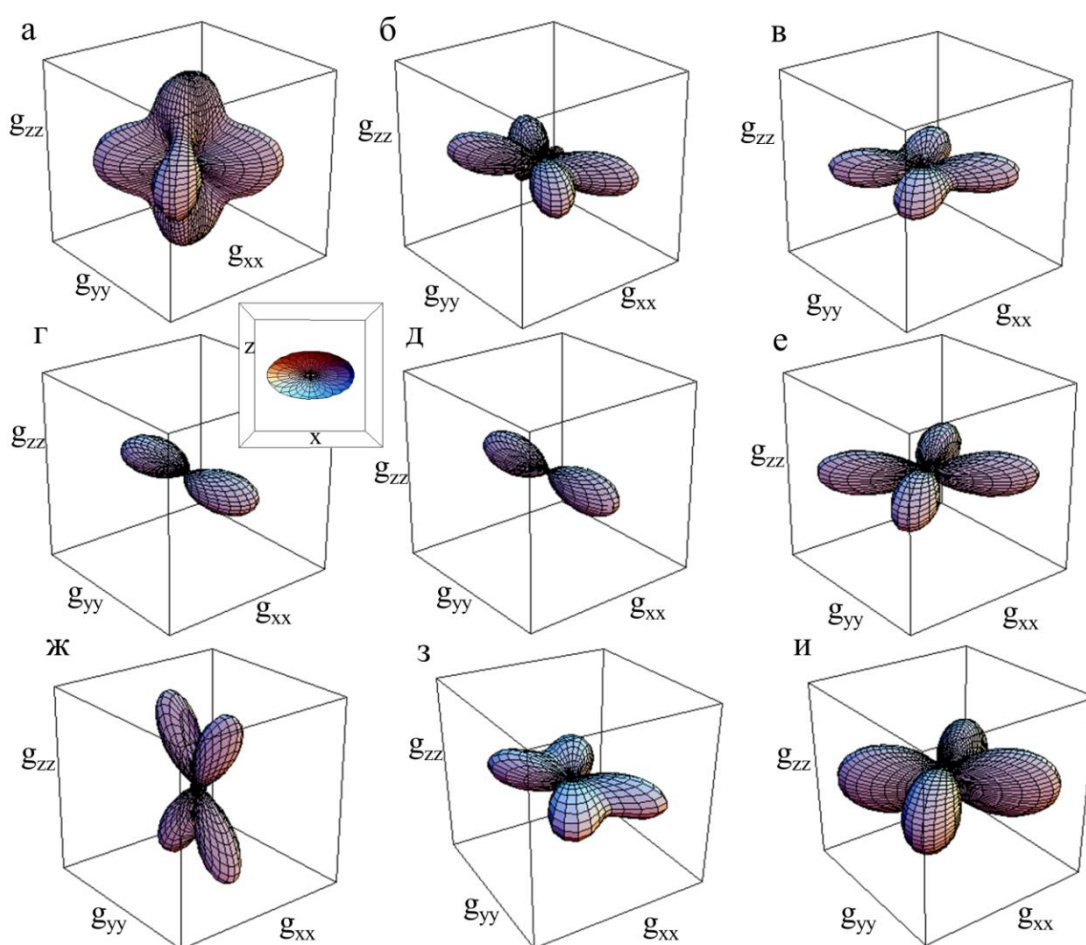


Рисунок 12. Ориентационные функции распределения радикалов А1 (а), А2 (б), А3 (в), А4 (г), А5 (д), А6 (е), С11 (ж), CLS (з), TEMPOL (и) в переохлажденном жидком кристалле 5СВ. Функции рассчитаны в орторомбическом приближении.

В тексте диссертации приведен подробный анализ формы ориентационных функций распределения, на основании которого были сделаны выводы об упорядоченности молекул зондов в жидкокристаллических матрицах. С целью адекватной интерпретации результатов, касающихся направления ориентационных осей парамагнитных молекул, была выполнена оптимизация геометрии всех изучаемых радикалов методами квантовой химии с использованием программного пакета ORCA в модели B3LYP/6-31g(d,p). На рисунке 13 показано расположение ориентационных осей спиновых зондов в жидких кристаллах. Несколько стрелок означают магнитно-эквивалентные направления, при этом сплошными стрелками показаны наиболее вероятные направления ориентационных осей.

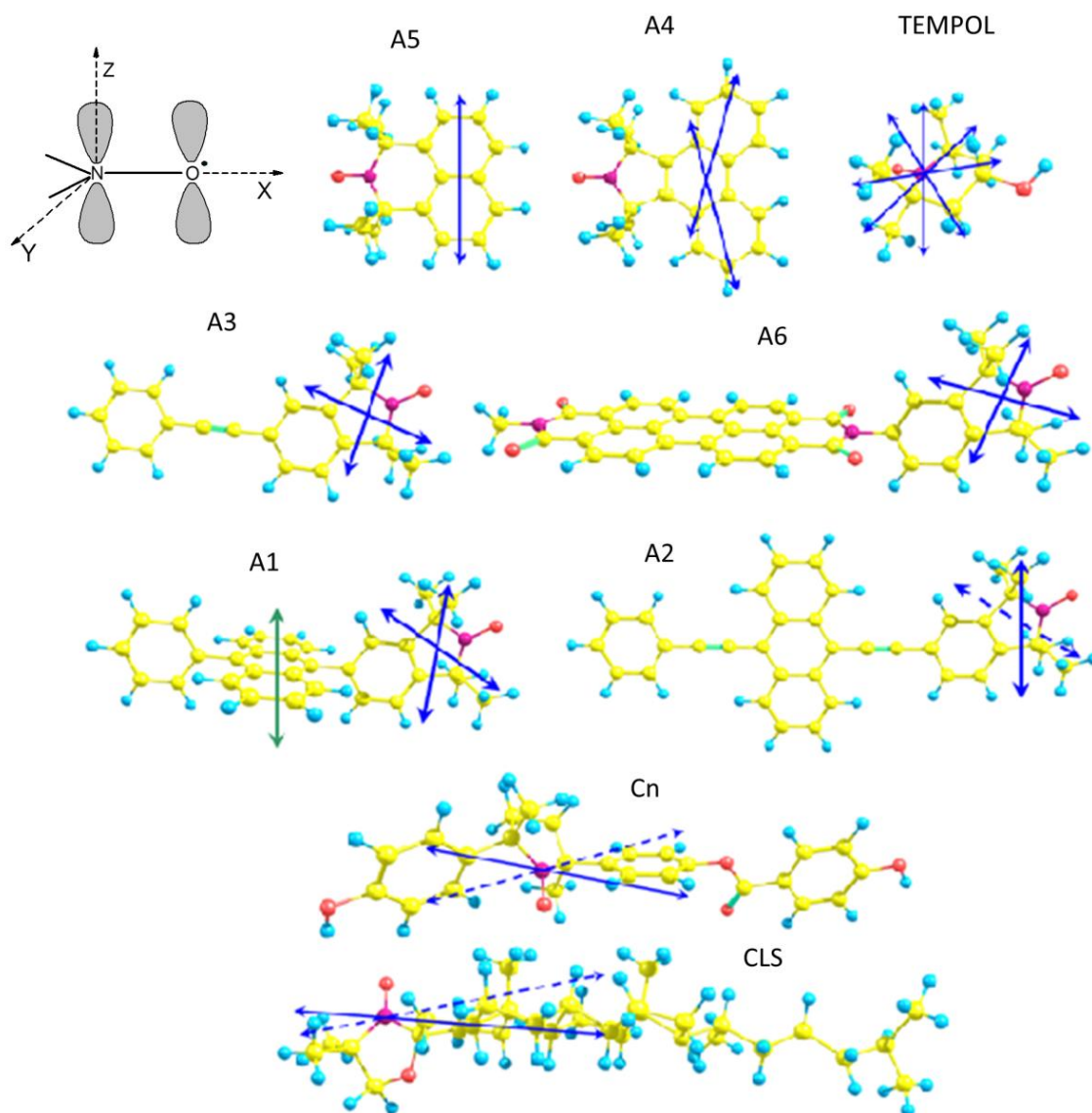


Рисунок 13. Магнитные оси нитроксильного фрагмента и оси ориентации радикалов.

Полученные результаты позволяют заключить, что радикалы CLS и C11 ориентируются в матрицах упорядоченных жидких кристаллов за счет вытянутой формы парамагнитных молекул. Истинной ориентационной осью является ось, направленная вдоль молекулы. Упорядоченность небольших компактных зондов обусловлена взаимодействием функциональных групп, входящих в состав парамагнитных молекул, с ароматическими фрагментами цианобифенилов. Молекулы A1 ориентируются в среде упорядоченных молекул жидких кристаллов двумя различными направлениями. Одна ориентационная ось направлена вдоль антраценовой группы (зеленая стрелка на рисунке 13), другое ориентационное направление (два возможных варианта показаны на рисунке синими стрелками) обусловлено взаимодействием изоиндолинового фрагмента радикала с молекулами матрицы, аналогично тому, как это происходит с радикалами A2, A3, A6. Необходимо отметить, что надежные данные о бимодальной ориентационной упорядоченности молекул A1 были получены путем численного анализа очень слабо выраженной угловой зависимости спектров ЭПР.

Значения ориентационных параметров порядка для всех спиновых зондов за исключением A1 можно сравнить с параметрами порядка жидких кристаллов 5CB и 8CB, полученными с помощью оптических методов. В соответствии с литературными данными значения P_{20} для нематической фазы 5CB и смектической фазы 8CB составляют 0.57 - 0.65 [3-10] и 0.56 - 0.62 [9,11] соответственно. Таким образом, ориентационные параметры порядка второго ранга для примесных парамагнитных молекул в целом согласуются с литературными данными по ориентации молекул жидких кристаллов. Литературные данные, касающиеся значения параметра P_{40} , очень противоречивы [6-9] и лежат в интервале 0.09–0.36. Полученные в настоящей работе значения P_{40} для всех спиновых зондов не меньше 0.24. Значения параметров порядка высоких (выше 4-го) рангов в настоящее время экспериментально не определяют. Данные, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что значения параметров высоких рангов не пропорциональны значению наиболее широко используемого параметра P_{20} .

Таблица 1.

Ориентационные параметры порядка и направления ориентационных осей спиновых зондов в переохлажденных жидких кристаллах 5CB и 8CB, ориентированных магнитным полем ЭПР спектрометра.

	A1 5CB	A1 8CB	A2 5CB	A2 8CB	A3 5CB	A4 5CB	A5 5CB	A5 8CB	A6 5CB	A6 8CB	CLS 5CB	C11 5CB	TEMPO L 5CB
P ₂₀	0.04	-0.09	0.56	0.62	0.64	0.74	0.76	0.67	0.61	0.63 (0.03)	0.71	0.63	0.43
P ₄₀	0.08	0.06	0.29	0.24	0.36	0.52	0.51	0.28	0.34 (0.02)	0.30 (0.06)	0.40	0.32 (0.04)	0.28
P ₆₀			0.13	0.06	0.14	0.28	0.29	0.06	0.18 (0.03)	0.11 (0.05)	0.18	0.17	0.17
P ₈₀			0.06	0.02	0.05	0.14	0.10	0.01	0.10 (0.04)		0.08	0.06	
P _{10,0}						0.05					0.01		
Θ (град.)	~86(I*) ~0 (II*)	~90 (I) ~0 (II)	90	90	90	90	99	90 (6)	98	97 (4)	93	31	76
φ (град.)	~54 (I)	~51 (I)	59	57	51	75	90	99	43	33	67	91 (6)	65

Ошибки определения параметров порядка в среднем составляют ~0.01. Ошибки определения углов обычно менее 1-2°. Ошибки, превышающие указанные значения, приведены в скобках. Для радикала A1 указаны параметры порядка оси Z g-тензора. I* - 1^й тип ориентации, II* - 2^й тип ориентации.

Из данных таблицы 1 видно, что наибольшую ориентационную упорядоченность в жидких кристаллах 5CB и 8CB демонстрируют радикалы A4, A5 и CLS. Высокая упорядоченность радикалов A4 и A5 связана, во-первых, с наличием в парамагнитных молекулах сопряженных ароматических фрагментов, которые могут взаимодействовать с ароматическими фрагментами молекул жидких кристаллов по принципу π - π стекинга. Во-вторых, данные спиновые зонды имеют компактную форму, что позволяет им эффективно встраиваться в структуру жидкого кристалла. Молекула CLS имеет вытянутую форму, ее длина значительно превышает длины молекул 5CB и 8CB. Таким образом, данный зонд отражает усредненную ориентацию нескольких соседних молекул жидкого кристалла.

Для выяснения зависимости ориентационной упорядоченности спиновых зондов от свойств жидкого кристалла были выполнены серии экспериментов по определению ориентационных функций распределения нитроксильных радикалов различной структуры в различных жидкокристаллических матрицах. Было показано, что положения осей ориентации радикалов A5 и Cn во всех изученных жидких кристаллах очень близки, при этом ориентационная упорядоченность парамагнитных молекул в значительной степени зависит от типа мезофазы. Следует отметить, что длина предельных заместителей радикалов Cn практически не влияет на их упорядоченность в жидких кристаллах. Установлено, что степень упорядоченности и положение ориентационной оси радикала S1 зависят от конформации азобензольного фрагмента зонда, тогда как цис-транс изомеризация азобензольной группы радикала S2 не приводит к изменению ориентационного распределения нитроксильного фрагмента.

Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР радикалов C11 в жидких кристаллах 5CB и 8CB, ориентированных магнитным полем спектрометра и ориентированных порами пористого полиэтилена, позволило заключить, что ориентационное распределение парамагнитных молекул в жидком кристалле, ориентированном магнитным полем, характеризуется скрытой аксиальностью. В отличие от этого, упорядоченность радикалов в жидком кристалле в порах полимера является истинно аксиальной. На рисунке 14 приведены различные проекции ориентационных функций распределения молекул C11 в жидком кристалле 5CB, ориентированном порами полиэтилена; функции были рассчитаны в приближениях скрытой и

истинной аксиальности. Видно, что форма функции во втором случае значительно отклоняется от аксиальной.

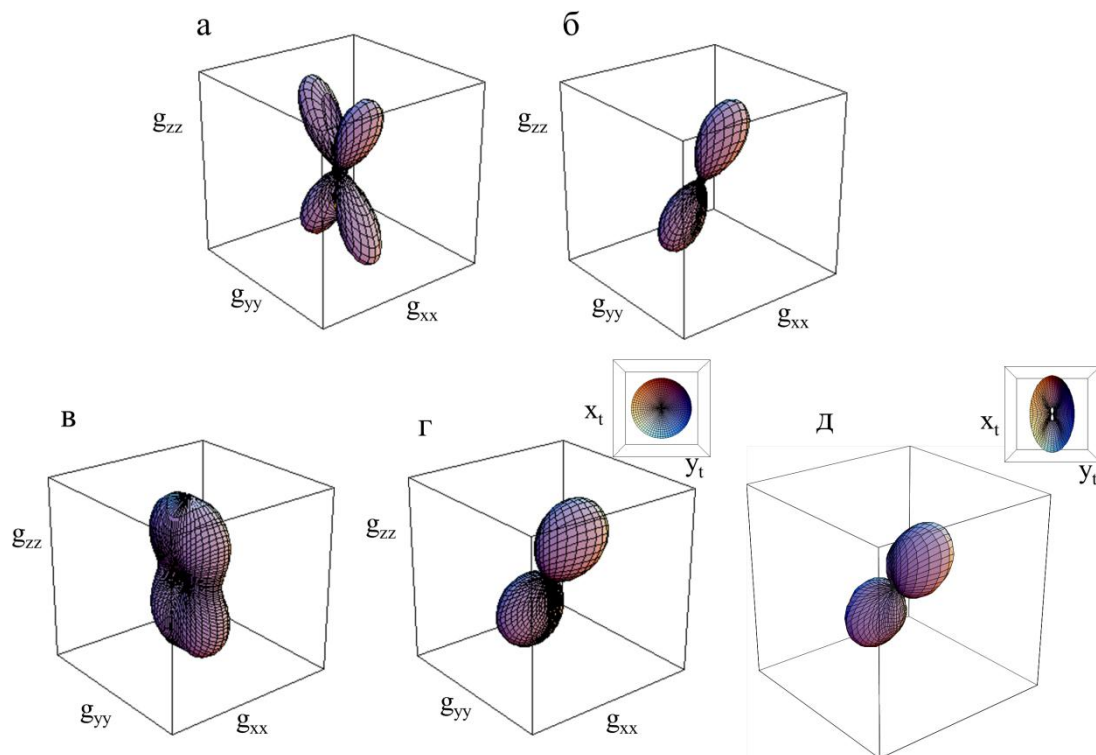


Рисунок 14. Ориентационные функции распределения радикалов C11 в жидком кристалле 5CB, ориентированном магнитным полем ЭПР спектрометра (а – орторомбическое приближение, б – приближение скрытой аксиальности) и порами пористого полиэтилена (в – орторомбическое приближение, г – приближение скрытой аксиальности, д – приближение истинной аксиальности). На врезках показаны проекции аксиальных функций на плоскость ($X_t Y_t$) ориентационной системы координат радикала.

Все представленные выше результаты по ориентационной упорядоченности спиновых зондов в жидких кристаллах были получены путем анализа спектров ЭПР, зарегистрированных при низких температурах в отсутствие вращательной подвижности парамагнитных молекул. Однако таким образом невозможно получать информацию о различных мезофазах жидкого кристалла. Поэтому особый интерес, как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, представляет определение ориентационных функций распределения спиновых зондов в образцах, характеризующихся значительной вращательной подвижностью молекул. Возможность одновременного определения ориентационных параметров порядка высоких рангов и характеристик вращательной подвижности радикалов до настоящего времени представлялась не очевидной.

Используемый в настоящее время подход к анализу спектров ЭПР спиновых зондов в жидких кристаллах, зарегистрированных при температурах существования мезофаз, был предложен Дж. Фридом и коллегами [12-14]. В данном случае ориентационная упорядоченность радикалов рассматривается как результат действия на примесные молекулы усредненного упорядочивающего потенциала среды, поэтому предложенный метод называют методом потенциала среднего поля (mean field potential - MF). Ориентирующий потенциал $U(\beta, \gamma)$ выражается в виде ряда сферических функций второго и четвертого рангов:

$$\frac{U(\beta, \gamma)}{k_b T} = - \sum_{j,m} c_{j,m} D_{0m}^j(\beta, \gamma) \quad (4)$$

Функция ориентационного распределения молекул определяется следующим образом:

$$\rho(\beta, \gamma) = \frac{e^{-U(\beta, \gamma)/k_b T}}{\int e^{-U(\beta, \gamma)/k_b T} \sin \beta \cdot d\beta \cdot d\gamma} \quad (5)$$

Следует отметить, что метод MF не дает возможности независимого определения ориентационных параметров порядка различных рангов. Упорядочивающий потенциал отражает усредненную ориентацию частиц в образце, и не позволяет отличить неаксиальную упорядоченность молекул в клетке матрицы и макроскопическую неаксиальность образца. Кроме того, метод MF не может быть применен к исследованию термодинамически неравновесных систем.

В настоящей работе для анализа угловых зависимостей спектров ЭПР вращающихся молекул был применен следующий подход. Локальная упорядоченность радикалов описывалась потенциалом среднего поля, в то время как ориентационная функция распределения локальных директоров в образце была представлена в виде ряда функций Вигнера. Конволюция локальной упорядоченности молекул и макроскопической упорядоченности директоров дает ориентационную упорядоченность парамагнитных молекул в образце. Поскольку коэффициенты ряда (2) являются независимыми величинами, предложенный подход позволяет описать любую ориентационную функцию распределения радикалов. Мы будем называть используемый подход методом ориентационной функции распределения (orientation distribution function – ODF).

В результате настоящей работы было установлено, что моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР крупных вытянутых спиновых зондов CLS, C4, C11 в различных жидкокристаллических мезофазах может быть выполнено в моделях MF и ODF с приблизительно одинаковым качеством. Вращательная подвижность парамагнитных молекул в данном случае описывается анизотропной броуновской диффузией. Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР небольших компактных радикалов A3, A4, A5 показал, что подвижность этих молекул в жидких кристаллах не может быть описана в рамках броуновской вращательной диффузии. Для корректного моделирования спектров ЭПР в данном случае необходимо рассматривать как медленную вращательную реорганизацию среды, так и быстрые вращательные скачки парамагнитных молекул в клетке матрицы. Ранее для описания такого механизма вращения была предложена модель медленно релаксирующей локальной структуры (Slow Relaxing Local Structure) [15]. К сожалению, эта модель не может быть использована для описания ориентационно-упорядоченных образцов по причине большой сложности расчетов. Для преодоления данной проблемы в настоящей работе быстрые вращения парамагнитных молекул в клетке матрицы приближенно рассматривались как высокочастотные низкоамплитудные колебания, приводящие к усреднению магниторезонансных параметров радикалов – квазилибрации. Выяснилось, что типичные амплитуды либраций радикалов A4, A5 лежат в интервале 50° - 70° (см. таблицу 3). Это означает, что локальная упорядоченность жидкокристаллических молекул обладает гексагональной симметрией, и примесные парамагнитные молекулы совершают быстрые скачки на $\sim 60^{\circ}$ между эквивалентными положениями в клетке матрицы. Медленная вращательная релаксация радикалов, отражающая подвижность молекул жидких кристаллов, была описана в рамках модели броуновской диффузии. Необходимо отметить, что направления осей ориентации радикалов в жидких кристаллах, определенные из спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах существования мезофаз, близки к направлениям, определенным из спектров жесткого предела. В отличие от крупных вытянутых молекул C4, C11, CLS угловые зависимости спектров ЭПР небольших радикалов A3, A4, A5 в жидких кристаллах могут быть описаны в модели ODF в лучшем качестве по сравнению с моделью MF (см. рис. 15).

Таблица 3.

Параметры вращения парамагнитных молекул A3, A4, A5 в жидких кристаллах. Угловые зависимости спектров ЭПР были описаны в модели ODF.

зонд/матрица	тип образца***	либрации $L_x/L_y/L_z$, (°).	$D_x=D_y$ (D_{perp})	D_z (D_{par})	β_D^{**}	γ_D^{**}
A3/HOPDOB 353K (SmA)	2	0.0/23.9/0.0	$3.2 \cdot 10^8$	$1.3 \cdot 10^9$	100°	44°
A4/ HOPDOB 353K (SmA)	2	1.8/0/60.8	$4.6 \cdot 10^8$	$6.8 \cdot 10^8$	93°	85°
A5/HOPOOB, 355K (N)	1	44.3/0/66.7	$1.6 \cdot 10^9$		90°*	90°*
A5/HOPDOB, 353K (SmA)	1	32.4/0/73.2	$2.2 \cdot 10^9$		90°*	90°*
A5/H59 347K (SmA)	2	50.5/0/68.1	$2.1 \cdot 10^9$		90°*	90°*
A5/H59 340K (SmB)	2	56.9/0/64.3	$3.8 \cdot 10^9$		90°*	90°*
A5/8CB 308K (N)	1	0/0/70.1	$4.6 \cdot 10^8$		90°*	90°*

* Величины не варьировались в ходе финальной симуляции спектров ЭПР.

** Направление главных осей вращения совпадает с направлением осей ориентации радикалов.

***Типы образцов: 1 – жидкий кристалл ориентирован между двумя пластинами, 2 – жидкий кристалл в ампуле (внутренний диаметр 3 мм, высота образца 4-6 мм) ориентирован магнитным полем ЭПР спектрометра.

В таблице 4 приведены ориентационные параметры порядка нескольких спиновых зондов различной структуры в жидкокристаллических мезофазах. Из данных таблицы видно, что анализ угловых зависимостей спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах существования мезофаз, позволяет определять ориентационные параметры порядка более высоких рангов по сравнению со спектрами переохлажденных образцов. Действительно, спектры спиновых зондов в высокотемпературных мезофазах характеризуются значительно меньшей шириной линии по сравнению со спектрами, зарегистрированными при низких температурах. Сужение линий приводит к увеличению информативности угловых зависимостей спектров

ЭПР - в случае узких линий даже небольшой сдвиг спектральной компоненты при повороте образца приводит к значительному изменению формы спектра.

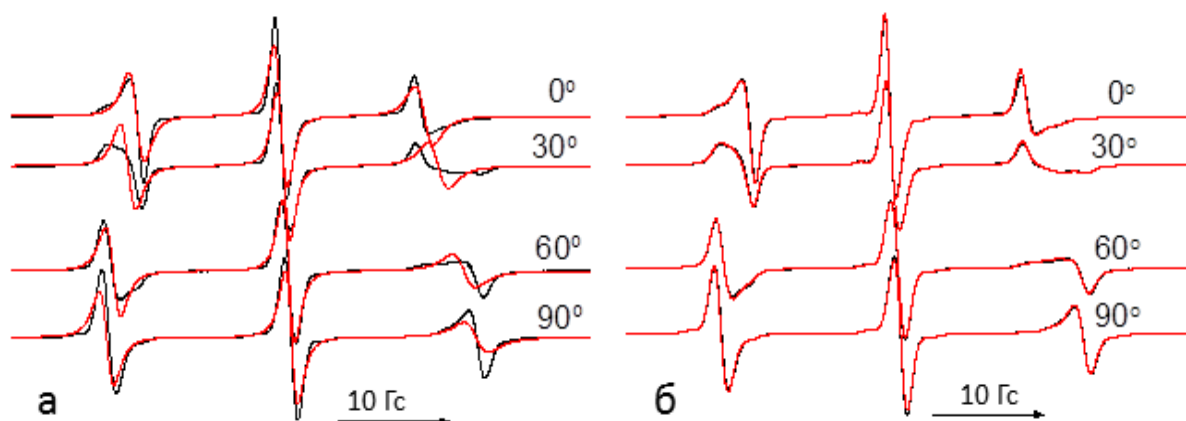


Рисунок 15. Результаты компьютерного моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР системы A5/H59 (SmA, 347K): а – модель MF, б – модель ODF. Черные линии – экспериментальные спектры, красные линии – результат моделирования.

Таблица 4.

Ориентационные параметры порядка главных осей вращения (осей ориентации) спиновых зондов в образцах жидких кристаллов.

	CSL/5CB, 305K (N)	CSL/HOPDOB 354K (SmA)	C4/8CB, 299K (SmA)	A5/H59, 347K (SmA)	A5/8CB, 308K (N)
тип образца	1	1	1	2	1
P_{20}	0.522	0.698	0.812	0.585	0.575
P_{40}	0.154	0.347	0.556	0.218	0.240
P_{60}	0.028	0.131	0.328	0.056	0.085
P_{80}	0.004	0.040	0.164	0.015	0.027
$P_{10,0}$	-	0.010	0.069	0.004	0.008
$P_{12,0}$	-	0.002	0.026	-	0.002
$P_{14,0}$	-	-	0.007	-	-

Ориентационная упорядоченность зондов в образце отражает как упорядоченность молекул жидкого кристалла, так и локальную

упорядоченность парамагнитных молекул в клетке матрицы. Метод ODF позволяет определять эти типы ориентационной упорядоченности по отдельности. Было установлено, что локальная упорядоченность примесных молекул в образцах жидких кристаллов, обладающих аксиальной симметрией, как правило, не аксиальна. В отличие от макроскопической биаксиальности образца данную особенность локальной упорядоченности называют молекулярной биаксиальностью. В качестве примера на рисунке 16 показана молекулярная биаксиальность радикала A4 в жидком кристалле HOPDOP. Ярким примером биаксиальной упорядоченности молекул жидкого кристалла (макроскопической биаксиальности образца) является система A5/HOPDOP (см. рисунок 17). В данном случае жидкий кристалл, содержащий спиновый зонд, был ориентирован магнитным полем ЭПР спектрометра в 4-мм кварцевой ампуле.

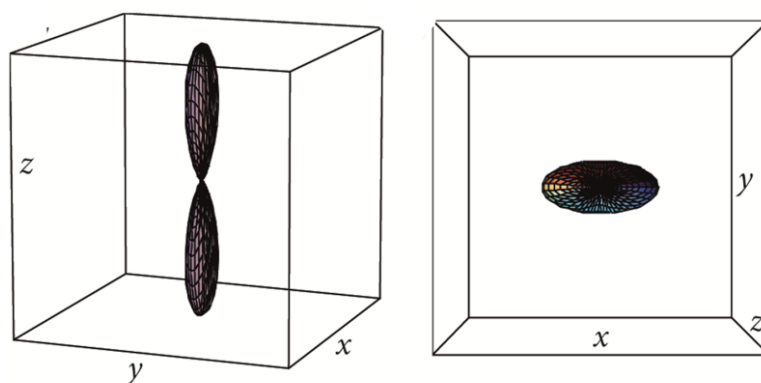


Рисунок 16. Ориентационное распределение локального директора HOPDOP в молекулярной системе координат радикала A4.

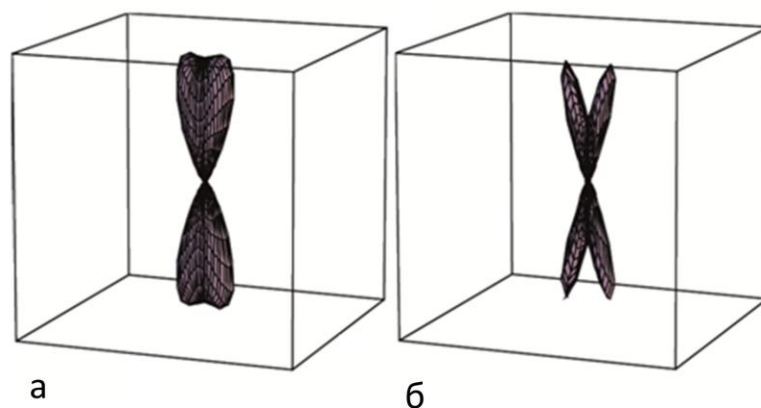


Рисунок 17. Ориентационные функции распределения молекулярных осей спиновых зондов A5 (а) и локальных директоров жидкого кристалла HOPDOP (б) в системе координат образца.

На форму спектров ЭПР, зарегистрированных при температурах существования мезофаз, влияют как ориентационная упорядоченность, так и вращательная подвижность радикалов. В связи с этим серьезным вопросом является степень корреляции между параметрами порядка и характеристиками вращения молекул и вообще принципиальная возможность их независимого определения. В результате анализа матриц ковариации при моделировании большого числа спектральных серий было установлено, что коэффициенты вращательной диффузии в значительной степени коррелируют с амплитудами квазилибраций, лоренцевой шириной линии и параметрами локальной упорядоченности c_{20} , c_{22} . При этом глобальные (макроскопические) параметры порядка определяются независимо. В качестве примера, иллюстрирующего возможность независимого определения параметров вращения и ориентации из спектров ЭПР, в таблице 5 приведены температурные зависимости этих характеристик для спиновых зондов C11 в жидком кристалле LQ600. Видно, что как вращательная подвижность, так и ориентационная упорядоченность парамагнитных молекул закономерно изменяются при изменении температуры образца.

Таблица 5.

Коэффициенты вращательной диффузии и ориентационные параметры порядка радикала C11 в жидком кристалле LQ600, введенном в поры пористого полиэтилена.

	63°C, N*	57°C, SmA*	40°C, SmC*	23°C, SmC*
$D_{xx}=D_{yy}(c^{-1})$	$6.5 \cdot 10^6$	$7.0 \cdot 10^6$	$8.7 \cdot 10^6$	$8.2 \cdot 10^6$
$D_{zz}(c^{-1})$	$5.1 \cdot 10^8$	$5.3 \cdot 10^8$	$4.6 \cdot 10^8$	$3.3 \cdot 10^8$
P_{20}	0.565	0.584	0.646	0.672
P_{40}	0.242	0.267	0.336	0.371
P_{60}	0.087	0.100	0.148	0.161
P_{80}	0.033	0.038	0.046	0.062
$P_{10,0}$	0.007	0.007	0.015	0.018

В целом результаты, представленные в настоящей главе, позволяют заключить, что предложенный метод численного анализа угловых зависимостей спектров ЭПР позволяет без введения каких-либо

дополнительных предположений определять ориентационные параметры порядка молекул высоких (6-18) рангов и одновременно устанавливать механизм и характеристики их вращательной подвижности. Разработанные подходы дают возможность независимого определения локальной и макроскопической упорядоченности жидкокристаллических веществ и могут быть использованы для изучения систем произвольной симметрии.

6. Трансляционная и вращательная подвижность парамагнитных молекул в ионных жидкостях

Данная глава посвящена анализу трансляционной и вращательной подвижности нитроксильных спиновых зондов в ионных жидкостях (ИЖ) на основе имидазолия. Отличительной особенностью ИЖ является их структурирование на молекулярном уровне. Теме структурообразования ионных жидкостей посвящено большое количество теоретических работ. Существует также небольшое число публикаций, в которых структурообразование ИЖ было подтверждено экспериментально [16-20]. В целом, вопрос структуры и динамики ИЖ остается открытым. Одним из наиболее информативных методов исследования вращательной подвижности молекул является спектроскопия ЭПР. Влияние вращения радикалов на ширину и форму линий спектров ЭПР ориентационно неупорядоченных образцов хорошо изучено. Разработаны методики численного анализа формы спектра, позволяющие определять времена вращательной корреляции (коэффициенты вращательной диффузии) радикалов, в том числе в случае анизотропного вращения [14]. Трансляционную подвижность молекул в настоящее время изучают, в основном, с помощью электрохимических методов [21,22]. Действительно, влияние трансляционной подвижности на форму линии спектра ЭПР менее однозначно, что затрудняет прямой анализ спектров с целью определения коэффициентов трансляционной диффузии, поэтому до недавнего времени исследователи вынуждены были проводить трудоемкие эксперименты по изучению диффузии парамагнитных молекул в трубках, заполненных ионной жидкостью (см., например, [23]). Разработка менее сложных подходов к определению характеристик трансляционной подвижности молекул методом ЭПР, таким образом, открывает возможности получения данных о вращательном и поступательном движении молекул на основе единого метода.

В работе [24] был предложен метод определения коэффициента трансляционной диффузии парамагнитных молекул путем анализа температурной зависимости концентрационного уширения линий спектра ЭПР. Метод позволяет разделить вклады в концентрационное уширение линий диполь-дипольного взаимодействия радикалов и спинового обмена, которые, в свою очередь, зависят от трансляционной подвижности парамагнитных молекул. Авторы [24] применили данный подход для изучения движения радикалов в жидких кристаллах, однако, в связи с небольшими температурными интервалами существования мезофаз (в среднем 5-10 градусов), точность анализа температурных зависимостей была невелика. В настоящей работе мы применили этот метод для изучения подвижности нитроксильных спиновых зондов в ионных жидкостях в температурном интервале 100-140 градусов. Как будет показано ниже, широкий температурный интервал наблюдения дает возможность определять коэффициенты трансляционной диффузии радикалов с точностью, сопоставимой с точностью электрохимических экспериментов.

Вращательная подвижность спинового зонда TEMPO $\cdot$ в серии ионных жидкостей имидазолинового ряда, а также в нескольких молекулярных растворителях, была определена путем компьютерного моделирования спектров ЭПР согласно методике [14]. Моделирование производилось с учетом сверхтонкого расщепления спектральных линий на протонах метильных групп. В качестве иллюстрации на рисунке 18 показан результат моделирования спектров ЭПР радикала TEMPO $\cdot$ в двух ионных жидкостях, зарегистрированных при различных температурах.

На рисунке 19 приведены температурные зависимости времен вращательной корреляции спинового зонда в различных ионных жидкостях в координатах уравнений Аррениуса и Дебая-Стокса-Эйнштейна. Видно, что все полученные зависимости являются линейными функциями, таким образом, вращение небольших примесных молекул в ионных жидкостях принципиально не отличается от их вращения в молекулярных растворителях. Эффективные значения энергии активации вращения близки к энергиям вязкого течения E_{solv}^a жидкостей (см. таблицу 6).

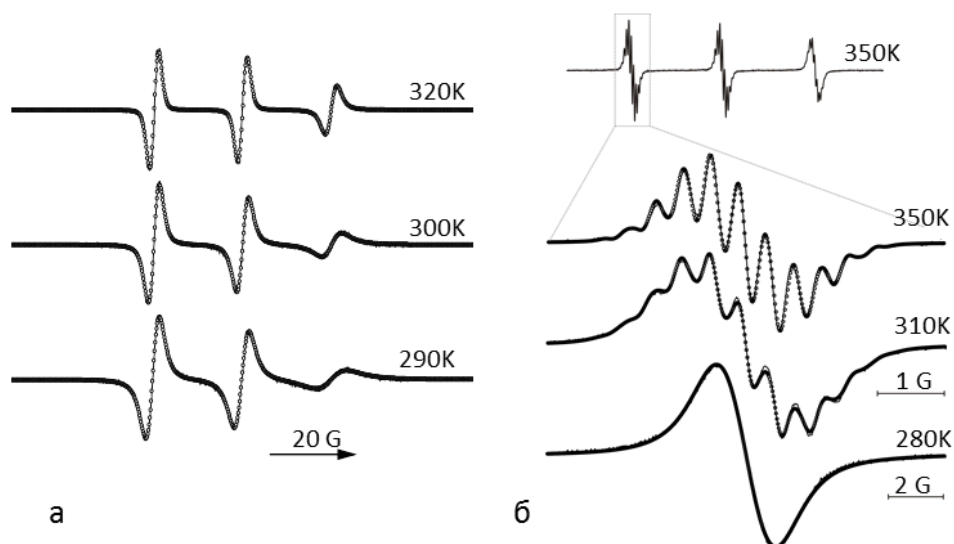


Рисунок 18. Результат компьютерного моделирования спектров ЭПР радикала TEMPO в ионных жидкостях [omim⁺] [BF₄⁻] (а) и [bmim⁺] [BF₄⁻] (б).

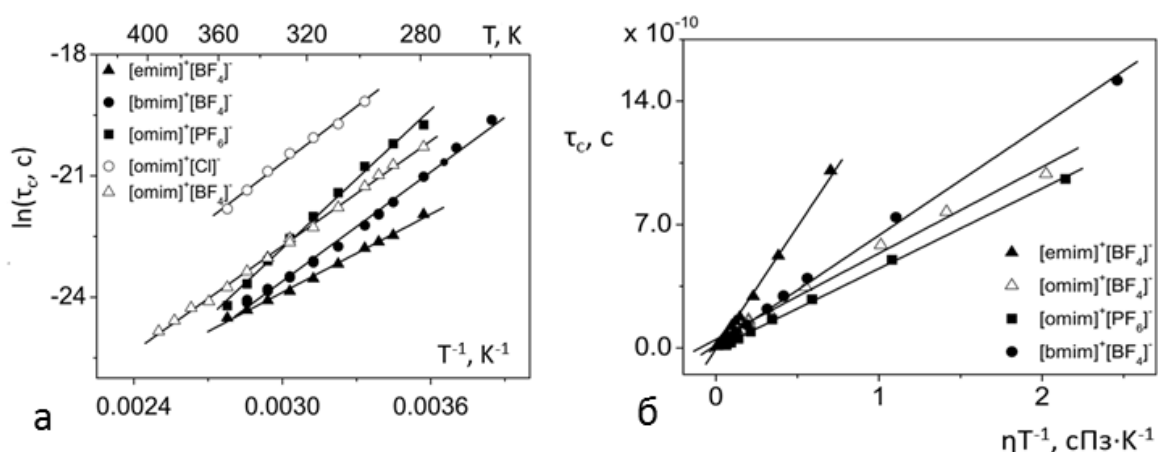


Рисунок 19. Температурные зависимости времен вращательной корреляции TEMPO в ионных жидкостях в координатах уравнения Аррениуса (а) и в координатах уравнения Дебая-Стокса-Эйнштейна (б).

Во всех изученных системах ширины спектральных линий линейно увеличиваются с увеличением концентрации раствора радикала. Концентрационное уширение линий спектров ЭПР происходит по двум причинам: из-за диполь-дипольного взаимодействия радикалов и гейзенберговского спинового обмена. Согласно процедуре, предложенной в [24], вклад обоих взаимодействий может быть оценен путем анализа температурной зависимости концентрационного уширения линий:

$$B_c = \Delta B_{pp}(c + c_0) - \Delta B_{pp}(c_0) = \left[a \exp\left(-\frac{E_{tr}^a}{k_B T}\right) + b \exp\left(\frac{E_{tr}^a}{k_B T}\right) \right] c \quad (6)$$

Здесь ΔB_{pp} – ширина спектральной линии, E_{tr}^a – эффективная энергия активации трансляционной диффузии, c – разность концентраций анализируемых растворов, c_0 – концентрация менее концентрированного раствора, a , b – параметры, характеризующие вклад спинового обмена и диполь-дипольного взаимодействия в уширение линии соответственно. Примеры анализа температурных зависимостей концентрационного уширения спектров ЭПР спиновых зондов в нескольких растворителях приведены на рисунке 20. Полученные величины E_{tr}^a приведены в таблице 6.

Выделение вклада спинового обмена B_{ex} в концентрационное уширение спектральных линий, позволяет рассчитать значение константы скорости обмена:

$$k_e = \frac{3^{1/2} |\gamma_e| B_{ex}}{2(1-p)c} \quad (7)$$

где γ_e – гиромагнитное отношение, величина p определяется количеством компонент сверхтонкой структуры (для ^{14}N нитроксильного радикала $p = 1/3$). В случае сильного спинового обмена константа скорости обмена связана с коэффициентом трансляционной диффузии соотношением:

$$k_e = 16 f \pi r D_{tr} \quad (8)$$

где f – стерический фактор, r – радиус парамагнитной частицы. Мы оценили D_{tr} , используя данные об эффективном молекулярном размере ($r = 3.7 \text{ \AA}$) и стерическом факторе ($f=0.8$) для молекулы TEMPO, опубликованные в [25]. Полученные таким образом коэффициенты трансляционной диффузии приведены на рисунке 20 на верхней координатной оси. Видно, что равенство вкладов диполь-дипольного взаимодействия радикалов и спинового обмена в концентрационное уширение спектральных линий наблюдается при значениях D_{tr} , лежащих в интервале $(1-2) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Было показано, что зависимость коэффициента трансляционной диффузии от параметра Стокса для ионных жидкостей и глицерина не является линейной функцией; при понижении температуры наблюдается существенное замедление подвижности радикалов (рис. 21). Данное явление, по-видимому, отражает изменение механизма диффузии при изменении температуры, что может быть обусловлено структурообразованием растворителя.

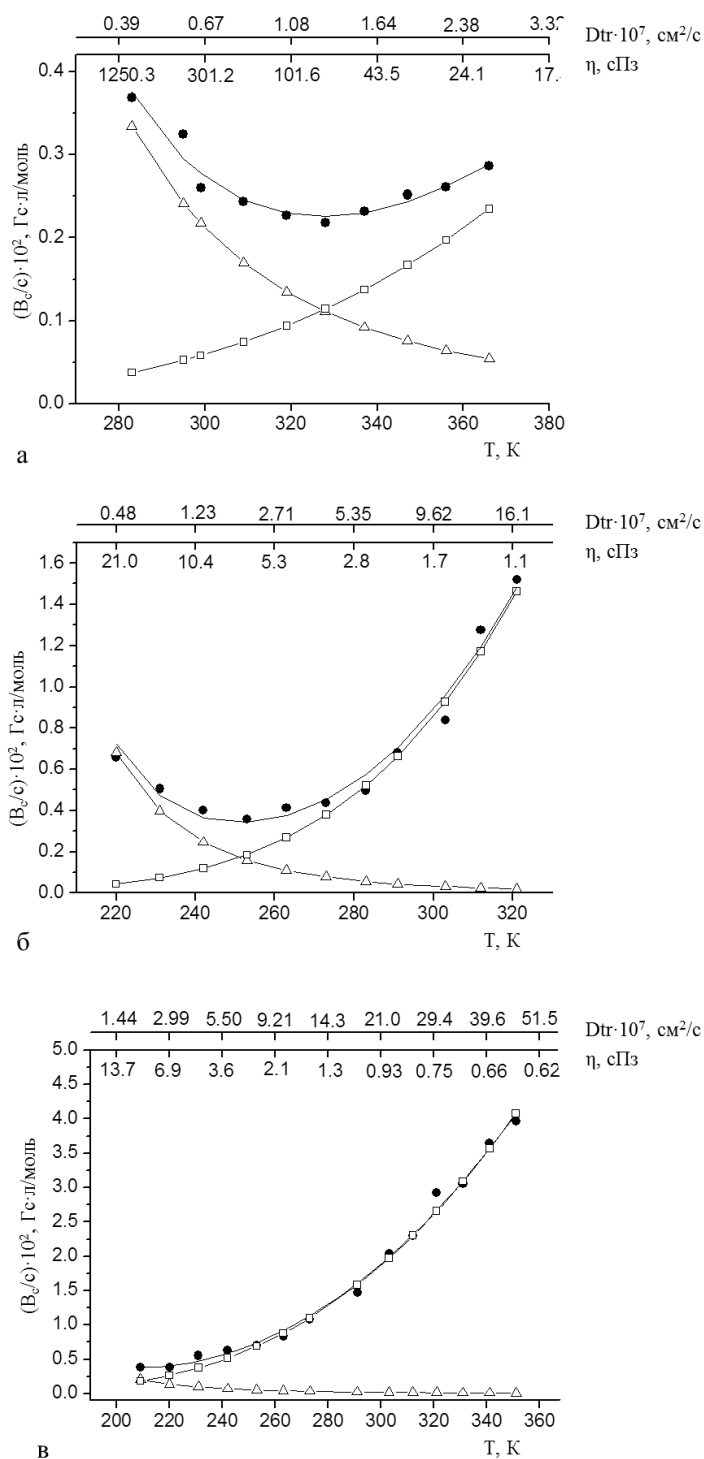


Рисунок 20. Анализ температурных зависимостей концентрационного уширения спектров ЭПР TEMPOL в [omim⁺][BF₄⁻] (а), кумоле (б) и 1-пропанол (в) согласно формуле (4). Вклады в уширение спектральных линий диполь-дипольного взаимодействия радикалов и спинового обмена показаны треугольниками и квадратами соответственно. На верхних осях приведены коэффициенты трансляционной диффузии и вязкости образцов.

Таблица 6.

Характеристики вращательной и трансляционной подвижности радикалов TEMPOL в ионных жидкостях и молекулярных растворителях.

	$E_{\text{solv}}^{\text{a}}$ кДж/моль	$E_{\text{rot}}^{\text{a}}$ кДж/моль	$D_{\text{rot}}^0 \text{ c}^{-1}$	E_{tr}^{a} , кДж/моль		D_{tr}^0 см ² /с
				изменение ширины огibaющей линии	компьютерное моделирование формы линии	
[emim ⁺][BF ₄ ⁻]	24	26.8 ± 0.6 (280–360K)	6.3x10 ¹³	8.4 ± 1.1 (295-380K)	13.7 ± 0.7 (280-370K)	6.0x10 ⁻⁶
[bmim ⁺][BF ₄ ⁻]	36	37.5 ± 0.8 (260–350K)	2.2x10 ¹⁵	15.8 ± 1.1 (295-380K)	17.8 ± 1.5 (290-380K)	7.3x10 ⁻⁵
[omim ⁺][BF ₄ ⁻]	39	36.1 ± 0.4 (280–400K)	5.6x10 ¹⁴	19.0 ± 1.2 (295-380K)	21.7 ± 0.7 (283-366K)	1.3x10 ⁻⁴
[omim ⁺][PF ₆ ⁻]	47	47.6 ± 1.3 (280–370K)	3.8x10 ¹⁶	15.3 ± 1.0 (295-380K)	17.3 ± 1.6 (300-366K)	4.7x10 ⁻⁵
[omim ⁺][Cl ⁻]	-	38.7 ± 1.4 (290–360K)	1.9x10 ¹⁴	~ 20 (330-366K)	~ 14 (319-366K)	1.3x10 ⁻⁴
глицерин*	-	49.4 ± 0.8 (295–345K)	4.0x10 ¹⁶	24.1 ± 1.0 (320-380K)		8.6x10 ⁻⁴
		18.4 ± 0.9		13.4 ± 0.6		4.5x10 ⁻⁴
кумол	-	(200–290K)	1.2x10 ¹³	(210–360K)		
		18.0 ± 0.6		20.5 ± 1.4		3.6x10 ⁻³
1-пропанол	-	(200–290K)	2.4x10 ¹²	(220–320K)		

* TEMPOL-*d*₁₇

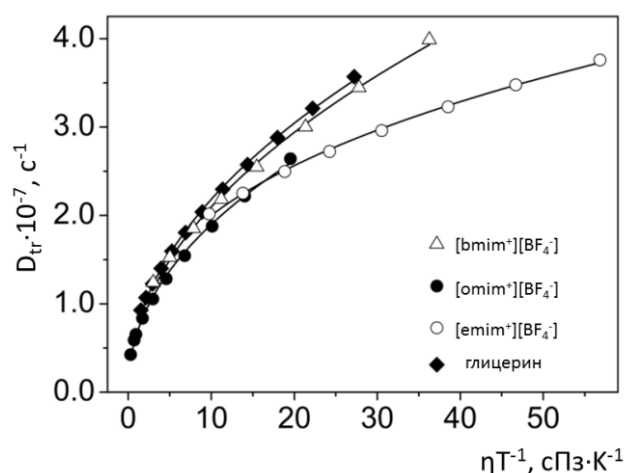


Рисунок 21. Зависимости величин D_{tr} от параметра Стокса T/η для ионных жидкостей и глицерина.

Из данных, приведенных в таблице 6, видно, что для всех исследованных ионных жидкостей и глицерина энергия активации вращательной диффузии парамагнитных молекул значительно превосходит энергию активации трансляционной диффузии. В работах [26-28] было высказана гипотеза о том, что радикалы, оказавшиеся рядом в клетке вязкого растворителя, могут многократно обмениваться спиновыми состояниями. Очевидно, что в таком случае энергия активации трансляции, определяемая из анализа спектров ЭПР, будет значительно занижена, а коэффициенты трансляционной диффузии значительно завышены. Для того чтобы оценить возможный вклад повторных столкновений радикалов в форму спектров ЭПР, был выполнен эксперимент по независимому определению D_{tr} радикала ТЕМРОЛ в ионной жидкости $[bmim^+][BF_4^-]$ при температуре 298К методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Значения коэффициентов трансляционной диффузии, определенные электрохимическими методами, составили $(8 \pm 3) \cdot 10^{-12}$ м²/с и $(9 \pm 3) \cdot 10^{-12}$ м²/с соответственно. Значение D_{tr} , определенное с помощью спектроскопии ЭПР, составляет $(11 \pm 4) \cdot 10^{-12}$ м²/с. Полученные величины совпадают в пределах погрешности определения, таким образом, в данной системе вклад повторных столкновений в спиновый обмен невелик. Вопрос о причинах различия эффективных энергий активации вращения и трансляции радикалов в среде ионных жидкостей и глицерина в этом случае остается открытым. Значительно менее выраженная температурная зависимость коэффициента

трансляционной диффузии по сравнению с коэффициентом вращательной диффузии ранее была обнаружена в стеклюющихся полимерах и низкомолекулярных растворителях близи температуры стеклования [29,30]. Эксперименты выполнялись с использованием оптических методов, следовательно, повторные столкновения молекул в клетке матрицы не могли быть причиной обнаруженной разницы. Данное явление получило название трансляционно-вращательного парадокса. В настоящее время оно объясняется наличием значительного распределения молекул по подвижности, связанное с их возможной локализацией в различных областях структурированного на молекулярном уровне растворителя. Возможно, такое распределение приводит к существованию трансляционно-вращательного парадокса в ионных жидкостях и глицерине.

В целом, результаты, представленные в данной главе, свидетельствуют о высокой перспективности спектроскопии ЭПР для определения вращательной и трансляционной подвижности молекул в среде вязких жидкостей. Наблюдаемые трансляционно-вращательный парадокс и значительное отклонение температурной зависимости коэффициента трансляционной диффузии от закона Стокса-Энштейна являются экспериментальными свидетельствами структурообразования ионных жидкостей.

7. Молекулярная организация системы «оксид графита – полярная жидкость»

Данная глава посвящена изучению молекулярной организации систем «оксид графита – полярная жидкость» методом спинового зонда. Оксид графита представляет собой слоистый материал нестехиометрического состава, получаемый путем окисления графита в кислой среде. В настоящее время широко используют две методики окисления графита - методику Хаммерса [31] и методику Броуди [32]. Материалы, получаемые по данным методикам, называют Н-GO и В-GO, соответственно. Известно, что оксид графита легко набухает в полярных растворителях, при этом сорбция жидкости в межплоскостное пространство сопровождается увеличением межплоскостных расстояний от 5-7Å в сухом материале до 30-50Å в набухом состоянии [33,34]. Недавно было обнаружено, что в системах «В-GO – полярная жидкость» наблюдаются фазовые переходы типа инконгруэнтного плавления, при которых сорбция (десорбция) жидкости

сопровождается синхронным изменением межплоскостных расстояний [35,36]. В указанных работах фазовые переходы фиксировались методами DSC и XRD. Особый интерес вызывает вопрос о состоянии полярной жидкости, интеркалированной в межслоевое пространство оксида графита. Методом DSC было показано, что сорбированная жидкость не демонстрирует фазовых переходов, и, следовательно, не образует макроскопической фазы [37,38]. Данные о подвижности молекул полярной жидкости в межслоевом пространстве очень неполны и в значительной степени противоречивы. В целом в настоящее время большинство исследователей полагают, что полярный растворитель в межслоевом пространстве оксида графита формирует мало подвижную упорядоченную структуру [39-42]. В настоящей работе системы «оксид графита – полярная жидкость» впервые исследовались на молекулярном уровне методом спинового зонда.

На рисунке 22 показаны спектры ЭПР радикала TEMPO в системе В-ГО – CH_3CN , зарегистрированные при температурах 100K и 298K, и результат их компьютерного моделирования. Спектры, зарегистрированные при температурах выше температуры замерзания жидкости, представляют собой сумму трех сигналов – узкого триплета, соответствующего высокоподвижным радикалам, находящимся в жидкости, широкого триплета, соответствующего малоподвижным радикалам, адсорбированным на внутренней поверхности оксида графита, и неструктурированного синглета, являющегося собственным сигналом углеродного материала. В результате моделирования были определены коэффициенты вращательной диффузии спиновых зондов на поверхности оксида графита. Спектры ЭПР, зарегистрированные при температурах ниже температуры замерзания жидкости, представляют собой сумму собственного сигнала оксида графита и сигнала адсорбированных радикалов. В результате моделирования таких спектров были определены магнитные параметры радикалов на поверхности оксида графита.

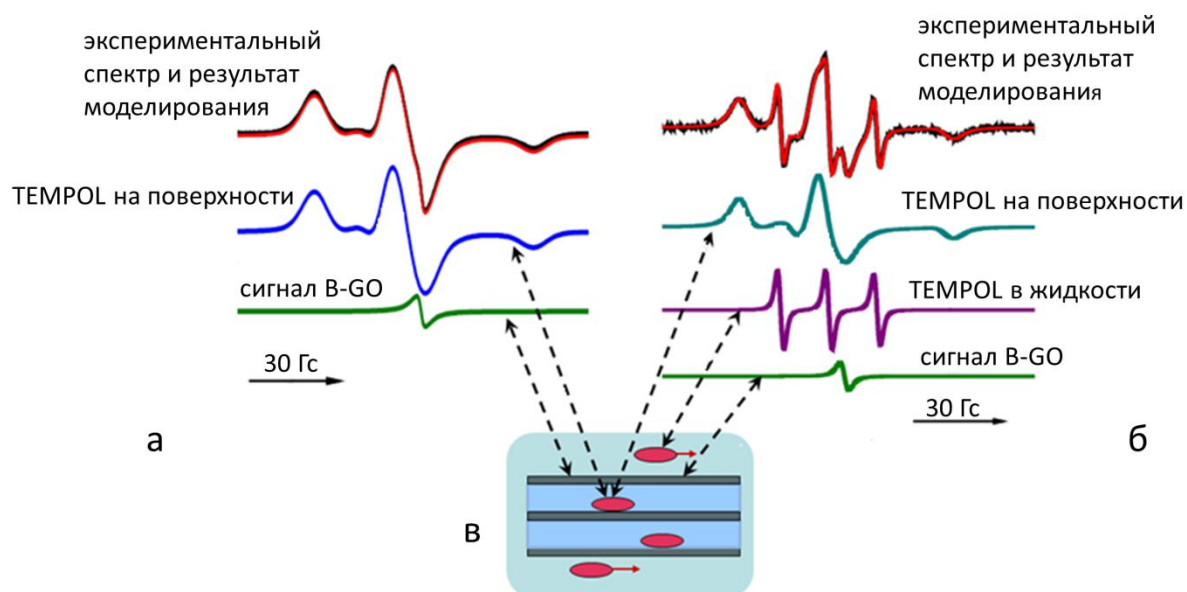


Рисунок 25. Спектры ЭПР радикала TEMPO в системе B-GO - CH₃CN, зарегистрированные при T=100K (а) и T=298K (б), и результат их компьютерного моделирования. Схематическое изображение образца (в).

На рисунке 23 показаны температурные зависимости расстояния между высокополевыми и низкополевыми компонентами спектров ЭПР радикалов TEMPO, адсорбированных на поверхности оксида графита (ΔB), и коэффициентов вращательной диффузии парамагнитных молекул (D), определенных путем моделирования спектров ЭПР, для систем B-GO – CH₃CN и H-GO – CH₃CN. Известно, что расстояние между крайними компонентами спектров нитроксильных радикалов коррелирует с вращательной подвижностью парамагнитных молекул. В случае H-GO значения ΔB уменьшаются, а значения D - монотонно возрастают с ростом температуры. Это свидетельствует об увеличении вращательной подвижности сорбированных радикалов. В случае B-GO зависимости ΔB и D от температуры немонотонны, в температурном интервале (267-300)K наблюдается резкое уменьшение подвижности радикалов при повышении температуры. В дальнейшем нормальный ход температурной зависимости подвижности парамагнитных молекул восстанавливается. Аналогичные немонотонные температурные зависимости ΔB и D были обнаружены для радикалов TEMPO в системе B-GO – CH₃OH. Описанный эффект можно наблюдать как при нагревании, так и при охлаждении образцов. Скачки на температурной зависимости подвижности спиновых зондов происходят в том же температурном интервале, в котором методами DSC и температурно-программируемого XRD были обнаружены фазовые переходы типа

инконгруэнтного плавления. Из рисунка 23 видно, что фазовый переход в системе В-GO – CH_3CN происходит не при фиксированной температуре, а в широком температурном интервале. Возможно, это связано с неоднородным составом оксида графита и широким распределением материала по размерам частиц.

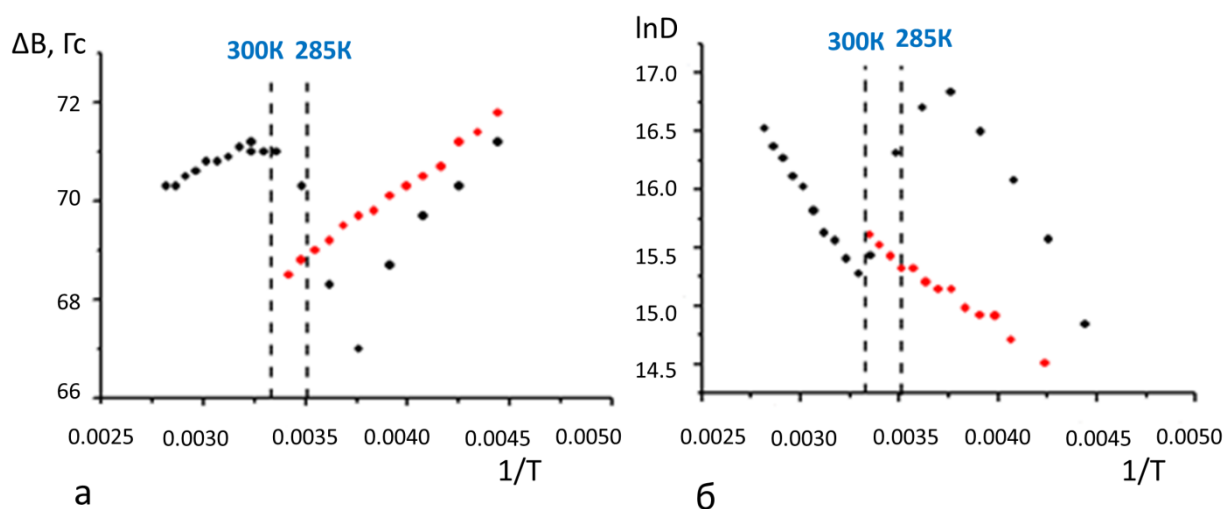


Рисунок 23. Температурные зависимости расстояния между высокополевыми и низкополевыми компонентами спектров ЭПР (а) и коэффициентов вращательной диффузии (б) радикалов TEMPO в системах В-GO – CH_3CN (черные точки) и Н-GO – CH_3CN (красные точки). Пунктирными линиями обозначен температурный интервал, в котором методами DSC и XRD были зафиксированы фазовые переходы.

Было обнаружено, что в системах Н-GO – CH_3CN и В-GO – CH_3CN при температурах ниже температуры замерзания ацетонитрила и в системе Н-GO – H_2O при температурах ниже температуры замерзания воды существует подвижная среда, в которой молекулы спинового зонда TEMPO вращаются так же быстро, как и в свободных ацетонитриле и воде соответственно (рис. 24(а,б,г,д)). Подвижная среда была обнаружена также в образце В-GO – CH_3CN , в котором количество ацетонитрила составляло менее 70% от сорбционной емкости материала (рис. 24(в)). Отсутствие фазы ацетонитрила в данном образце было установлено с помощью DSC.

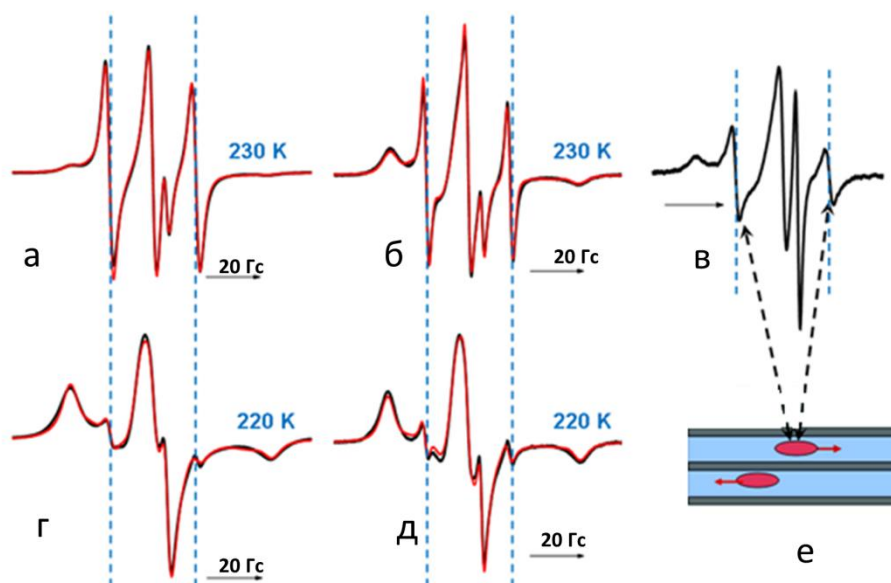


Рисунок 24. Спектры ЭПР радикала TEMPO в системах H-GO – CH₃CN (а, г) и B-GO – CH₃CN (б, д), зарегистрированные при температурах выше (230K) и ниже (220K) температуры плавления ацетонитрила ($T_{пл}=229K$). Спектр ЭПР радикала TEMPO в системе и B-GO – CH₃CN, зарегистрированный при комнатной температуре после удаления из системы свободного ацетонитрила (в). Пунктирными линиями показаны компоненты, соответствующие быстро вращающимся парамагнитным молекулам. Схематическое изображение образца (е).

Для того чтобы дискриминировать гипотезы о существовании подвижной жидкоподобной среды в межслоевых промежутках оксида графита или в дефектных областях материала, был выполнен эксперимент по насыщению образца B-GO, содержащего адсорбированный на внутренней поверхности спиновый зонд TEMPO, полярными жидкостями (CH₃OH, H₂O, CH₃CN) через газовую фазу. Было установлено, что подвижные парамагнитные молекулы наблюдаются в спектрах ЭПР при давлениях, начинающихся с ~ 50% от давления насыщенного пара при соответствующей температуре. В случае ацетонитрила подвижная фракция наблюдалась уже при 24% давления насыщенного пара ($T=333K$). Такие условия эксперимента делают невозможным конденсацию жидкости в порах с характерным размером более 2 нм, то есть предотвращают образование фазы свободной жидкости в дефектных областях оксида графита, размеры которых превосходят межслоевые расстояния. В случае толуола (данная неполярная жидкость не интеркалирует в межплоскостное пространство оксида графита) подвижные радикалы в спектре ЭПР обнаружены не были. Описанный

эксперимент показал, что молекулы полярных жидкостей в межплоскостном пространстве оксида графита находятся в подвижном состоянии, то есть образуют жидкоподобную среду. Результаты, полученные в настоящей работе, по-видимому, могут объяснить экспериментальные данные статьи [43], авторы которой наблюдали быстрое проникновение воды через мембрану из оксида графита.

На рисунке 25 показаны ориентационные функции распределения радикалов TEMPO в нескольких сухих (не содержащих жидкости) мембранах из оксида графита. Видно, что функции распределения TEMPO в мембранах I и II практически одинаковы, в то время как в мембране III имеется некоторое количество неупорядоченных парамагнитных молекул. По-видимому, эти радикалы расположены в дефектных областях мембраны.

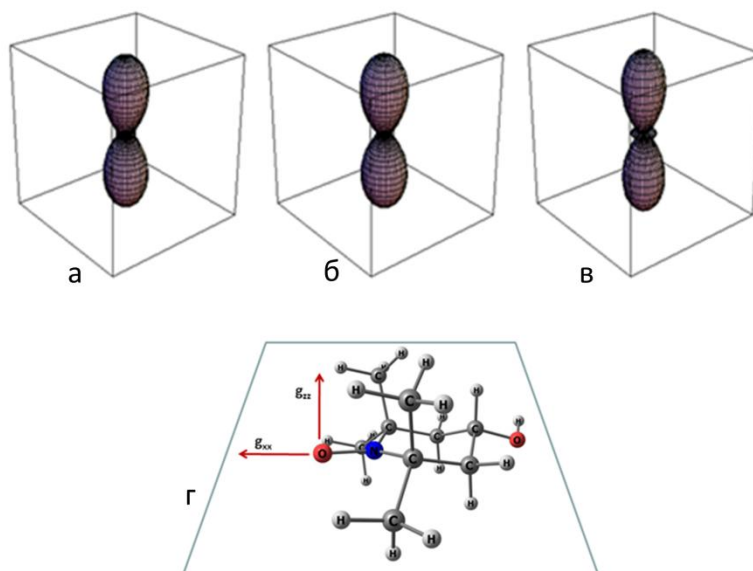


Рисунок 25. Ориентационные функции распределения радикалов TEMPO в мембранах из Н-GO при $T=100\text{K}$ (а, б, в). Ориентация радикалов TEMPO относительно плоскости графитового слоя (г).

В целом результаты, представленные в данной главе, дают более глубокое понимание физической природы фазовых превращений, происходящих в системах «оксид графита типа В-GO – полярная жидкость», однозначно свидетельствуют об образовании в межслоевом пространстве оксида графита жидкоподобной среды полярной жидкости, характеризующейся высокой подвижностью, и демонстрируют возможности метода спинового зонда для характеристики качества мембран из оксида графита.

Основные результаты и выводы

- 1.** Разработан метод определения ориентационной функции распределения парамагнитных молекул в частично-упорядоченных средах, основанный на численном анализе угловой зависимости спектров ЭПР. Создано программное обеспечение, позволяющее осуществлять совместное компьютерное моделирование серии спектров, зарегистрированных при различных положениях макроскопически анизотропного образца в магнитном поле спектрометра. Показано, что предложенный подход позволяет устанавливать ориентационные параметры порядка до 6-18 рангов и характеристики вращательной подвижности парамагнитных молекул в ориентационно-упорядоченных системах. Метод был применен для изучения структуры и динамики широкого круга объектов – жидких кристаллов, упорядоченных полимеров, низкотемпературных стекол, мембран из оксида графита.
- 2.** Произведена дискриминация нитроксильных спиновых зондов по их чувствительности к ориентационной упорядоченности жидкокристаллических веществ и упорядоченных полимеров. Наиболее чувствительными к ориентации жидких кристаллов являются жесткие компактные радикалы, включающие ароматические фрагменты, и крупные парамагнитные молекулы, обладающие вытянутой геометрией. Чувствительность спиновых зондов к ориентации полимерных материалов обусловлена в основном длиной предельных заместителей парамагнитных молекул.
- 3.** Показано, что разработанный метод дает возможность количественно характеризовать локальную и макроскопическую упорядоченность жидкокристаллических веществ. Установлено, что химически идентичные парамагнитные молекулы могут иметь несколько различных ориентаций в жидкокристаллической матрице.
- 4.** Показано, что численный анализ температурной зависимости концентрационного уширения линий спектров ЭПР позволяет устанавливать коэффициенты трансляционной диффузии парамагнитных молекул в вязких средах.

5. Установлено значительное различие эффективных энергий активации трансляции и вращения и отклонение от закона Стокса-Эйнштейна в области низких температур для спинового зонда в ионных жидкостях и глицерине, свидетельствующее о структурообразовании среды.
6. С помощью метода спинового зонда экспериментально доказано, что полярная жидкость, интеркалированная в межслоевое пространство оксида графита, представляет собой жидкоподобную среду, характеризующуюся высокой подвижностью.

Цитируемые работы

-
1. Воробьев А.Х., Гурман В.С. Изучение методом ЭПР фотоселекции пероксидных радикалов // Журнал физической химии. – 1995 – Т.69 – С.1867-1871.
 2. Kirov N., Fontana M. P., Cavatorta F. Spectroscopic and Thermodynamic Investigation of the Polymorphysm of the Solid State of Liquid Crystals // J. Mol. Struct. -1980 – V.59 – P.147–160.
 3. Buka A., de Jeu W. H. Diamagnetism and Orientation Order of Nematic Liquid Crystals // J. Phys. (Paris). - 1982 – V.43 – P.361–367.
 4. Wu Sh.-T. Infrared Markers for Determining the Order Parameters of Uniaxial Liquid Crystals // Appl. Opt. -1987 –V.26 – P.3434–3440.
 5. Cui M., Kelly J. R. Temperature Dependence of Visco-Elastic Properties of 5CB // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1999 – V.331 – P.49–57.
 6. Magnuson M. L., Fung B. M. On the Temperature Dependence of the Order Parameter of Liquid Crystals over a Wide Nematic Range // Liq. Cryst. – 1995 – V.19 – P.823–832.
 7. Luckhurst G. R., Yeates, R. N. Orientation Order of a Spin Probe Dissolved in Nematic Liquid Crystal // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1976 – V.72 – P.996–1009.
 8. Miyano K. Raman Depolarization Ratios and Order Parameters of a Nematic Liquid Crystal // J. Chem. Phys. – 1978 – V.69 – P.4807–4813.

-
9. Ratchkevitch V. S., Yakovenko S. Y., Pelzl J. Orientation Characteristics of Liquid Crystals (5cb) by Means of Optical Stud. // *Liq. Cryst.* – 1993 – V.15 – P.591–604.
 10. Horn R. G. Refractive Indices and Order Parameters of Two Liquid Crystals // *J. Phys.* -1978 – V.39 – P.105–109.
 11. Southern C. D., Gleeson H. F. Using the Full Raman Depolarization in the Determination of the Order Parameters in Liquid Crystal Systems // *Eur. Phys. J. E.* – 2007 – V.24 – P.119–127.
 12. Freed J. H. Theory of slow tumbling ESR spectra for nitroxides, in *Spin Labelling: Theory and application* (Ed. Berliner L.J.) - Academic Press - New York – 1976 - PP.53-132.
 13. Schneider D. J., Freed J. H. Calculating slow-motional magnetic resonance spectra: a user's guide, in *Biological Magnetic Resonance* (Eds. Berliner L.J., Reuben J.) – Plenum - New York – 1989 – PP.1-76.
 14. Budil D. E., Lee S., Saxena S., Freed J. H., Nonlinear-least-squares analysis of slow-motional EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg-Maquardt algorithm // *J. Magn. Reson. Series A.* -1996 – V.120 – P.155-189.
 15. Polimeno A., Freed J. H. Slow motional ESR in complex fluids: The slowly relaxing local structure model of solvent cage effects // *J. Phys. Chem.* -1995 – V.99 – P.10995-11006.
 16. Iwata K., Okajima H., Saha S., Hamaguchi H. Local structure formation in alkyl-imidazolium-based ionic liquids as revealed by linear and nonlinear Raman spectroscopy // *Acc. Chem. Res.* – 2007 – V.40 – P.1174-1181.
 17. Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* -2007 – V.111 – P.4641-4644.
 18. Hamaguchi H.-O., Ozawa R. Structure of ionic liquids and ionic liquid compounds: are ionic liquids genuine liquids in the conventional sense? In *Advances in Chemical Physics* (Ed. Rice S. A.) - 2005 - V131 – P.85-104.
 19. Xiao D., Hines Jr. L. G., Bartsch R. A., Quitevis E. L. Intermolecular Vibrational Motions of Solute Molecules Confined in Nonpolar Domains of Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009 – V.113 - P.4544-4548.
 20. Hu Zh., Margulis C. J. Heterogeneity in a room-temperature ionic liquid:

Persistent local environments and the red-edge effect // Proc. Natl. Acad. U.S.A. – 2006 – V.103 – P. 831-836.

21. Evans R. G., Wain A. J., Hardacre C., Compton R. G. An electrochemical and ESR spectroscopic study on the molecular dynamics of TEMPO in room temperature ionic liquid solvents // ChemPhysChem - 2005 – V.6 – P.1035-1039.

22. Matsumiya M., Terazono M., Tokuraku K. Temperature dependence of kinetics and diffusion coefficients for ferrocene/ferricenium in ammonium-imide ionic liquids // Electrochim. Acta. – 2006 – V.51 – P.1178-1183.

23. Stosser R., Herrmann W., Zehl A., Laschewsky A., Strehmel V. Microviscosity and micropolarity effects of imidazolium based ionic liquids investigated by spin probes their diffusion and spin exchange // Z. Phys. Chem. – 2006 – V.220 – P.1309-1342.

24. Nayeem A., Rananavare S. B., Sastry V. S. S., Freed F. H. Heisenberg spin exchange and molecular diffusion in ionic liquids // J. Chem. Phys. – 1989 – V.91 – P.6887-6905.

25. Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. *Спиновый обмен* – Наука, сибирское отделение – Новосибирск - 1977.

26. Kurban M. R., Peric M., Bales B. L. Nitroxide spin exchange due to re-encounter collisions in a series of n-alkanes // J. Chem. Phys. – 2008 – V.129 - 064501.

27. Kurban M. R. Experimental correlation of nitroxide recollision spin exchange with free volume and compressibility in alkane and aromatic compounds // J. Chem. Phys. -2009 – V.130 - 104502.

28. Kurban M. R. A study of the relation between translational and rotational diffusion measurement of molecular recollision // J. Chem. Phys. – 2011 – V.134 - 034503.

29. Stillinger F. H., Hodgdon J. A. Translation-rotation paradox in fragile glass-forming liquids // Phys. Rev. -1994 – V.50 – P.2064-2068.

30. Hall D. B., Dhinojwala A., Torkelson J. M. Translation-rotation paradox for diffusion in glass-forming polymers: the role of the temperature dependence of the relaxation time distribution // Phys. Rev. Lett. – 1997 – V.79 – P.103-106.

31. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // Journal of the American Chemical Society. – 1958 – V.80 – P.1339-1339.

-
32. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* – 1859 – V.149 – P.249-259.
33. You S., Sundqvist B., Talyzin A. V. Enormous Lattice Expansion of Hummers Graphite Oxide in Alcohols at Low Temperatures // *ACS Nano* -2013 – V.7 – P.1395—1399.
34. Talyzin A. V., Solozhenko V. L., Kurakevych O., Szabo T., Dekany I.; Kurnosov A.; Dmitriev V. Colossal Pressure-Induced Lattice Expansion of Graphite Oxide in the Presence of Water // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008 –V.47 – P.8268—8271.
- 35 You S. J., Luzan S. M., Yu J. C., Sundqvist B., Talyzin A. V. Phase Transitions in Graphite Oxide Solvates at Temperatures Near Ambient // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2012 –V.3 – P.812-817.
36. Talyzin A. V., Klechikov A., Korobov M., Rebrikova A. T., Avramenko N. V., Gholami M. F., Severin N., Rabe J. P. Delamination of Graphite Oxide in a Liquid upon Cooling // *Nanoscale* – 2015 –V.7 – P.12625-12630.
37. Korobov M. V., Talyzin A. V., Rebrikova A. T., Shilayeva E. A., Avramenko N. V., Gagarin A. N., Ferapontov N. B. Sorption of Polar Organic Solvents and Water by Graphite Oxide: Thermodynamic Approach // *Carbon* -2016 – V.102 – P.297-303.
38. Cervený S., Barroso-Bujans F., Alegri'a A., Colmenero J. Dynamics of Water Intercalated in Graphite Oxide // *J. Phys. Chem. C.* -2010 –V.114 – P.2604-2612.
39. Wei N., Peng X., Xu Z. Breakdown of Fast Water Transport in Graphene Oxides // *Physical Review E.* -2014 – V.89 - 012113.
- 40 Willcox J., Kim H. J. Molecular Dynamics Study of Water Flow Across Multiple Layers of Pristine, Oxidized and Mixed Regions of Graphene Oxides // *ACS Nano* – 2017 – V.11 – P.2187-2193.
41. Willcox J., Kim H. J. Molecular Dynamics Study of Water Flow Across Multiple Layers of Pristine, Oxidized and Mixed Regions of Graphene Oxide: Effect of Graphene Oxide Layer-to-Layer Distance // *J. Phys. Chem. C.* -2017 – V.121 – P.23659-23668.

42. Boukhvalov D.W., Katsnelson M. I., Son Y.-W. Origin of Anomalous Water Permeation through Graphene Oxide Membrane // Nano Lett. -2013 - V.13 – P.3930—3935.
43. Nair R. R., Wu H. A., Jayaram P. N., Grigorieva I. V., Geim A. K. Unimpeded Permeation of Water through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes // Science. -2012 – V.335 – P.442-444.

Список публикаций автора

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности

1. Воробьёв А. Х., Чумакова Н. А. Определение ориентационной функции распределения анизотропных парамагнитных частиц из угловой зависимости спектров ЭПР // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2004 - Т.12 – С.2595-2601. - Импакт-фактор журнала: 0.966.
2. Воробьёв А. Х., Чумакова Н. А. Определение ориентационного распределения молекул стабильных парамагнитных зондов в растянутых полимерах // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005 – Т.5 – С.1120-1126. - Импакт-фактор журнала: 0.966.
3. Воробьёв А. Х., Чумакова Н. А. Определение ориентационного распределения молекул стабильного парамагнитного зонда в среде ориентированного 4-п-амил-4'-цианобифенила // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005 – Т.1 – С.190-195. - Импакт-фактор журнала: 0.966.
4. Vorobiev A. Kh, Chumakova N. A. Determination of orientation distribution function of anisotropic paramagnetic species by analysis of ESR spectra angular dependence // J. Magn. Reson. – 2005 - V.175 – P.146-157. - Импакт-фактор журнала: 2.731.
5. Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh, Ikuma N., Uchida Y., Tamura R. Magnetic characteristics and orientation of a new nitroxide radical in an ordered matrix // Mendeleev Communications. – 2008 – V.18 – P.21-23. - Импакт-фактор журнала: 2.098.
6. Chumakova N. A., Yankova T. S., Vorobiev A. Kh. ESR study of orientation distribution function of HO2 radicals ordered by light irradiation // Appl. Magn. Reson. – 2008 - V.33 – P.117-126. - Импакт-фактор журнала: 0.835.

-
7. Пергушов В. И., Чумакова Н.А., Мельников М. Я., Грапп Г. Кокорин А. И. Структурно-динамическая неоднородность ионной жидкости // Доклады Академии Наук. – 2009 – V.425 – P.501-504. - Импакт-фактор журнала: 1.035.
 8. Chumakova N. A., Pergushov V. I., Vorobiev A. Kh, Kokorin A. I. Rotational and translational mobility of nitroxide spin probes in ionic liquids and molecular solvents // Appl. Magn. Reson. – 2010 – V.39 – P.409-421. - Импакт-фактор журнала: 0.835.
 9. Янкова Т. С., Чумакова Н. А., Воробьев А. Х. Фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность анион-радикалов дихлорида // Журнал физической химии. – 2011 - V.85 P.777-783. - Импакт-фактор журнала: 0.935.
 10. Yankova T. S., Pomogailo D. A., Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh. The novel stable nitroxide radicals as perspective spin probes for study of orientation order of liquid crystals and polymers // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2011 – V.540 – P.196-204. - Импакт-фактор журнала: 0.633.
 11. Yankova T. S., Chumakova N. A., Pomogailo D. A., Vorobiev A. Kh. Spin probe orientation distribution functions in aligned nematic liquid crystal // Magnetic Resonance in Solids. – 2011 – V.13 – P.10-13. - Импакт-фактор журнала: 0.191.
 12. Mladenova B. Y., Chumakova N. A., Pergushov V. I., Kokorin A. I., Grampp G., Kattinig D. R. Rotational and translational diffusion of spin probes in room-temperature ionic liquids // J. Phys. Chem. B. – 2012 – V.116 – P.12295-12305. - Импакт-фактор журнала: 3.146.
 13. Vorobiev A. Kh., Yankova T. S., Chumakova N. A. Orientation distribution function and order parameters of oriented spin probe as determined by EPR spectroscopy // Chemical Physics. – 2012 – V.409 – P.61-73. - Импакт-фактор журнала: 1.707.
 14. Чумакова Н. А., Никитина В. А., Пергушов В. И. Коэффициент трансляционной диффузии нитроксильного радикала в ионной жидкости, определенными методами ЭПР, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии // Журнал физической химии. – 2013 – Т.87 – С.121-125. - Импакт-фактор журнала: 0.935.
 15. Yankova T. S., Chumakova N. A., Pomogailo D. A., Vorobiev A. Kh. Orientational order of guest molecules in aligned liquid crystal as measured by EPR and UV-vis techniques // Liquid Crystals. - 2013 V.40 – P.1135-1145. - Импакт-фактор журнала: 2.636.

-
16. Chumakova N. A., Yankova T. S., Fairfull-Smith K. E., Bottle S. E., Vorobiev A. Kh. Molecular Orientational Order of Nitroxide Radicals in Liquid Crystalline Media // J. Phys. Chem. B. – 2014 – V.118 – P.5589-5599. - Импакт-фактор журнала: 3.146.
17. Chumakova N. A., Pergushov V. I. Satellite lines in the EPR spectra of nitroxide radicals: experimental data and DFT calculations // Mendelev Communications. - 2014 – V.24 – P.301-303. - Импакт-фактор журнала: 2.098.
18. Pomogailo D. A., Chumakova N. A., Pestov S. M., Vorobiev A. Kh. Dual localization of paramagnetic probe molecules in smectic liquid crystals // Appl. Magn. Reson. - 2015 – V.46 – P.1343-1357. - Импакт-фактор журнала: 0.835.
19. Chumakova N. A., Rebrikova A. T., Talyzin A. V., Paramonov N. A., Vorobiev A. Kh., Korobov M. V. Properties of Graphite Oxide Powders and Membranes as Revealed by Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. – 2018 – V.122 – P.22750-22759. - Импакт-фактор журнала: 4.484.
20. Vorobiev A.Kh., Bogdanov A.V., Yankova T.S., Chumakova N.A. Spin probe determination of molecular orientation distribution and rotational mobility in liquid crystals: Model-free approach // J. Phys. Chem. B. – 2019 – V.123 – P. 5875-5891. - Импакт-фактор журнала: 3.146.

Глава в коллективной монографии

21. Vorobiev A. Kh., Chumakova N. A., Simulation of Rigid-Limit and Slow-Motional EPR Spectra for Extraction of Quantative Dynamic and Orientational Information, In *Nitroxides Theory, Experiment and Applications*; Kokorin A. I., Ed.; INTECH: Rijeka, 2012, pp. 57—112.

Публикации в сборниках материалов и тезисов конференций

22. Chumakova N. A., Yankova T. S., Vorobiev A. Kh. Determination of orientation distribution function of paramagnetic species in partially ordered systems. 5th Asia-Pasific EPR/ESR Symposium – Novosibirsk, Russia – 2006 – P.48.
23. Chumakova N. A., Yankova T. S. Application of EPR spectroscopy for study of the photo-orientation of paramagnetic species. “Modern development of magnetic resonance” - Kazan, Russia – 2007 – P.151.

-
24. Chumakova N. A., Kokorin A. I., Pergushov V. I., Vorobieva G., Grampp G. Peculiarities of the Nitroxide Radical Dynamics in Omim⁺BF₄⁻ Ionic Liquid, V International Conference on Nitroxide Radicals “Spin-2008” - Ancona, Italy – 2008 - P.14.
25. Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh., Yankova T. S., Pomogailo D. A., Ikuma N., Uchida Y., Tamura R. Orientation distribution functions of nitroxide spin probes in aligned liquid crystals and stretched polymers, V International Conference on Nitroxide Radicals “Spin-2008” - Ancona, Italy – 2008 – P.24.
26. Chumakova N. A., Yankova T. S., Pomogailo D. A., Vorobiev A. Kh. Orientation distribution functions of nitroxide spin probes in aligned liquid crystals, 23th International Liquid Crystal Conference – Krakow, Poland – 2010 – P.31.
27. Чумакова Н. А., Воробьев А. Х., Янкова Т. С., Помогайло Д. А. Ориентационные функции распределения нитроксильных спиновых зондов в ориентированных нематических и смектических жидких кристаллах., “Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии” - Московская область, Россия – 2011 – С.40.
28. Помогайло Д. А., Янкова Т. С., Чумакова Н. А., Воробьев А. Х. Ориентационные функции распределения азобензольных нитроксильных зондов, “Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии” - Московская область, Россия – 2011 – С.90.
29. Чумакова Н. А., Пергушов В. И., Mladenova B. Y., Grampp G., Kokorin A. И. Вращательная и трансляционная подвижность спиновых зондов в ионных жидкостях имидазолинового ряда по данным ЭПР, “Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии” - Московская область, Россия – 2011 – С.89.
30. Yankova T. S., Chumakova N. A., Pomogailo D. A., Vorobiev A. Kh. Spin probe orientation distribution functions in aligned nematic liquid crystal, “Actual problems of magnetic resonance and its application” - Kazan, Russia – 2011 – P.90-93.
31. Chumakova N. A., Pergushov V. I., Mladenova B. Y., Grampp G., Kokorin A. I. Rotational and translational mobility of spin probe TEMPOL in imidazolium-based ionic liquids determined by EPR, VI International Conference on Nitroxide Radicals “Spin-2011” - Marseilles, France – 2011 - P.86.

-
32. Chumakova N. A., Yankova T. S., Pomogailo D. A., Vorobiev A. Kh. Orientation distribution functions of nitroxide spin probes in aligned nematic and smectic liquid crystals., VI International Conference on Nitroxide Radicals “Spin2011” - Marseilles, France – 2011 - P.85.
33. Чумакова Н. А., Воробьев А. Х., Янкова Т. С. Определение ориентационной функции распределения с помощью спектроскопии ЭПР, Первая Всероссийская конференция по жидким кристаллам - Иваново, Россия – 2012 - С.13.
34. Vorobiev A. Kh., Pomogailo D. A., Chumakova N. A. Detailed structural characteristics of liquid crystals. Determination by nitroxide spin probe technique, VII International Conference on Nitroxide Radicals “Spin-2014” - Zelenogradsk, Russia – 2014 - P.24.
35. Chumakova N. A., Yankova T. S., Pomogailo D. A., Vorobiev A. Kh. Guest-host interaction: nitroxides in liquid crystalline matrixes, VII International Conference on Nitroxide Radicals “Spin-2014” - Zelenogradsk, Russia – 2014 - P.50
36. Чумакова Н. А., Воробьев А. Х., Пергушов В. И., Янкова Т. С., Помогайло Д. А. Особенности поведения примесных молекул в структурированных средах, IX Всероссийская конференция-школа “Высокорекреационные интермедиаты химических и биохимических реакций” - Московская область, Россия – 2014 - С.71.
37. Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh., Yankova T. S., Pomogailo D. A. Localization of guest molecules in LC media, 25th International Liquid Crystal Conference - Dublin, Ireland – 2014 - PSO-04.002.
38. Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh., Pomogailo D. A., Paramonov N. A., Kuzin S. V. Capability of Modern X-EPR Spectroscopy in Determining Characteristics of Rotation Mobility of Nitroxide Radicals, International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance 2016” - Kazan, Russia – 2016 - P.38.
39. Vorobiev A. Kh., Chumakova N. A. The development of Nitroxide Spin Probe Technique for Determination of Molecular Orientation Distribution Function, International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance 2016” - Kazan, Russia – 2016 - P.66.

-
40. Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh. Orientation distribution functions of spin probes in liquid crystal matrixes – high rank order parameters, 14th European Conference on Liquid Crystals - Moscow, Russia – 2017 - P.176.
41. Vorobiev A. Kh., Chumakova N. A. Molecular alignment and mobility in partially ordered media as determined by EPR of nitroxide spin probes, IX International Voevodsky Conference “Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes” - Novosibirsk, Russia – 2017 - P.42.
42. Chumakova N. A., Vorobiev A. Kh. Orientation distribution and rotational mobility of paramagnetic molecules – determination by X-EPR, VIII International Conference on Nitroxide Radicals “Spin-2017” - Padova, Italy – 2017 - P.49.
43. Чумакова Н. А., Воробьев А. Х. Возможности спектроскопии ЭПР X-диапазона в определении характеристик ориентационной упорядоченности, а также вращательной и трансляционной подвижности молекул, XXIX Симпозиум Современная химическая физика - Туапсе, Россия – 2017 - С.26.
44. Чумакова Н. А., Ребрикова А. Т., Воробьев А. Х., Коробов М. В. Свойства оксида графита и мембран на его основе по данным спектроскопии ЭПР, XXX Симпозиум Современная химическая физика - Туапсе, Россия – 2018 – С.38.
45. Chumakova N. A., Rebrikova A. T., Vorobiev A. Kh., Korobov M. V., Tkachev Ya. V. Mobility of polar liquids in the inter-plane space of graphite oxide probed by EPR and NMR, 14th International Conference “Advanced Carbon NanoStructures” - Saint-Petersburg, Russia – 2019 – P.251.