

УДК 543.422

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ДВУХМИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

*Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С.*

Обобщены полученные в последние годы экспериментальные данные по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР) свободных радикалов в двухмиллиметровом диапазоне длин волн. Показано, что регистрация спектров в этом диапазоне позволяет значительно увеличить информативность и абсолютную чувствительность метода ЭПР. Приведены результаты измерений магнитно-резонансных параметров нитроксильных радикалов и бирадикалов и перекисных радикалов, а также данные о молекулярной подвижности указанных радикалов в различных матрицах.

Библиография — 62 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1490
II. ЭПР в миллиметровом диапазоне: общие принципы и возможности регистрации	1491
III. Определение магнитно-резонансных параметров и структуры свободных радикалов и бирадикалов	1495
IV. Изучение молекулярных движений	1503
V. Заключение	1511

### I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается интенсивное развитие экспериментально-методических приемов, повышающих информативность метода ЭПР и открывающих совершенно новые области его применения. К ним относятся лазерная спектроскопия магнитного резонанса в субмиллиметровом и ближнем инфракрасном диапазонах, используемая для изучения свободных радикалов в газовой фазе [1—3]; спектроскопия электронного спинового эха [4, 5], используемая главным образом для изучения парамагнитных центров в твердых телах; различные комбинированные методы, использующие эффекты спиновой поляризации, в которых сигнал ЭПР регистрируется оптически или по изменению выхода химической реакции [6—10]; спектроскопия переноса насыщения [11]; ЭПР в неоднородных полях (ЭПР-томография) [12] и ряд других новых методов.

Большинство указанных методов, однако, применимо только для решения специфических задач и исследования специфических объектов. Мы рассмотрим развитие новой методики ЭПР универсального назначения, связанной с резким повышением частоты измерений. Для частиц со спиновым парамагнетизмом повышение частоты измерений однозначно связано с необходимостью повышения напряженности магнитного поля. Поэтому, в отличие от экспериментов в газовой фазе, где используются вращательно-зеэмановские или колебательно-зеэмановские переходы, в случае чисто спинового резонанса практически удалось продвинуться только в двухмиллиметровый диапазон длин волн. Однако уже в этом диапазоне работы по спектроскопии ЭПР свободных радикалов, бирадикалов и некоторых парамагнитных комплексов, выполненные в последние годы в Институте химической физики АН СССР, дали, на наш взгляд, весьма интересные и многообещающие результаты. Состояние данного направления рассматривается в настоящем обзоре.

## II. ЭПР В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ: ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ РЕГИСТРАЦИИ

Переход к сильным магнитным полям и соответствующее повышение частоты регистрации в принципе должны приводить к улучшению основных характеристик спектрометров магнитного резонанса: чувствительности и разрешающей способности. Так, в спектрометрах ЭПР чувствительность оказывается пропорциональной  $\omega^\alpha$ , где  $\alpha$  принимает значение от  $1/2$  до  $9/2$ , в зависимости от условий регистрации. Из условия магнитного резонанса  $\omega = \gamma H$  следует, что для центров различной природы, отличающихся величиной гиромагнитного отношения  $\gamma$ , значения резонансных полей при фиксированной частоте регистрации  $\omega$  отличаются тем больше, чем больше величина этой частоты.

Можно показать, исходя из самых общих физических соображений, что оптимальная, с точки зрения информативности, частота наблюдения магнитного резонанса соответствует по порядку величины  $kT/h$  и находится в области  $10^{12}$ — $10^{13}$  Гц при обычных температурах, т. е. «физически оптимален» субмиллиметровый диапазон длин волн.

Практика исследований в области ЯМР показывает, что переход к регистрации магнитного резонанса в высоких полях с соответствующим повышением резонансной частоты позволяет реализовать заложенные в этом приеме возможности улучшения чувствительности и спектрального разрешения. Если двадцать лет назад обычно использовался диапазон частот 10—40 МГц, то в настоящее время ЯМР регистрируют в диапазоне 300—400 МГц. В области ЭПР, напротив, в течение трех десятилетий доминирует спектроскопия трехсантиметрового или X-диапазона. Это объясняется тем, что экспериментальная база ЭПР-спектроскопии, с самого начала по ряду причин эффективно развитая в 3 см-диапазоне, оказалась очень удачной и удовлетворила на многие годы требования экспериментаторов к чувствительности и разрешению, а также позволила легко комбинировать ЭПР с различными источниками генерации парамагнитных центров и другими методами исследования. Другая причина, вероятно, в том, что, в отличие от ЯМР, в спектроскопии ЭПР выгодность перехода к высоким частотам не столь очевидна. Действительно, основа увеличения спектрального разрешения с ростом напряженности магнитного поля в ЯМР — большое разнообразие и специфичность величин химического сдвига для ядер различных функциональных групп. В ЭПР аналогом химического сдвига, определяющего смещение линий резонанса с ростом поля, служит величина  $g$ -фактора.

Для свободных радикалов, которые являются основными объектами исследований методом ЭПР в области химической физики, биологии и медицины, значения  $g$  лежат вблизи  $g$ -фактора свободного электрона  $g_e = 2,0023$  и в большинстве случаев не обладают характеристичностью, присущей химическому сдвигу в ЯМР. Если учесть, что в распоряжении исследователей в области ЭПР имеется очень богатый источник информации — сверхтонкая и тонкая структуры, можно представить, что интерес к проведению исследований ЭПР в высоких полях был недостаточным для преодоления возникающих при этом технических трудностей, которые существенно задержали развитие миллиметровой спектроскопии ЭПР. В частности, в миллиметровом диапазоне не все элементы микроволновой техники равноценны используемым в 3 см-диапазоне. Кроме того, здесь не всегда можно использовать наилучшие конструктивные решения, найденные для спектрометров ЭПР 3 см-диапазона. Поэтому можно было ожидать, что чувствительность спектрометра миллиметрового диапазона не превысит или даже уступит по чувствительности спектрометрам 3 см-диапазона.

Таким образом, для ответа на вопрос о целесообразности развития ЭПР в области высоких частот недостаточно одних общих соображений; необходима специальная и широко поставленная серия экспериментов.

В настоящее время известно немало число работ, выполненных в диапазонах длин волн короче 3 см: в K-диапазоне (12 мм), Q-диапазоне

(8 мм). При этом действительно достигалось улучшение абсолютной чувствительности от  $2 \cdot 10^{10}$  спин/Э в 3 см-диапазоне до  $5 \cdot 10^9$  спин/Э в Q-диапазоне. Однако ввиду сокращения рабочего объема образца, обусловленного уменьшением размеров измерительной ячейки, концентрационная чувствительность таких спектрометров не улучшалась.

Обратимся теперь к вопросу о спектральном разрешении. В настоящее время одна из самых существенных трудностей при интерпретации спектров заключается в совпадении  $g$ -факторов различных радикалов, что приводит к наложению их спектров. Это резко затрудняет расшифровку и извлечение информации из спектров; в частности, не позволяет пользоваться значением  $g$  как источником информации о структуре радикалов. Аналогичная ситуация возникает даже в отсутствие наложения сигналов при анализе слабо анизотропных спектров в замороженных растворах и порошках [13].

Значения  $g$  для типичных органических радикалов отличаются друг от друга на  $(1 \div 10) \cdot 10^{-4}$ . При изучении сигналов в обычно используемом трехсантиметровом диапазоне это приводит к сдвигу линий по полю на величину  $(\Delta g/g) H_0 \sim 0,1 \div 1$  Э, в то время как ширина линии составляет  $1 \div 10$  Э, а общая протяженность спектров (с учетом сверхтонкой структуры)  $10 \div 100$  Э. Из сопоставления указанных величин следует, что для эффективного разрешения спектральных компонент различных свободных радикалов требуется повышение рабочей частоты более чем на порядок величины по сравнению с сантиметровым диапазоном ЭПР, т. е. переход в миллиметровый диапазон регистрации ЭПР. В соответствии с приведенными оценками переход в диапазоны 12 и 8 мм в большинстве случаев оказывается недостаточным для эффективного разрешения спектральных линий.

При регистрации на длине волны  $\lambda < 3$  мм разрешение в большинстве случаев должно быть достаточным, если ширина индивидуальной линии при переходе к такому диапазону, частот по крайней мере не увеличивается. Теоретические модели предсказывают самые различные зависимости ширины линии от частоты — как резко возрастающие, так и резко убывающие, поэтому только систематические измерения могут решить вопрос о перспективности использования миллиметрового диапазона в спектроскопии ЭПР высокого разрешения.

Создание спектрометров диапазона 1—3 мм, пригодных для решения физико-химических задач требует выяснения комплекса вопросов: 1) об источниках, передающих элементах и приемниках миллиметрового и субмиллиметрового излучения; 2) о магнитной системе спектрометра, обеспечивающей достаточно интенсивные поля, которые необходимо изменять и сканировать в широком диапазоне; при этом должна сохраняться высокая стабильность и однородность поля; 3) проблема термостатирования и замены в ходе эксперимента образцов различных типов, включая жидкие и стеклообразные образцы.

Наиболее традиционный тип источников в ЭПР-спектроскопии — клистронные генераторы. На их основе в настоящее время на ряде приборов и установок освоен диапазон вплоть до 2 мм. Так, в спектрометре, описанном в монографии [14], используется вторая гармоника клистронного генератора 4 мм-диапазона. В работе [15] использован специально разработанный клистрон двухмиллиметрового диапазона. В спектрометрах миллиметрового диапазона широкое применение нашли также лампы обратной волны — карсинотроны [16], с помощью которых можно продвинуться в более коротковолновую область [17].

С помощью лазерных источников можно продвинуться в ИК-диапазон и далее. Однако не следует забывать, что в случае спектроскопии свободных радикалов повышение частоты спектрометра требует пропорционального увеличения поляризующего магнитного поля. Так, для  $\lambda = 0,1$  мм требуется поле  $\sim 1$  МЭ. В работе [18] поля напряженностью 1 МЭ в спектрометре ЭПР достигнуты в импульсном режиме внутри многосекционного соленоида специальной конструкции, а в качестве источников излучения служили импульсные лазеры с рабочими длинами

волн  $\lambda = 337$  мкм (на парах HCN) и  $\lambda = 119$  мкм (на парах H<sub>2</sub>O). К сожалению, спектрометр, построенный на таком принципе, по-видимому, не может быть использован для широкого исследования свободных радикалов ввиду низкой концентрационной чувствительности, которая обусловлена как вынужденно широкой полосой регистрации (при амплитуде импульсного поля 1 Мэ с длительностью 200 мкс время прохождения сигнала шириной 10 Э составляет 2 нс), так и большой скважностью импульсов. Кроме того, невозможно избежать возникновения значительных и сложно анализируемых искажений формы спектра. Тем не менее в случаях, когда эти обстоятельства не играют существенной роли, такой спектрометр действительно позволяет получить интересную и недоступную другим методам информацию [19].

Наиболее перспективны магнитные системы на основе сверхпроводящего соленоида. В настоящее время коммерчески доступны и широко применяются в ЯМР-спектроскопии сверхпроводящие системы на 50—100 кЭ, в которых магнитные поля создаются в достаточно больших объемах. Следует отметить, что поскольку при регистрации спектров ЭПР требуются достаточно сильные изменения напряженности магнитного поля в ходе эксперимента, магнит спектрометра ЭПР должен работать в режиме питания, и криомагнитные системы спектрометров ЯМР, работающие в режиме замороженного поля, не подходят для непосредственного использования в спектрометре ЭПР. Соответствующая модификация магнитной системы и ее питания, по-видимому, не представляет принципиальных трудностей.

Наличие основных элементов радиоспектрометров ЭПР — магнитных систем, генераторов и детекторов (высокотемпературные кристаллические и низкотемпературные *n*-InSb-детекторы) позволило создать целый ряд специализированных установок ЭПР миллиметрового диапазона [16, 20—24]. Следует отметить, что используемая в указанных работах аппаратура имела ограниченные возможности по двум параметрам, центральным при проведении физико-химических исследований, а именно, по чувствительности и по возможности широкого варьирования температуры измерения.

Наибольший резерв повышения чувствительности состоит в оптимизации измерительной ячейки спектрометра. При регистрации по простейшей безрезонансной схеме «на проход» чувствительность минимальна и составляет  $10^{13}$ — $10^{14}$  спин/Э [24]. Ситуация улучшается при использовании сверхразмерных резонаторов [15], либо резонаторов-интерферометров Фабри — Перо [25]. Эти резонаторы, однако, нельзя признать наилучшими: во избежание слишком больших потерь энергии приходится использовать образцы специальной формы (не искажающие распределение микроволнового поля) и малых размеров, т. е. получаются низкие коэффициенты заполнения. Лучшее решение, на наш взгляд, — маломодовые объемные резонаторы, аналогичные используемым в X-диапазоне. Так, для резонатора типа  $H_{011}$  в диапазоне 2 мм была получена абсолютная чувствительность  $4 \cdot 10^7$  спин/Э и концентрационная чувствительность  $2 \cdot 10^{14}$  спин/см<sup>3</sup>·Э [26].

В спектрометрах со сверхпроводящим соленоидом образец размещается внутри соленоида, а следовательно, внутри гелиевого криостата. Условия регистрации ЭПР при этом вынужденно ограничиваются температурами вблизи 4 К; затрудняется также доступ к образцу для смены и различных манипуляций. Чтобы обеспечить возможность регулирования температуры образца в широком диапазоне, необходимо криостат оборудовать теплоизолированной рабочей камерой измерительной ячейки (как, например, в [15]).

Проведенное рассмотрение показывает, что в настоящее время вполне реализуем спектрометр ЭПР 2 мм-диапазона с поляризующим полем до 70 кЭ, широко регулируемой температурой измерения и чувствительностью, достаточной для изучения большинства традиционных для спектроскопии ЭПР объектов. Достигнутая в 2 мм-диапазоне концентрационная чувствительность сравнима с чувствительностью стандарт-

ных спектрометров 3 см-диапазона, а абсолютная — значительно превосходит последнюю. Это создало предпосылки для постановки экспериментов с целью выяснения перспектив использования ЭПР миллиметрового диапазона для исследования свободных радикалов.

Криостат с терморегулируемой рабочей камерой, в которую помещался резонатор типа  $H_{011}$  со специальной системой настройки и соединения резонатора с волноводом, обеспечивающей быструю смену образцов в процессе измерений, был использован в спектрометре ЭПР двухмиллиметрового диапазона [15], который в настоящее время эксплуатируется в Институте химической физики АН СССР (см. рис. 1). Насколько нам известно, в настоящее время это единственная экспериментальная установка, позволяющая проводить регистрацию спектров

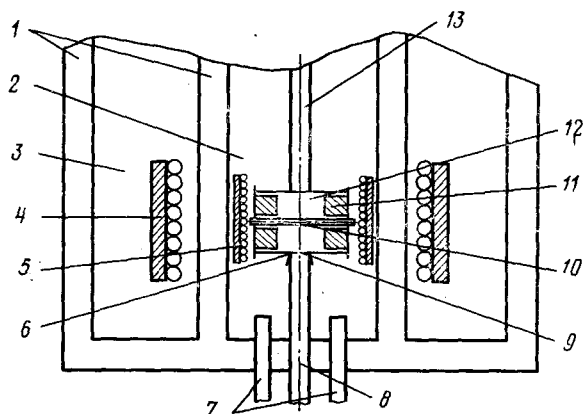


Рис. 1. Схема размещения резонатора в рабочей камере криостата ЭПР-спектрометра двухмиллиметрового диапазона: 1 — термозащитные вакуумные рубашки, 2 — рабочая камера, 3 — жидкий гелий, 4 — сверхпроводящий соленоид, 5 — катушки магнитной модуляции, 6 — разъемное соединение резонатора с подводящим СВЧ-волноводом, 7 — вход и выход теплоносителя системы термостабилизации, 8 — подводящий СВЧ-волновод, 9 — отверстие регулируемой связи, 10 — ампула для образца диаметром 0,7 мм, 11 — регулируемый поршень для подстройки объема резонатора, 12 — цилиндрический резонатор  $H_{011}$ , 13 — стержень крепления резонатора и регулировочных механизмов [26]

электронного спинового резонанса в двухмиллиметровом диапазоне длин волн для жидких застеклованных и порошкообразных образцов в широком диапазоне температур (100—350 К) и с достаточно высокой концентрационной чувствительностью ( $2 \cdot 10^{11}$  спин/Э·см<sup>2</sup>). Абсолютная чувствительность, как уже отмечалось, составляет  $4 \cdot 10^7$  спин/Э при комнатной температуре и максимальна для спектроскопии ЭПР (более высокая чувствительность достигается только в «неравновесных» экспериментах с оптической или «химической» регистрацией сигнала [7, 8], однако такие эксперименты возможны лишь на специальных объектах). Жидкие, замороженные и сыпучие образцы помещались в капилляр диаметром  $\sim 0,7$  мм (для водных растворов 0,2 мм), который располагался по оси резонатора; твердые образцы типа монокристалла можно укреплять на дне резонатора или на специальном стержне. Большинство описанных ниже результатов получено на этой установке. Изображенная на рис. 1 система неудобна при изучении образцов типа суспензий, нативных тканей и т. п., которые трудно поместить в тонкий капилляр. Для таких образцов, вероятно, целесообразно использовать резонаторы типа Фабри — Перо.

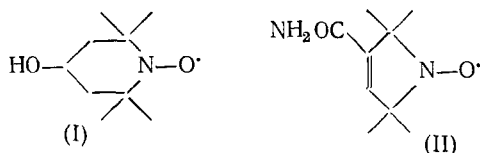
### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫХ ПАРАМЕТРОВ И СТРУКТУРЫ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ И БИРАДИКАЛОВ

Величина  $g$ -фактора парамагнитного центра (или набор значений  $g$ -тензора) — один из фундаментальных магнитно-резонансных параметров [27]. По-видимому, первым систематическим исследованием, предпринятым с целью использовать значения  $g$ -факторов для получения физико-химической информации о свободных радикалах, является работа Стоуна [28]. В ней развита общая теория, связывающая величину  $g$ -фактора со строением и электронной структурой радикала, дан полуэмпирический способ расчета  $g$ -факторов и проведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными. В дальнейшем был выполнен целый ряд подобных исследований, в которых помимо структурных аспектов рассмотрено влияние растворителей на величину  $g$ -фактора и разработаны различные модификации теории Стоуна. Были последовательно изучены ароматические радикалы [29], семихиноны [30], феноксила [31], анион-радикалы нитрофуранового ряда [32]; азотокисные [33], перекисные [34] и другие радикалы. Определяющее значение в этих исследованиях имеет возможность экспериментально наблюдать и с достаточной точностью измерять изменения  $g$ -факторов в некотором «гомологическом» ряду соединений или растворителей.

В литературе имеется несколько работ, посвященных анализу точности экспериментального определения величины  $g$ -фактора [35, 36]. Наиболее распространен и удобен прием относительного измерения  $g$ -фактора по смещению определяемой линии относительно сигнала эталона. В измерениях такого типа не требуется одновременного точного определения абсолютных значений частоты и поля, достаточно измерить резонансное поле репера и расстояние от репера до измеряемой линии со значительно меньшей точностью. Точность таких измерений, однако, тем хуже, чем больше ширина индивидуальных компонент спектра. Таким образом, для исследований в 3 см-диапазоне оказываются доступными только растворы радикалов, обладающие спектрами ЭПР с достаточно узкими линиями шириной не более 0,1–0,3 Э. Переход в миллиметровый диапазон ЭПР позволяет в принципе значительно повысить точность измерений компонент  $g$ -тензора и тем самым резко расширить класс объектов, доступных для изучения.

Следует, однако, иметь в виду, что улучшение разрешения будет наблюдаться, если при повышении резонансной частоты не появится дополнительного уширения линий. Как уже отмечалось, только эксперимент может ответить на вопрос, в каких системах возможно действительное улучшение разрешения спектров при измерениях в миллиметровом диапазоне ЭПР.

Регистрация спектров ЭПР миллиметрового диапазона для свободных радикалов с  $g=2$  в растворе при комнатной температуре была впервые осуществлена в 1976 г. [37]. На рис. 2 представлены спектры раствора ( $10^{-3}$  М) смеси стабильных радикалов (I) и (II)



в диоксане [37]. Спектр  $a$ , полученный на стандартном спектрометре трехсантиметрового диапазона, демонстрирует практически полное наложение компонент индивидуальных спектров. Рис. 26 показывает полное разрешение компонент индивидуальных спектров при регистрации на спектрометре двухмиллиметрового диапазона. Различие в значении  $g$ -факторов для радикалов (I) и (II) составляет  $\Delta g = 2,40 \cdot 10^{-4}$ . Точность относительных измерений величины при этом достигает  $10^{-5}$ , что позволяет использовать значение  $g$ -фактора в качестве эффективной характеристики индивидуальных парамагнитных соединений. На рис. 26

видно также, что ширина индивидуальных линий спектра практически не меняется при переходе от трехсантиметрового к миллиметровому диапазону.

В некоторых системах, обычно в твердых телах, такой переход приводит к дополнительному уширению линий, однако при этом все же достигается повышение разрешения. Примером такого типа могут быть изученные в работе [38] перекисные радикалы  $RO_2$ . Наиболее простые радикалы этого ряда —  $HO_2$  — были получены при фотолизе 30%-ного замороженного раствора  $H_2O_2/H_2O$  при 77 К. В отличие от 3 см-диапазона, в 2 мм-диапазоне линии резонанса, соответствующие радикалам,

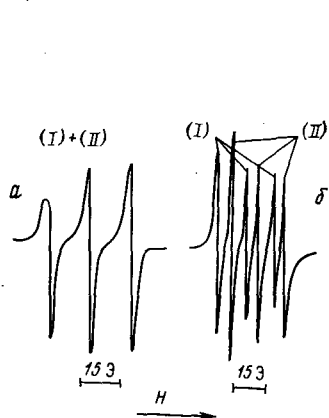


Рис. 2

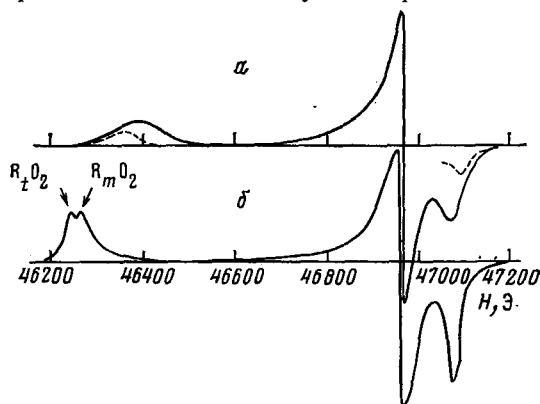


Рис. 3

Рис. 2. Спектры ЭПР растворов смеси радикалов (I) и (II) (1 : 1,  $10^{-3}$  М) в диоксане. Регистрация при 300 К на спектрометрах 3 см- (а) и 2 мм- (б) диапазонов [37]

Рис. 3. Спектры перекисных радикалов в 2 мм-диапазоне ЭПР: а — в  $H_2O_2/H_2O$  при 77 К, пунктир — после отжига до 140 К; б — в политетрафторэтилене [38]

у которых главные оси  $g$ -тензора направлены вдоль внешнего магнитного поля (канонические компоненты), полностью разрешены (рис. 3а), что позволило определить главные значения  $g$ -тензора ( $g_1 = 2,00382$ ,  $g_2 = 2,00821$  и  $g_3 = 2,03362$ ). После разогрева образца до 140 К часть радикалов  $HO_2$  рекомбинировала, что привело к некоторому сужению и сдвигу линий:  $\delta g_1 = -1,05 \cdot 10^{-3}$ ,  $\delta g_2 = 1,33 \cdot 10^{-3}$ . Эти изменения в спектре ЭПР указывают, с одной стороны, на структурную неоднородность образца как возможную причину дополнительных уширений линий в спектрах двухмиллиметрового диапазона; с другой стороны, — на корреляцию между стабильностью радикалов и их окружением. В работе [38] обнаружены также различия в величинах магнитных параметров среднего ( $R_mO_2$ ) и концевых ( $R_iO_2$ ) перекисных радикалов в политетрафторэтилене (рис. 3б). Получены главные значения  $g$ -тензора ( $g_1^m = 2,00232$ ;  $g_2^m = 2,00743$ ;  $g_3^m = 2,03813$  и  $g_1^i = 2,00278$ ;  $g_2^i = 2,00770$  и  $g_3^i = 2,03963$ ).

На рис. 4а приведен еще один пример, который демонстрирует полное разделение спектров радикалов перекисного, алкильного и аллильного типа в политетрафторэтилене за счет хорошего разрешения спектрометра в двухмиллиметровом диапазоне. Приведенный на рис. 4б спектр этого же образца, снятый в 3 см-диапазоне, оказывается неразрешенной композицией перекрывающихся спектров, непригодной для анализа.

Приведенные примеры наглядно показывают, что при переходе в миллиметровый диапазон ЭПР для свободных радикалов в конденсированных средах действительно достигается повышение разрешения по  $g$ -фактору, что позволяет разделять группы линий различных радикалов.

С другой стороны, преимущества спектроскопии высокого разрешения могут быть использованы для анализа сложных спектров радикалов

одного и того же типа, когда с повышением резонансного поля разрешаются канонические группы линий. На рис. 5 и 6 в качестве примеров приведены спектры растворов хорошо известных соединений  $\text{VOSO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  и стабильного радикала дифенилпикрилгидразина (ДФПГ) в то-

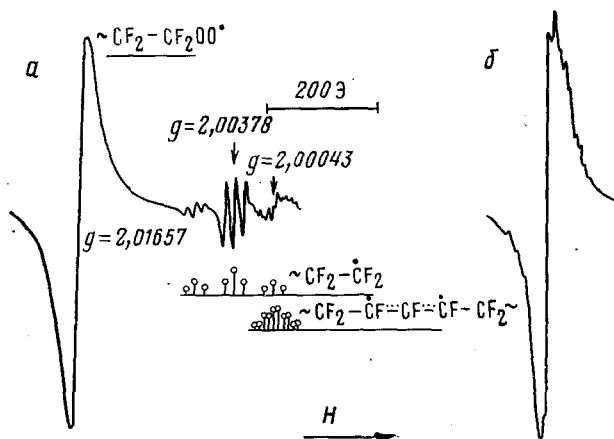


Рис. 4. Разделение сигналов ЭПР аллильного, алкильного и перекисного радикалов в политетрафторэтилене в 2 мм-диапазоне ЭПР (а); б — спектр этого же образца в 3 см-диапазоне [38]

луоле. Из рис. 5 видно, как заметно упрощается общий вид спектра ванадила в двухмиллиметровом диапазоне по сравнению со спектром в трехсантиметровом диапазоне за счет расхождения компонент перпендикулярной и параллельной ориентаций в обособленные группы.

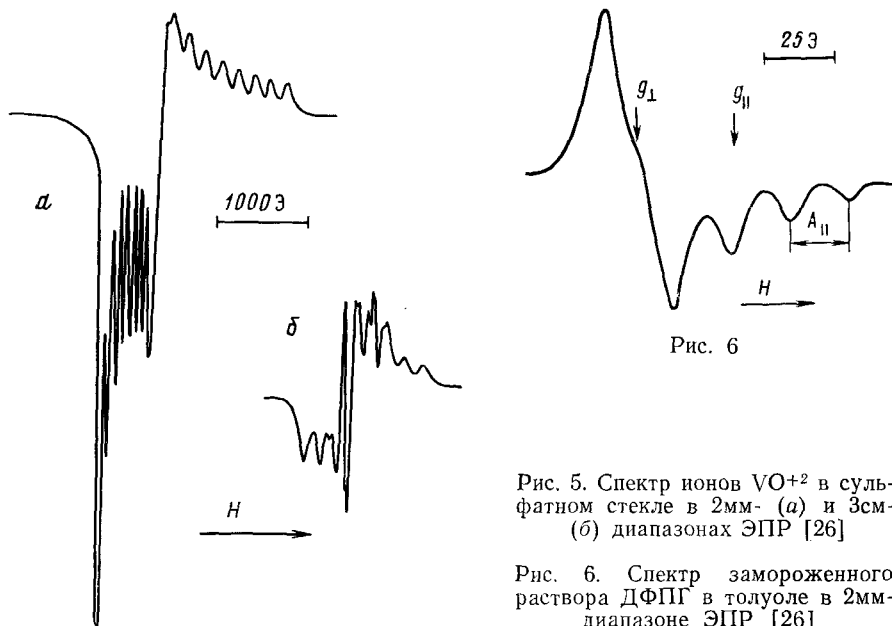


Рис. 5

Рис. 6. Спектр ионов  $\text{VO}^{+2}$  в сульфатном стекле в 2мм- (а) и 3см- (б) диапазонах ЭПР [26]

Рис. 6. Спектр замороженного раствора ДФПГ в толуоле в 2мм-диапазоне ЭПР [26]

В спектре ДФПГ (см. рис. 6), напротив, появляются дополнительные компоненты, но зато их положение позволяет извлечь новую, недоступную при измерениях в 3 см-диапазоне, информацию о величинах компонент тензоров  $A$  и  $g$  радикала в замороженном толуольном растворе:

$A_{\parallel}=20,9$  Э,  $g_{\parallel}=2,00254$ . Следует отметить, что качественная демонстрация возможности разрешения анизотропного дублета в порошке ДФПГ была осуществлена еще в 1964 г. [16].

Появляющаяся в двухмиллиметровом диапазоне возможность определять главные значения  $g$ - и  $A$ -тензоров оказывается особенно ценной в случае нитроксильных радикалов, которые широко используются в химических, биологических и медицинских исследованиях в качестве

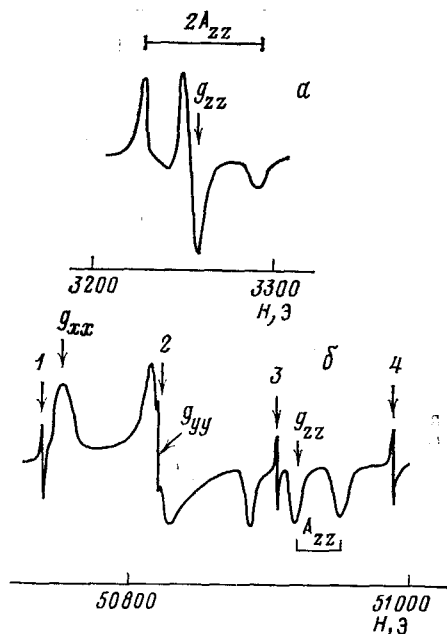
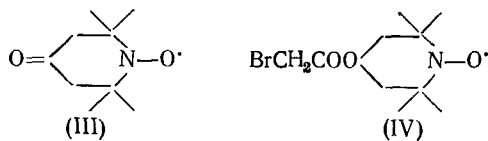


Рис. 7. Спектры ЭПР раствора радикала (III) в полистироле при 77 К в 3см- (а) и 2мм- (б) диапазонах. Стрелками отмечены компоненты 1—4 спектра бокового эталона  $Mn^{2+}$  в  $MgO$

спиновых зондов и меток [39]. Обычно для получения этой информации в 3 см-диапазоне исследуются спектры ЭПР монокристаллов, содержащих радикалы в качестве регулярных включений. Приготовление таких монокристаллов является трудной задачей. Кроме того, применение метода спиновых меток и зондов требует введения радикалов в различные, как правило, немонокристаллические матрицы. Поскольку среда может оказывать влияние на величину магнитных параметров [40], использование данных, полученных на монокристаллах, не всегда корректно, и в точных расчетах эти данные приходится рассматривать только как нулевое приближение для неопределенных варьируемых параметров [39]. Поэтому особую ценность представляют магнитно-резонансные параметры, измеренные непосредственно в реальных полиориентированных объектах.

На рис. 7 представлены спектры твердого раствора ( $10^{-3}$  M) стабильного радикала (III) в полистироле при 77 К [37]. В спектре, полученном в 2 мм-диапазоне, отчетливо видны компоненты, соответствующие трем главным значениям анизотропного  $g$ -фактора. Легко измеряется также одно из значений анизотропного тензора  $A$  (приняты направления:  $z$  — перпендикулярно плоскости радикального фрагмента,  $x$  — вдоль N—O-связи). Измерение двух остальных главных значений  $A$ -тензоров ( $A_{xx}$  и  $A_{yy}$ ) по спектрам нитроксильных радикалов типа рис. 7, как видно, затруднено.

На рис. 7 представлены спектры твердого раствора ( $10^{-3}$  M) стабильного радикала (III) в полистироле при 77 К [37]. В спектре, полученном в 2 мм-диапазоне, отчетливо видны компоненты, соответствующие трем главным значениям анизотропного  $g$ -фактора. Легко измеряется также одно из значений анизотропного тензора  $A$  (приняты направления:  $z$  — перпендикулярно плоскости радикального фрагмента,  $x$  — вдоль N—O-связи). Измерение двух остальных главных значений  $A$ -тензоров ( $A_{xx}$  и  $A_{yy}$ ) по спектрам нитроксильных радикалов типа рис. 7, как видно, затруднено.



В работе [41] для улучшения разрешения линий СТВ в спектрах ЭПР двухмиллиметрового диапазона использован известный прием изотопного замещения H на D, либо  $^{14}N$  на  $^{15}N$ . На рис. 8а изображен спектр радикала (IV) и показаны характерные точки, по которым прямым измерением и в полном наборе определялись величины магнитно-резонансных параметров. Для сравнения на рис. 8б приведен спектр этого же радикала в трехсантиметровом диапазоне. Следует отметить, что для дейтерозамещенных радикалов имеется принципиальная возможность определения параметров и по спектрам 3 см-диапазона [49]. Однако при этом необходим сложный анализ, включающий теоретиче-

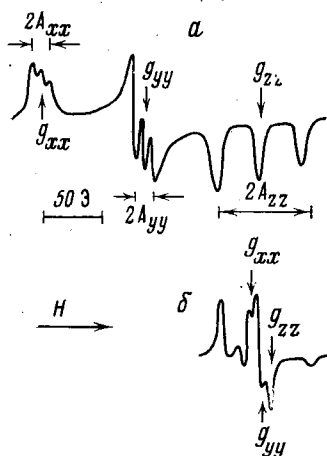


Рис. 8. Спектры ЭПР раствора дейтерированного радикала (IV) в толуоле при 140 K: а — 2 мм-диапазон, б — 3 см-диапазон

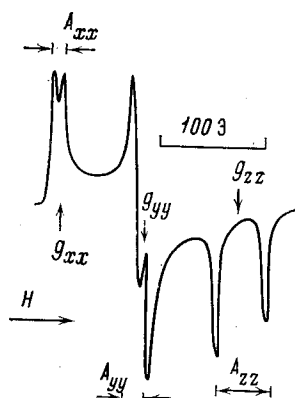
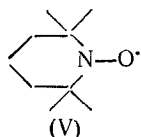


Рис. 9. Спектр раствора радикала (V) с замещенным азотом  $^{15}\text{N}$  в толуоле при 140 K в 2 мм-диапазоне ЭПР

ский расчет спектра, что снижает точность определения параметров и резко увеличивает затраты времени. В спектре, приведенном на рис. 9, все магнитно-резонансные параметры радикала (V) с изотопом  $^{15}\text{N}$  определяются непосредственно, как и в случае спектра на рис. 8а.



В работе [43] по спектрам ЭПР 2 мм-диапазона измерены магнитные параметры нитроксильных радикалов различного типа — около 70 индивидуальных структур. Определенные в этой работе главные значения  $g$ -тензора нитроксильных радикалов представлены на рис. 10 в координатах  $g_{xx} - g_{yy}$  и  $g_{xx} - g_{zz}$ . Из рис. 10 видно, что наиболее чувствитель-

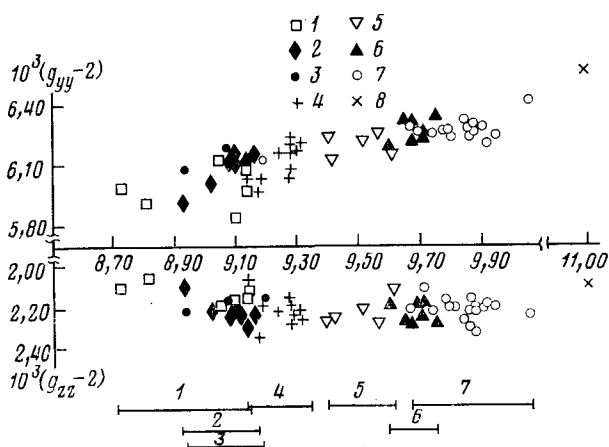


Рис. 10. Главные значения  $g$ -тензора нитроксильных радикалов различных структур: 1 — имидазолидины; 2 — имидазолины; 3 — пирролидины; 4 — имидазолины с  $\text{N} \rightarrow \text{O}$ -группой; 5 — имидазолидины с заместителями Ph в положениях 4,4'; 6 — 3-пиперидины; 7 — пиперидины; 8 — радикал нитронил-нитроксил. Внизу указаны области, в которых лежат значения  $g_{xx}$  для радикалов с одинаковой структурой цикла

на к структуре радикала величина  $g_{xx}$ . Следует отметить, что точки, соответствующие различным радикалам в «пространстве  $g$ -факторов» в большинстве случаев не совпадают. Это позволяет сделать вывод, что достигнутое в 2 мм-диапазоне ЭПР разрешение делает  $g$ -тензор нитроксильных радикалов характеристическим параметром, расширяющим существующий арсенал аналитических средств. Анализ рис. 10 показывает, что величины  $g$  нитроксильных радикалов с одинаковой структурой радикального цикла сгруппированы в определенной области значений  $g$ , соответствующей в основном радикалам данного ряда. При этом величины  $g_{xx}$  для нитроксильных радикалов ряда пиперидина лежат в пределах от 2,00975 до 2,01005, радикалов ряда 3-пиперидина — от 2,00955 до 2,00970, для радикалов ряда 3-имидазолина с нитронной группой — в пределах 2,00917 ÷ 2,00930, а для радикалов того же ряда без нитронной группы — в пределах 2,00905 ÷ 2,00915, т. е. убывают в ряду перечисленных структур радикалов.

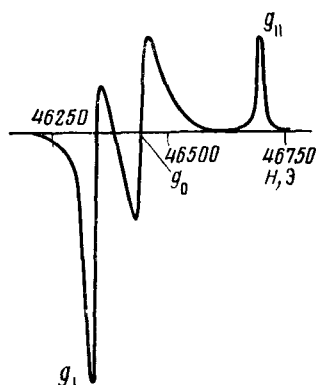


Рис. 11. Спектр перекисных радикалов в политетрафторэтилене при 300 К;  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  — компоненты среднего радикала  $R_mO_2$ ,  $g_0$  — компонента остаточного концевой радикала  $R_1O_2$

Такая закономерность, установленная на большом числе радикалов, окажется полезной как при отнесении радикалов к определенному классу (т. е. при идентификации по спектрам ЭПР), так и для оценки магнитных параметров радикала по типу его структуры. Особенно важны эти данные для теоретического анализа структуры радикалов и ее влияния на спектроскопические параметры. Так, в перечисленном ряду последовательно возрастает взаимодействие орбиталей  $\pi$ -типа, локализованных в периферической части радикала, с  $\pi^*$ -орбиталью связи N—O (сокращается межатомное расстояние, улучшается перекрывание орбиталей), что приводит к изменению энергии однократно заселенной  $\pi^*$ -орбитали:

Такая закономерность, установленная на большом числе радикалов, окажется полезной как при отнесении радикалов к определенному классу (т. е. при идентификации по спектрам ЭПР), так и для оценки магнитных параметров радикала по типу его структуры. Особенно важны эти данные для теоретического анализа структуры радикалов и ее влияния на спектроскопические параметры. Так, в перечисленном ряду последовательно возрастает взаимодействие орбиталей  $\pi$ -типа, локализованных в периферической части радикала, с  $\pi^*$ -орбиталью связи N—O (сокращается межатомное расстояние, улучшается перекрывание орбиталей), что приводит к изменению энергии однократно заселенной  $\pi^*$ -орбитали:

$$\delta E_{\pi^*} \sim \sum \frac{V_{\pi^*\alpha}^2}{\Delta E_{\pi^*\alpha}} \quad (1)$$

где  $\alpha$  — индекс периферийных орбиталей,  $V_{\pi^*\alpha}^2$  — квадрат матричного элемента, примерно пропорционального интегралу перекрывания  $\pi^*$ - и  $\alpha$ -орбиталей, и  $\Delta E_{\pi^*\alpha}$  — разность энергий этих орбиталей. Перекрывание со связующими периферическими  $\pi$ -орбиталями эффективнее, чем с разрыхляющими, поскольку для последних происходит частичная компенсация вкладов от отдельных АО. Поэтому в сумме (1) преобладают члены с положительным  $\Delta E$ , что в целом приводит к повышению уровня однократно заселенной  $\pi^*$ -орбитали группы NO. Для  $\Delta g_{xx}$  используют приближение [44]:

$$\Delta g_{xx} = \lambda \rho_O^{\pi} / \Delta E_{n\pi^*}$$

где  $\lambda$  — константа спин-орбитального взаимодействия для атома кислорода,  $\rho_O^{\pi}$  — спиновая плотность на атоме кислорода,  $\Delta E_{n\pi^*}$  — энергия  $n$ — $\pi^*$ -перехода.

Положительный сдвиг  $\delta E_{\pi^*}$  приводит к уменьшению  $g_{xx}$ , что согласуется с выявленной закономерностью. Помимо описанного «прямого» влияния периферийных орбиталей, имеются и другие факторы, воздействующие на величину  $g_{xx}$ . В работе [43] отмечено, что возрастание величины  $g_{xx}$  сопровождается увеличением длины связи N—O, уменьшением угла между N—O-связью и плоскостью —C—N—C— и уменьшением величины угла CNC в радикальном фрагменте.

Приведенные примеры показывают, что спектроскопия ЭПР высокого разрешения (миллиметровый диапазон) позволяет повысить точность измерения компонент  $g$ -тензора, а также экспериментально уловить

тонкие изменения этих величин под влиянием различных факторов. Измеренные главные значения  $A$ - и  $g$ -тензоров, по-видимому, могут быть использованы для идентификации радикалов, при исследовании взаимодействий радикалов с молекулами среды, а также при сопоставлении спектроскопических данных с результатами квантовохимических расчетов радикалов различной структуры.

В некоторых случаях по спектрам двухмиллиметрового диапазона удается получить сведения о структуре исследуемых центров. В работе [44] при 300 К зарегистрирован спектр (рис. 11) срединного перекисного радикала в политетрафторэтилене (ПТФЭ), который характеризуется аксиально-симметричным  $g$ -тензором, что обусловлено движением радикального фрагмента вокруг оси полимера.

Для радикалов, ось вращения которых ориентирована параллельно внешнему магнитному полю, наличие или отсутствие вращения никак не проявляется в спектрах ЭПР. В отсутствие вращения спектр этих частиц характеризуется  $g$ -фактором:

$$g = (g_1^2 l_1^2 + g_2^2 l_2^2 + g_3^2 l_3^2)^{1/2} \quad (2)$$

где  $l_i$  — направляющие косинусы оси вращения относительно главных осей  $g$ -тензора. При быстром вращении спектр этих частиц в полиориентированных образцах соответствует компоненте с  $g = g_{||}$ . Приведенное уравнение вместе с соотношением

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 1 \quad (3)$$

определяет кривую на поверхности единичной сферы — геометрическое место возможных положений конца вектора направляющей оси вращения. Дополнительные данные о положении оси вращения были получены по спектрам частично ориентированных образцов политетрафторэтилена. Как видно из рис. 12, когда ось вытяжения образца ориентирована

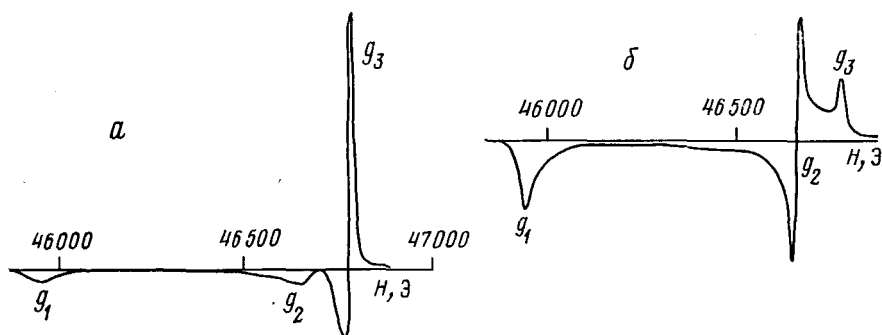


Рис. 12. Спектр ЭПР срединного радикала в ориентированных вытяжением образцах политетрафторэтилена при 100 К в 2 мм-диапазоне:  $a$  — ось вытяжения параллельна полю;  $b$  — перпендикулярна полю [44]

вдоль магнитного поля, резко падает интенсивность компоненты  $g_2$ . Следовательно, соответствующая этой компоненте молекулярная ось лежит близко к плоскости, перпендикулярной оси вытяжения. Приняв, что ось вращения совпадает с продольной осью молекулы, которая в процессе вытяжения ориентируется вдоль оси вытяжения, можно получить  $l_2 \approx 0$ . Эта оценка и соотношения (2, 3) при подстановке значений  $g_i$  позволили установить, что лежащая в плоскости  $XU$  ось полимера составляет с направлением  $O-O$ -связи угол  $\phi = 72^\circ$ . Расположение фрагмента  $CO_2$  в молекуле политетрафторэтилена и ориентация главных осей  $g$ -тензора относительно оси молекулы показаны на рис. 13.

Применение спектроскопии ЭПР двухмиллиметрового диапазона обещает большие возможности при изучении структуры бирадикалов. На рис. 14 приведены спектры ЭПР толуольного раствора бирадикала

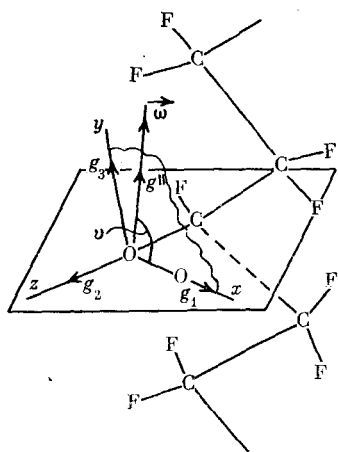


Рис. 13

Рис. 13. Расположение фрагмента  $\text{CO}_2$  и главных осей  $g$ -тензора срединного перекисного радикала относительно молекулы политетрафторэтилена [44]

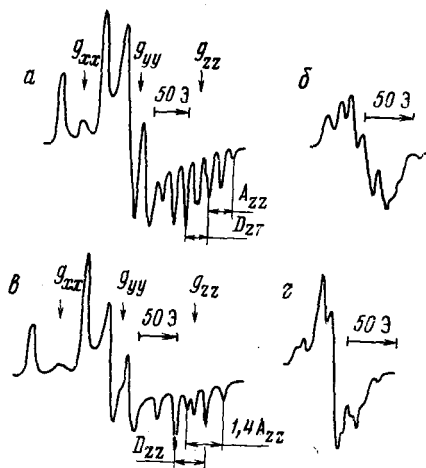


Рис. 14

Рис. 14. Спектры ЭПР азотокисных бирадикалов (структура приведена на рис. 15) в  $10^{-3} M$  растворе толуола при 140 К; а, б — с атомами  $^{14}\text{N}$ ; в, г — с атомами  $^{15}\text{N}$ ; а, в — в 2 мм-диапазоне, б, г — в 3 см-диапазоне [45]

*транс-бис*-(2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-ил) этилена в 3 см- и 2 мм-диапазонах. Даже предварительное рассмотрение показывает, что спектр двухмиллиметрового диапазона проще и удобнее для анализа. Отнесение компонент в спектре рис. 14 можно провести путем сравнения со спектром монорадикала (рис. 7). Переход от моно- к бирадикалу приводит к увеличению мультиплетности линий сверхтонкой структуры (СТС): электроны бирадикала взаимодействуют с магнитными ядрами обоих фрагментов. Кроме того, появляется дублетное диполь-дипольное расщепление линий. Спектр, показанный на рис. 14а, образуется именно за счет расщепления канонических компонент спектра монорадикала (рис. 7) на дипольные дублеты с учетом возрастания мультиплетности СТС, которое проявляется в  $z$ -компонентах.

Положение компонент в спектре бирадикала определяется набором параметров, характеризующих его структуру и магнитные взаимодейст-

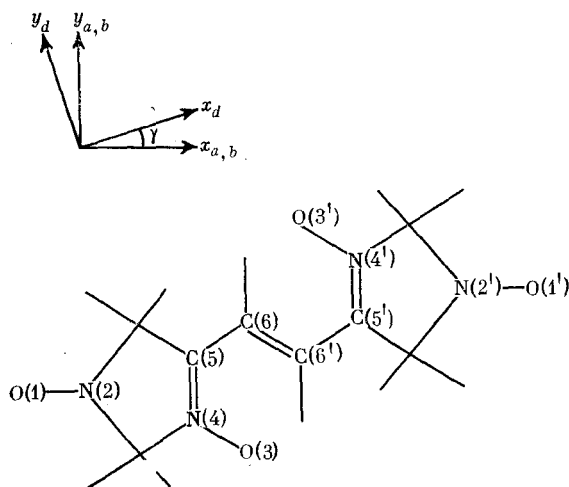


Рис. 15. Структура бирадикала *транс-бис*-(2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-ил) этилена. Вверху — относительное расположение осей  $D$ - ( $x_d, y_d$ ) и  $g$  ( $x_a, b, y_a, b$ )-тензоров [45]

вия, в частности, главными значениями тензора тонкой структуры  $D$  и взаимной ориентацией осей  $g$ - и  $D$ -тензоров. В работе [45] установлено, что оси  $g$ -тензоров обоих нитроксильных фрагментов бирадикала совпадают по направлению, ось симметрии  $D$ -тензора лежит в  $xy$ -плоскости  $g$ -тензора и составляет угол  $14^\circ$  с  $x$ -осью  $g$ -тензора.

На основе полученных данных установлена геометрическая структура бирадикала: молекула имеет плоское строение и конформацию *цис-транс-цис* относительно связей  $C(5)-C(6)$ ,  $C(6)-C(6')$ ,  $C(6')-C(5')$  (см. рис. 15). Количественные оценки делокализации спиновой плотности с радикального фрагмента NO в  $\pi$ -систему бирадикала  $C(3)-C(4) \dots C(4')-C(3')$  показывают, что спиновые плотности на атомных орбиталях этих ядер составляют  $\sim 1\%$ .

Рассмотренные примеры показывают, что при регистрации спектров свободных радикалов в 2 мм-диапазоне в конденсированных средах, как правило, не наблюдается дополнительного уширения индивидуальных линий. Рост резонансной частоты приводит к реальному увеличению разрешения в спектрах ЭПР свободных радикалов, что позволяет разделять регистрировать спектры различных радикалов в смеси, повышает точность измерения величин  $g$ -фактора, упрощает либо даже просто делает возможным анализ спектров парамагнитных центров. Приведенные результаты, с нашей точки зрения, дают основание рассматривать спектроскопию миллиметрового диапазона как спектроскопию ЭПР высокого разрешения по  $g$ -фактору, позволяющую получать ценную физико-химическую информацию о строении парамагнитных частиц и их взаимодействии со средой.

#### IV. ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ

Значительное место в современных исследованиях, выполненных методом ЭПР, занимают работы, посвященные изучению молекулярной подвижности в конденсированных средах. Такие работы основаны на чувствительности формы спектров ЭПР к релаксационным процессам, обусловленным движениями парамагнитных центров и их окружения. Особо широкое распространение получил метод спиновых меток и зондов, развитый в значительной степени для изучения молекулярной подвижности в биологических объектах [39] и полимерных матрицах [46]. Однако уже сейчас приходится сталкиваться с ограничениями этого метода, связанными, в частности, с недостаточным разрешением в спектрах типичных меток (наиболее часто в качестве меток и зондов используются стабильные нитроксильные радикалы [39]). В этой ситуации естественно использовать приемы, улучшающие спектральное разрешение, наиболее эффективный из которых — переход к регистрации спектров ЭПР в сильных полях.

Уже в 1976 г. в работе [37] были отмечены интересные возможности использования спектров двухмиллиметрового диапазона ЭПР для изучения молекулярной подвижности: на полностью разрешенных  $z$ -компонентах спектров азотокисных радикалов-зондов легко наблюдать уши-

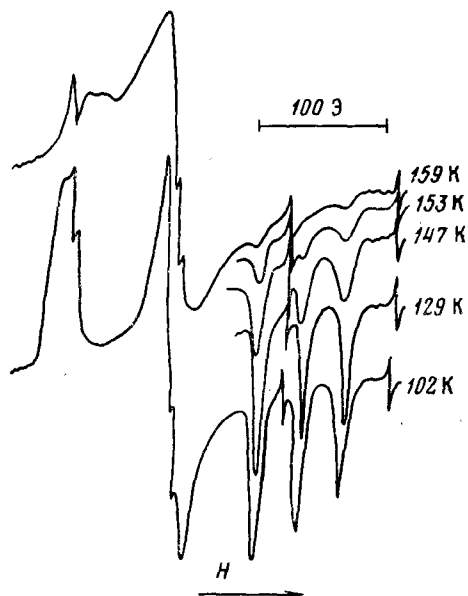


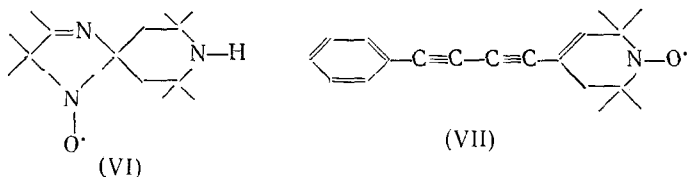
Рис. 16. Спектры ЭПР 2мм-диапазона радикала (V) в растворе полистирола в толуоле (15%) при различных температурах

рение (см. рис. 16), из которого непосредственно определяются частоты молекулярных движений в области  $10^7$ — $10^8$  с<sup>-1</sup> (в сантиметровом диапазоне для этого обычно требуется провести сложный расчет формы линии). Мы остановимся на рассмотрении тех работ, результаты которых демонстрируют новые по сравнению с сантиметровым диапазоном качественные и количественные возможности использования миллиметрового диапазона ЭПР. Особенно показательны в этом отношении исследования анизотропии вращательных движений.

Приемы анализа анизотропии вращения, разработанные для спектров трехсантиметрового диапазона ЭПР, наиболее пригодны для области быстрых движений [47]. При этом существенным оказывается знание точных величин всех магнитных параметров радикала-зонда. В предыдущем разделе было показано, что реальная возможность получить такие данные открывается только при измерениях в миллиметровом диапазоне ЭПР. Таким образом, прогресс в определении магнитных параметров азотокисных радикалов с помощью миллиметровой спектроскопии ЭПР может послужить основой для широких исследований анизотропии быстрых вращений в сантиметровом диапазоне.

В области медленных движений проявление анизотропии вращения сводится к весьма неспецифическим изменениям в спектрах 3 см-диапазона [48], использование которых для определения анизотропии затруднительно. В миллиметровом диапазоне ЭПР, напротив, открывается вполне реальная возможность изучения анизотропии вращения именно в области медленных движений, причем существенные выводы о характере вращения (наличие анизотропии, направление оси преимущественного вращения) можно получить непосредственно из эксперимента, не прибегая к сложному анализу спектров.

В работе [49] для изучения анизотропии вращения нитрокислых зондов в вязких матрицах (вазелиновое масло, застеклованный толуол и др.) были выбраны радикалы различной формы: удлиненной — (VI), (VII) и близкой к сферической — (V).



Кроме того, длинные оси радикалов (VI) и (VII) различным образом ориентированы относительно главных осей  $g$ -тензора радикального фрагмента. Для радикала (VII) направление длинной оси близко к  $x$ -оси  $g$ -тензора, а в радикале (VI) эта ось близка к направлению  $y$ -оси. На рис. 17 показано, как изменяются спектры ЭПР выбранных радикалов при размораживании вращательной подвижности зондов с повышением температуры. Спектры регистрировались в двухмиллиметровом диапазоне при 100—350 К. Как видно из рис. 17, релаксационные изменения, проявляющиеся в первую очередь в уширении и смещении компонент спектра, в случае радикала (VI) начинаются при более низких температурах и характеризуются большей глубиной для компонент  $x$  и  $z$ , чем для  $y$ -компоненты.

Описанный эффект имеет простое качественное объяснение. Для частиц, обладающих анизотропией магнитных параметров, различным ориентациям во внешнем магнитном поле соответствуют различные частоты резонанса. Вращение частиц приводит к обмену между состояниями с различными резонансными частотами, что вызывает релаксационные изменения в спектре. Однако не каждое вращение осуществляет такой обмен с одинаковой эффективностью. В частности, поворот молекулы вокруг оси, направленной вдоль магнитного поля, не меняет углов между полем и осями тензоров  $g$  и  $A$ , т. е. не влияет на частоту резонанса. Для изотропно распределенных в образце «эллипсоидальных» радикалов у части центров ось вращения оказывается ориентиро-

ванной вдоль поля, и в соответствующих этим центрам сигналах ЭПР релаксационные изменения не проявляются. В случае радикалов (VI) этому условию соответствуют частицы, ориентированные по полю  $y$ -осью  $g$ -тензора. Именно эти частицы и формируют  $y$ -компоненту спектров ЭПР, для которой, таким образом, релаксационные изменения не проявляются при довольно значительном изменении других частей спектра — компонент  $x$  и  $z$ . Лишь при дальнейшем повышении температуры, когда достаточно эффективными оказываются движения, переориентирующие направление длинной оси радикала,  $y$ -компонента начинает участвовать в частотном обмене.

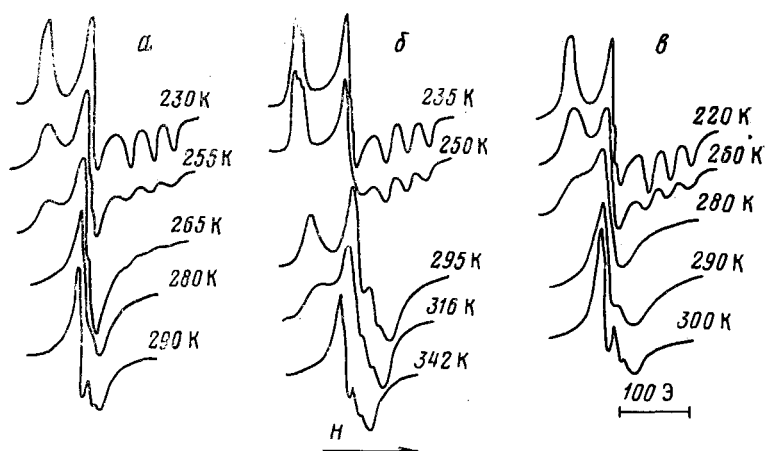
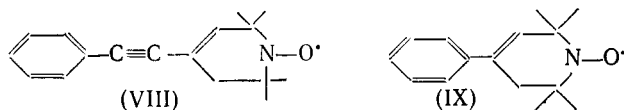


Рис. 17. Спектры ЭПР 2мм-диапазона растворов азотокисных радикалов (VI) (а), (VII) (б) и (V) (в) в вазелиновом масле при различных температурах [49]

Еще в большей степени анизотропия вращения проявляется в спектрах радикала (VII), который имеет несколько более вытянутую форму. Здесь вращение происходит преимущественно вокруг  $x$ -оси  $g$ -тензора, и как видно из рис. 17,  $x$ -компонента спектра включается в релаксационный процесс существенно позже, чем компоненты  $y$  и  $z$ . При этом продольные ( $\nu_{\parallel}$ ) и поперечные ( $\nu_{\perp}$ ) частоты вращательной корреляции отличаются настолько, что достигается полное усреднение спектральных компонент  $y$  и  $z$  до «обменно-суженного» триплета, и спектр принимает вид, характерный для аксиальной симметрии  $A$ - и  $g$ -тензоров. Дальнейший разогрев, как и в случае радикала (VI), приводит к уширению параллельной  $x$ -компоненты и перпендикулярных компонент и к смещению их к центру тяжести спектра.

В спектрах радикала (V) релаксационные изменения наблюдаются одновременно и в равной мере для всех трех канонических компонент. В этом случае, по-видимому, отсутствует выделенная ось преимущественных вращений, что согласуется с примерно сферической формой радикала.

Более подробно влияние матрицы на степень анизотропии вращения зонда исследовано в работе [50], где анализ спектров проводился в рамках модели изменения ориентации молекулы скачками на нескоррелированные углы [51]. Как показано в [50], в области «медленных» движений эффект сводится к уширению канонических компонент спектра, эквивалентному свертке начальной формы линии с лоренцевой линией, ширина которой различна для разных компонент при анизотропном вращении. Так, при вращении относительно  $x$ -оси  $g$ -тензора радикального фрагмента, вдоль которой вытянуты радикалы (VII), (VIII), (IX)



компоненты  $y$  и  $z$  сворачиваются с лоренцевой линией шириной

$$\delta_{\pi} = 1/\gamma\tau_{\parallel} + 1/\gamma\tau_{\perp}$$

а компонента  $x$  — с линией шириной

$$\delta_{\pi} = 2/\gamma\tau_{\perp}$$

где  $\tau_{\parallel}$ ,  $\tau_{\perp}$  — времена корреляции аксиально симметричного движения вокруг длинной и короткой осей зонда соответственно,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение.

Если вращение зонда было достаточно анизотропным и образовался разрешенный триплет в результате усреднения  $y$ - и  $z$ -компонент спектра, то времена корреляции  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  определялись по формулам

$$\delta_{\pi}^{\parallel} = 2/\gamma\tau_{\perp}$$

$$\delta_{\pi}^{\perp} = 2/\gamma\tau_{\perp} + \gamma(\Delta H_m)^2 \tau_{\parallel}/8$$

для параллельной и перпендикулярной компонент соответственно, где

$$\Delta H_m = g_0 H_0 (1/g_{zz} - 1/g_{yy}) + m(A_{zz} - A_{yy})$$

$m = -1; 0; +1$  — проекция спина ядра азота на магнитное поле. В качестве растворителей были выбраны спирты (метилловый, пропиловый, изодециловый, изоамиловый), толуол, вазелиновое масло и  $n$ -метоксибензилиден- $n'$ -бутиланилин (МББА).

На рис. 18 представлены аррениусовские зависимости величин  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  от температуры для растворов радикалов в толуоле и метаноле (в других растворителях зависимости имели аналогичный характер). Во всем

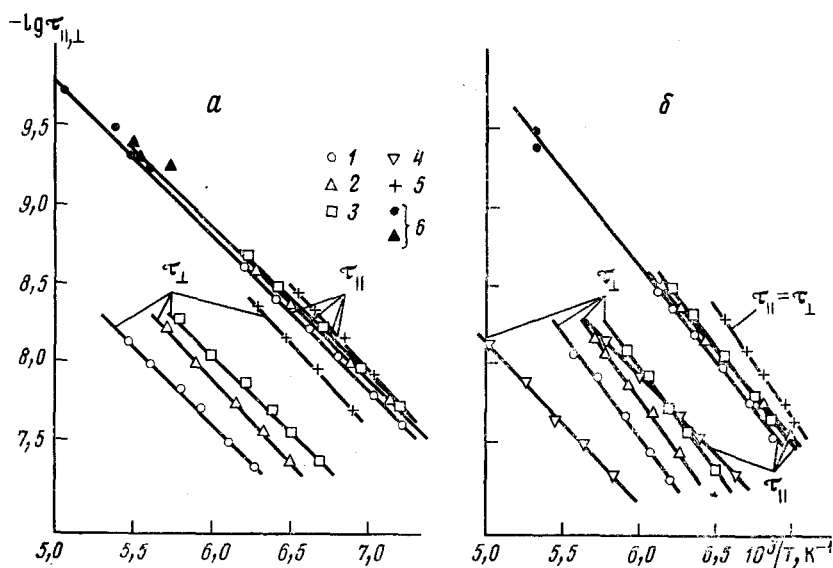
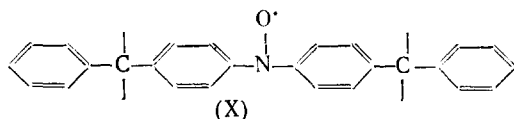


Рис. 18. Аррениусовские зависимости времен вращательной корреляции радикалов:  $a$  — в метаноле,  $б$  — в толуоле; 1 — радикал (VII), 2 — радикал (VIII), 3 — радикал (IX), 4 — радикал (X); 5 — радикал (I), 6 — измерения по обменно-суженному триплету [50]

интервале измерений эти зависимости линейны. Из рис. 18 видно, что уменьшение длины радикала приводит к значительному (до трех раз) снижению времени  $\tau_{\perp}$ . Величина  $\tau_{\parallel}$  в этом же ряду радикалов уменьшается всего на 20%. Для радикала (X)



поперечный размер которого больше, чем размер радикалов (VII) — (IX) (V), и близок к продольному размеру радикала (VIII), зависимости  $\tau_{\parallel}$  (X) также близки к  $\tau_{\perp}$  (VIII).

Таким образом, соотношения между временами корреляции  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  для различных радикалов в одном растворителе определяются в основном размерами радикалов, причем на величину  $\tau_{\parallel}$  влияет поперечный размер радикала, а на  $\tau_{\perp}$  — длина радикала.

Параметры анизотропии ( $N = \tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ ) измерялись для всех радикалов при температуре, соответствующей одинаковому  $\tau_{\parallel} = 2 \cdot 10^{-9}$  с. Выбор такой температурной точки обусловлен тем, что вблизи нее одновременно можно измерять  $\tau_{\parallel}$  и  $\tau_{\perp}$  по вращательному уширению спектров. Оказалось, что параметры анизотропии  $N$  либо не зависят от температуры, либо несколько уменьшаются с повышением температуры. Однако точно выяснить зависимость  $N(T)$  не удалось в связи с тем, что времена корреляции можно было измерить в недостаточно широком интервале температур. Найдено, что параметры анизотропии сильно зависят от растворителя и от формы радикалов. Например, в ряду спиртов с увеличением атомной массы спирта значение  $N$  падает: для радикала (VIII) в метаноле  $N = 11,7$ , а в дециловом спирте  $N = 7$ . Самые низкие значения параметра анизотропии получены для МББА ( $N = 5,7$ ) при температурах ниже области жидкокристаллического состояния МББА. Наблюдается корреляция параметров для различных радикалов в различных растворителях: во-первых, чем более вытянута молекула, тем больше ее анизотропия вращения в данном растворителе, и, во-вторых, если в одном растворителе у какого-нибудь радикала параметр анизотропии больше, чем в другом растворителе, то аналогичная зависимость наблюдается и у других радикалов. Зависимость  $N$  от свойств радикала и растворителя авторы работы [50] представили эмпирической формулой:

$$N = KN_0 \quad (4)$$

где  $N_0$  — параметр, характеризующий радикал и зависящий только от его геометрических размеров;  $K$  — параметр, характеризующий растворитель в случае радикалов вытянутой формы; для радикалов сферической формы  $N = 1$ . Рис. 19 иллюстрирует линейную корреляцию между величинами  $N$  и  $K$  в соответствии с формулой (4). Для объяснения полученных экспериментальных данных в [50] рассмотрены некоторые модели движения и показано, что хорошее согласие с экспериментом дает модель «мерцаний свободного объема».

Другой пример исследования анизотропии вращений в миллиметровом диапазоне приведен в [44]. В этой работе исследовались срединные и концевые перекисные радикалы в политетрафторэтилене. Из данных ЭПР трехсантиметрового [52] и восьмимиллиметрового [53] диапазонов ранее было определено, что вблизи 300 К срединный радикал вращается как жесткий ротатор, причем ось вращения приблизительно перпендикулярна связи О—О. В двухмиллиметровом диапазоне ЭПР в силу полного разрешения компонент (см. рис. 3 и 11) точно измеряются не только все три главных значения  $g$ -тензора, но и эффективные значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , характеризующие спектр срединного радикала при частичном усреднении начальной анизотропии до цилиндрической симметрии за счет быстрых вращений вокруг оси ротатора. Возможность точного измерения этих параметров позволила авторам работы [44] окончательно установить расположение оси вращения срединного радикала (ось цепи полимера) относительно главных осей  $g$ -тензора. Оказалось также, что и для концевых перекисных радикалов и ПТФЭ в области быстрых движений (выше 290 К) не происходит полного усреднения спектров до изотропного синглета. Следует отметить, что эти спектры (рис. 20) не сводятся также и к характерному для одноосного вращения виду дублета с компонентами  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  (по типу рис. 11), а состоят из набора таких дублетов с различными параметрами и статистическими весами. Таким образом, удалось обнаружить не только определенную «стесненность» движения концевых групп полимерной цепи, приводя-

щую к анизотропии вращения концевых групп  $\text{RO}_2$ , но и наличие набора различных структур этого фрагмента.

Наличие некоторого распределения свойств вообще характерно для конденсированных сред. В частности, молекулярная подвижность может быть неоднородной, т. е. характеризоваться распределением по временам вращательной корреляции. Влияние кинетической неоднородности на протекание химических процессов хорошо известно [54, 55], причем приемы его описания достаточно развиты. Имеются данные о проявлении поличастотности молекулярных вращений и в релаксационных

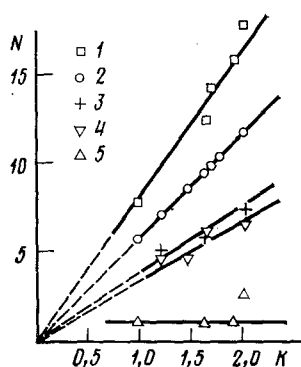


Рис. 19

Рис. 19. Зависимость параметра анизотропии от растворителя для радикалов (VII) (1), (VIII) (2), (X) (3), (IX) (4) и (I) (5) [50]

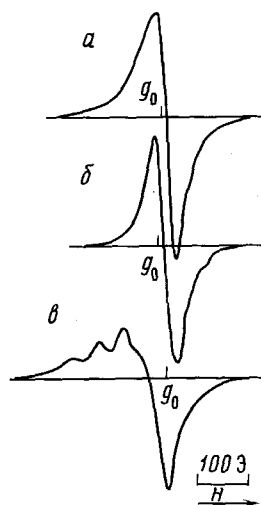


Рис. 20

Рис. 20. Спектры ЭПР концевых перекисных радикалов в изотропном (а) и ориентированном (б, в) вытяженном образце политетрафторэтилена. Ось вытяжения направлена вдоль поля при 300 К (в) или перпендикулярно полю (б);  $g_0$  — сигнал эталона [44]

изменениях спектров ЭПР, однако анализ оказывается крайне затруднен. Дело в том, что даже в простом случае движения с одним временем корреляции изменения в спектре весьма сложны, так что, например, определение  $\tau_c$  не сводится (кроме области быстрых вращений) к измерению простых параметров спектра, а приходится проводить полный синтез спектра и сравнение его с экспериментом.

Если рассматривать кроме того влияние на спектр анизотропии вращения, динамической модели движения (диффузия, скачок или свободное вращение [56]), то задача определения параметров распределения по временам корреляции молекулярного движения радикалов из спектров ЭПР трехсантиметрового диапазона становится практически нерешаемой. Продвижение здесь может быть достигнуто лишь в специальных случаях так называемых «изолированных», т. е. хорошо разрешенных от остальной части спектра, компонентах. Если движение парамагнитного центра вызывает частотный обмен этой компоненты со спектром, ее изменения сводятся просто к линейному по частоте обмену уширению и некоторому смещению вплоть до глубины, при которой начинается наложение ее с другими частями спектра. Примером таких компонент могут служить запрещенные переходы  $\Delta M_s = 2$  в радикальных димерах, по спектрам которых в работах [57, 58] удалось установить наличие распределений по временам вращательной корреляции и определить параметры распределения. Другим примером могут быть канонические компоненты в спектрах, характеризующихся анизотропией маг-

нитных параметров. Поскольку эффективность использования этих компонент для характеристики движения зависит от степени их разрешенности, наилучшие результаты можно получить в миллиметровом диапазоне ЭПР.

Подобный анализ релаксационных изменений  $x$ -компоненты спектра (рис. 3) срединного перекисного радикала в политетрафторэтилене с температурой проведен в работе [44]. Падение амплитуды  $x$ -компоненты значительно опережает ее уширение, т. е. происходит уменьшение интегральной интенсивности, что не соответствует представлениям о влиянии процессов релаксации на спектры такого типа. Согласно расчетам [59], изменения канонических компонент анизотропных спектров сводятся, как уже отмечалось, к их уширению и сдвигам, причем пока компонента наблюдается как изолированная, т. е. не начинает перекрываться с соседними, ее интегральная интенсивность остается неизменной. Наблюдающееся в рассматриваемом случае падение интегральной интенсивности  $x$ -компоненты может быть вызвано разбросом значений  $\tau_c$  в образце, так что для части радикалов, характеризующихся малыми  $\tau_c$ , эта компонента сильно уширяется и не регистрируется.

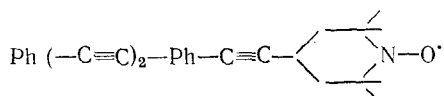
Проведенный в работе [44] анализ спада интенсивности  $x$ -компоненты с ростом температуры позволил установить распределение по энергиям активации движения радикала и определить величины параметров этого распределения. Следует особо подчеркнуть, что если полученные ранее данные о неоднородности молекулярной подвижности относились к движениям, включающим различные типы вращения, то в данном случае речь идет о поворотах строго определенного типа — вокруг оси полимерной цепи.

Анизотропия вращательной подвижности часто сопровождается ориентационной упорядоченностью молекул в образце. Характер вращения молекулы зонда определяется структурой ближайшего окружения, строением «ячейки», в которой она помещена. Ячейка в известной мере следует форме зонда и для удлиненной частицы также имеет удлиненную форму. При этом зонд оказывается преимущественно ориентированным вдоль длинной оси ячейки. Если образец в целом неупорядочен, ячейки распределены изотропно. Однако образец может быть и неизотропным, например, вытянутые полимеры, жидкие кристаллы во внешних полях, нанесенные на подложку системы, и т. п. В этих случаях угловое распределение зондов также оказывается неизотропным, что проявляется в их спектрах ЭПР.

Возможность анализа углового распределения радикалов по спектрам ЭПР зависит от анизотропии их магнитно-резонансных параметров, т. е. от того, насколько различны резонансные поля для различных ориентаций радикала относительно направления магнитного поля спектрометра. Данные, приведенные в предыдущих разделах, показывают, что только в миллиметровом диапазоне ЭПР достигаются оптимальные условия для изучения анизотропии распределения нитроксильных радикалов, широко используемых в качестве зондов и меток, а также перекисных радикалов, для которых фрагмент  $\sim \text{O}-\text{O}^\bullet$  можно рассматривать как парамагнитную метку на «теле» молекулы.

Выше на примере работы [44] рассмотрено, как ориентирование молекул ПТФЭ вытяжением полимера проявляется в спектрах 2 мм-диапазона ЭПР перекисных радикалов (рис. 12, 20). Следует подчеркнуть, что именно повышение спектрального разрешения позволило в этом случае получить детальное описание строения радикального центра (рис. 12), различить отдельные структуры химически эквивалентных радикалов.

Хорошие перспективы открывает изучение в миллиметровом диапазоне ЭПР ориентационной упорядоченности нитроксильных радикалов [60]. На рис. 21 приведены спектры раствора радикала



в МББА при различных температурах измерения. Соединение МББА характеризуется наличием нематической фазы в интервале 290—318 К. В фазе изотропной жидкости (выше 318 К) спектр (рис. 21а) имеет структуру, характерную для аксиальной симметрии  $g$  и  $A$ -тензоров и соответствует зондам, быстро вращающимся вокруг длинной  $x$ -оси радикала ( $g_{\parallel} \approx g_{\perp}$ ), причем направления осей  $x$  распределены изотропно (аналогично рис. 17б). При переходе в нематическую фазу (рис. 21б) спектр локализуется вблизи резонансного поля, соответствующего ориентации радикала осью  $x$  вдоль направления поля. Таким образом, ориентирование доменов нематического МББА в магнитном поле приводит

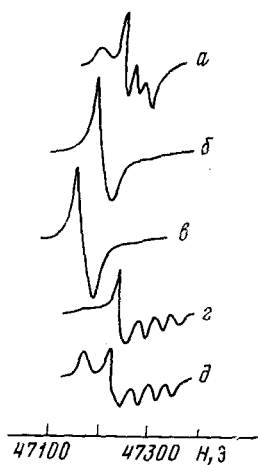


Рис. 21. Спектры в 2 мм-диапазоне ЭПР раствора нитроксильных радикалов в МББА. Температура регистрации 320 (а), 290 (б) и 200 К (в—д). Замораживание образца до 200 К производилось из нематической фазы в поле спектрометра (в), вне поля спектрометра (г) и из изотропной фазы МББА (д)

к сильному (практически полному) ориентированию «ячеек», содержащих зонд. Эта структура матрицы может быть «заморожена» быстрым охлаждением МББА ниже 250 К. На рис. 21в представлен спектр замороженного образца, близкий к спектру рис. 21б.

Упорядочение в нематической фазе МББА может быть создано также под действием стенок ампулы. Если образец (кварцевый капилляр внутренним диаметром 0,5 мм) выдержать при 300 К, быстро заморозить вне поля и затем без размораживания провести регистрацию ЭПР, то соответствующий спектр (рис. 21г) не содержит  $x$ -компоненты, что соответствует распределению радикалов осью  $x$  преимущественно перпендикулярно полю (ось ампулы в спектрометре (см. рис. 1) перпендикулярна оси соленоида). Замораживание образца из изотропной фазы приводит к показанному на рис. 21д спектру, соответствующему хаотическому распределению радикала. Потеря ориентационного порядка наблюдается также в замороженных образцах, предварительно ориентированных под действием поля спектрометра или стенок ампулы. При этом в исходном спектре типа рис. 21, в постепенно проявляются и возрастают  $y$ - и  $z$ -компоненты, падает интенсивность  $x$ -компоненты и спектр в пределе стремится к виду рис. 21, д. Такая рандомизация, по-видимому, соответствует переходу от застеклованной структуры жидкого кристалла к поликристаллу и протекает весьма медленно (десятки минут при 250 К).

Рассмотренный пример демонстрирует возможности миллиметрового диапазона ЭПР в изучении углового распределения радикалов и факторов, ведущих к образованию и потере ориентационного порядка в веществе.

Если в случае медленных молекулярных движений обращение к миллиметровому диапазону ЭПР позволяет получить различные качественные характеристики движения радикалов, то в случае быстрых движений — это дает возможность значительно расширить диапазон измеряемых времен корреляции. В области малых значений  $\tau_c$  компоненты спектра занимают положения, определяемые изотропными (усредненными за счет вращения) величинами магнитных параметров, а ширины со-

держат вклад, «недоусредненный» движением. Так, в простейшем случае частотного обмена между компонентами дублета с соотношением интенсивностей 1:1, разделенными частотным интервалом  $\Delta\omega$ , остаточное уширение составляет [61]:

$$\delta H \simeq (\Delta\omega)^2 \tau_c / \gamma$$

В спектрах с анизотропными параметрами выражение для  $\delta H$  может быть более сложным (см. гл. III в работе [39]), однако и здесь остаточное уширение тем больше, чем больше начальная протяженность спектра в пределе медленных молекулярных движений. Диапазон усредняемых частот при этом растет с увеличением поляризующего поля за счет вклада, обусловленного анизотропией  $g$ -фактора ( $\Delta\omega \simeq \gamma \Delta g H_0$ ), так что полное усреднение в спектрах миллиметрового диапазона требует больших частот движения, чем в 3 см-диапазоне.

В работе [62] проведено сопоставление достижимых в 3 см- и 2 мм-диапазонах границ, в которых величина  $\tau_c$  оказывается доступной для измерения. Показано, что со стороны быстрых движений граница измеряемых времен корреляции при переходе от трехсантиметрового диапазона к двухмиллиметровому сдвигается от  $6 \cdot 10^{-11}$  до  $4 \cdot 10^{-12}$  с. Указанные величины могут несколько изменяться при замене матрицы либо при изменении структуры зонда за счет изменения предельной (не усредненной вращением) ширины линий, однако общий эффект от перехода в 2 мм-диапазон (более порядка величины) сохранится.

## V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше результаты, полученные с помощью методики ЭПР двухмиллиметрового диапазона, показывают, с точки зрения авторов данного обзора, возможность получения качественно новой информации в таких областях как метрология свободных радикалов, изучение молекулярной подвижности, электронной и пространственной структуры радикалов и бирадикалов, матричных эффектов и др. Важно отметить, что качественный скачок обусловлен появлением возможности проводить измерения электронного спинового резонанса в сильных полях, в широком диапазоне температур и в различного типа объектах, характерных для химии и биологии. Все перечисленные достижения связаны с увеличением разрешающей способности метода. Относительное увеличение частоты при переходе от давно освоенного 8 мм-диапазона к 2 мм-диапазону не превышает увеличения частоты при переходе от 3 см- к 8 мм-диапазону, однако эксперимент подтвердил приведенные в начале статьи оценки, согласно которым именно в области длин волн короче 3 мм начинают выполняться условия высокого разрешения для спектров типичных органических свободных радикалов. Это позволяет рассматривать спектроскопию ЭПР двухмиллиметрового диапазона как метод изучения свободных радикалов, обладающий высоким разрешением по  $g$ -фактору. Помимо уже апробированных направлений, можно назвать еще ряд областей приложения, перспективность которых следует из достигнутых в ЭПР миллиметрового диапазона параметров.

Высокая абсолютная чувствительность ( $\sim 5 \cdot 10^7$  спин/Э) может быть использована для исследования микрообъектов. При такой чувствительности нетрудно оценить, что возможна регистрация сигнала от  $10^{-13}$  г стабильного радикала ДФПГ. Если используется некоторый спин-меченый объект с концентрацией обычных спиновых меток  $10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>, то для регистрации спектра достаточно иметь образец с линейным размером 2—3 мкм, т. е. в принципе возможно изучение индивидуальных живых клеток и т. п. Для ферромагнитных частиц с узкой линией ферромагнитного резонанса нижний предел размера образца может составлять всего  $10^{-15}$  см<sup>3</sup>.

Высокая абсолютная чувствительность в сочетании с высоким разрешением по  $g$ -фактору, позволяющим чувствовать возмущение, вызванное слабыми внутри- и межэлектронными взаимодействиями позволяет в принципе применять ЭПР миллиметрового диапазона для микрохими-

ческого анализа с использованием стабильных радикалов в качестве специфических реагентов.

Высокая абсолютная чувствительность, а также высокая чувствительность к угловой ориентации парамагнитного центра при наличии анизотропии  $g$ -фактора делают ЭПР в сильных полях перспективным для томографии (зоигматографии) малых объектов с более высоким, чем в ЯМР или ЭПР сантиметрового диапазона, пространственным разрешением. Оценки показывают, что в благоприятных ситуациях (высокие концентрации, узкие линии) пространственное разрешение может достигать 0,1—1 мкм.

Подавление запрещенных переходов и ослабление взаимодействия между индивидуальными резонансами делают ЭПР в сильных полях удобным методом исследования релаксационных эффектов, эффектов прохождения и переноса насыщения.

Таким образом, пока еще реализованы далеко не все возможности, заложенные в спектроскопии ЭПР двухмиллиметрового диапазона. Все это позволяет надеяться, что усложнение экспериментальной техники, связанное с переходом в миллиметровый диапазон длин волн, будет оправдано ростом информативности и расширением областей применения метода ЭПР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Броуде С. В., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Колесников С. А., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, с. 366.
2. Панфилов В. Н., Красноперов Л. Н. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 468.
3. Гершензон Ю. М., Ильин С. Д., Розенштейн В. Б., Лебедев Я. С. Там же, 1983, т. 2, с. 478.
4. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
5. Mims W. B. In: Electron Paramagnetic Resonance, Ed. by S. Geschwind, New York: Plenum Press, 1972, p. 263.
6. Geschwind S. Ibid., p. 353.
7. Франкевич Е. Л., Приступа А. И. Письма в ЖЭТФ, 1976, т. 24, с. 397.
8. Anisimov O. A., Crigoryants V. M., Molchanov V. K., Molin Yu. N. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 66, p. 265.
9. Smith J. P., Trufanac A. D. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 1645.
10. Молин Ю. Н., Сагдеев Р. З., Анисимов О. А. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 437.
11. Hyde J. S., Dalton L. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 16, p. 568.
12. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 445.
13. Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Добряков С. Н., Штейнтейндер Н. Я., Чирков А. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975.
14. Ингрэм Д. Электронный парамагнитный резонанс в биологии. М.: Мир, 1972, гл. 3.
15. Галкин А. А., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Кабдин Н. Н., Крымов В. Н., Курочкин В. И., Лебедев Я. С., Оранский Л. Г., Шувалов В. Ф. Приборы и техника эксперим., 1977, с. 284.
16. Sauzade M., Pontnau S., Girard B. Compt. rend., 1964, v. 258, p. 4458.
17. Magarino S., Tuchendler S., D'Haenens S. P. Phys. Rev., B, 1976, v. 14, p. 865.
18. Date M., Motokawa M., Seki A., Kuroda S., Matsui K., Nakazoto H., Mollumoto H. J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 892.
19. Kuroda S., Motokawa M., Date M. Ibid., 1978, v. 44, p. 1797.
20. Mock S. B. Rev. Sci. Instr., 1960, v. 31, p. 551.
21. Виноградов Е. А., Ирисова Н. А., Мандельштам Т. С., Шманов Т. А. Приборы и техника эксперим., 1967, с. 192.
22. Виноградов Е. А., Ирисова Н. А., Зверева Г. А., Мандельштам Т. С., Прохоров А. М. В сб.: Парамагнитный резонанс 1944—1969. М.: Наука, 1971, с. 66.
23. Гершензон Е. М., Негирев А. А., Туманов Б. Н. Приборы и техника эксперим., 1972, с. 115.
24. Козарян К. Н., Мирзаханян А. А. Изв. АН Арм.ССР, Физика, 1976, с. 484.
25. Vertij A. A., Porikov Yu. P., Shestopalov V. P. Proc. XX Congress AMPERE (Tallin, 1978) Berlin — New York: Springer Verlag, 1979, p. 569.
26. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Оранский Л. Г., Курочкин В. И., Лебедев Я. С. В сб.: Нетепловые эффекты миллиметрового излучения. Под ред. Н. Д. Девяткова. М., 1981, с. 42.
27. Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., Чувылкин Н. Д. Квантовохимические расчеты магнитно-резонансных параметров. Новосибирск: Наука, 1978.
28. Stone A. S. Mol. Phys., 1963, v. 6, p. 509.
29. Segal B. G., Kaplan M., Fraenkel G. K. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 4191.
30. Sullivan P. D., Bolton S. R., Geiger G. E. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 4176.
31. Dixon W. T., Kok P. M., Murphy D. J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 1978, v. 74, p. 1528.
32. Гавар Р. А., Страдынь Я. П. Теор. эксперим. химия, 1975, т. 11, с. 93

33. Kawamura T.; Matsunami S., Yonesawa T. Bull. Chem. Soc., Japan, 1967, v. 40, p. 1111.
34. McCain D. C. J. Magn. Res., 1975, v. 20, p. 52.
35. Scheffler K., Stegmann H. B. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1963, B. 67, S. 864.
36. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975, с. 504.
37. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Шувалов В. Ф., Оранский Л. Г., Курочкин В. И., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, с. 884.
38. Grinberg O. Ya., Dubinsky A. A., Moravsky A. P., Shuvalov V. F., Lebedev Ya. S. Proc. XX Congress AMPERE (Tallin, 1978) Berlin—New York, Springer Verlag, 1979, p. 567.
39. Spin Labeling: Theory and Applications./Ed by L. S. Berlinger. New York—London: Acad. Press, 1976.
40. Griffith O. H., Dehlinger P. S., Van S. P. J. Membr. Biol., 1974, v. 15, p. 159.
41. Ондар М. А., Гринберг О. Я., Курочкин В. И., Оранский Л. Г., Лебедев Я. С. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 173.
42. Hwang J. S., Mason R., Hwang L. P., Freed J. H. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 489.
43. Ондар М. А., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Шестаков А. Ф., Лебедев Я. С. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 54.
44. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С. Теор. эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 806.
45. Ондар М. А., Дубинский А. А., Гринберг О. Я., Григорьев И. А., Володарский Л. Б., Лебедев Я. С. Ж. структ. химии, 1981, т. 22, с. 59.
46. Bullock A. T., Cameron G. G. Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods./Ed. by I. V. Ivin, New York: Willey, 1976, с. 15.
47. Вассерман А. М., Кузнецов А. Н., Коварский А. А., Бучаченко А. Л. Ж. структ. химии, 1971, т. 12, с. 609.
48. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванов А. И., Лифшиц В. А., Надемец Н. А. Атлас спектров электрошного парамагнитного резонанса спиновых месток и зондов. М.: Наука, 1977, ч. VI.
49. Дубинский А. А., Гринберг О. Я., Курочкин В. И., Оранский Л. Г., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С. Теор. эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 231.
50. Полуэктов О. Г., Дубинский А. А., Гринберг О. Я., Лебедев Я. С. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 1480.
51. Livshitz V. A. J. Magn. Res., 1976, v. 24, p. 307.
52. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Жидомиров Г. М. Ж. структ. химии, 1962, т. 3, с. 21, с. 541.
53. Iwasaki M., Sokal Y. J. Polym. Sci., Part 2, 1968, v. 6, p. 265.
54. Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 48.
55. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С. Там же, 1972, т. 13, с. 660.
56. Goldman S. A., Bruno G. V., Polnaszc C. F., Freed J. H. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 716.
57. Дубинский А. А., Гринберг О. Я., Табачник А. А., Лебедев Я. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 631.
58. Дубинский А. А., Гринберг О. Я., Прокофьев А. И., Лебедев Я. С. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 580.
59. Mason R. P., Freed J. H. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 1321.
60. Полуэктов О. Г., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С. Тез. докл. Все-союзн. конф. по нитроксильным радикалам. Черногловка, 1982, с. 43.
61. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970, гл. 12.
62. Гринберг О. Я., Дадали А. А., Дубинский А. А., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л., Лебедев Я. С. Теор. эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 583.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва