

УДК 538.08+538.1+541.1+541.14+541.15

## ИЗУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО СПИНОВОГО ЭХА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И РЕАКЦИЙ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Цветков Ю. Д.*

Рассмотрены общие характеристики спектрометров электронного спинового эха (ЭСЭ). Описан отечественный и некоторые зарубежные спектрометры, применяемые для физико-химических исследований. Кратко сформулированы основные положения и результаты теории магнитных диполь-дипольных взаимодействий применительно к анализу результатов, полученных методом ЭСЭ.

Дан обзор работ по исследованию методом ЭСЭ пространственных особенностей химических реакций в твердых телах. Рассмотрены работы по изучению строения радикальных треков в облученных органических и неорганических системах. Показано, что с помощью методики релаксационного зонда и метода двойного электрон-электронного резонанса в ЭСЭ удастся получить данные о функции парного распределения по расстояниям в парах ион — радикал. Рассмотрены основные результаты исследования парного распределения при образовании радикалов под действием УФ-света и  $\gamma$ -лучей, а также изменений в парном распределении в ходе диффузии и при протекании реакций свободных радикалов и атомов в замороженных стеклах.

Библиография — 64 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |      |
|---|------|
| I. Введение   | 1514 |
| II. Спектрометры электронного спинового эха   | 1516 |
| III. Магнитные дипольные взаимодействия в спектроскопии ЭСЭ                               | 1519 |
| IV. Радикальные треки   | 1523 |
| V. Релаксационный зонд. Исследование распределения по расстояниям в парах радикал — ион   | 1527 |
| VI. Методика двойного электрон-электронного резонанса в спектроскопии ЭСЭ и ее приложения | 1534 |

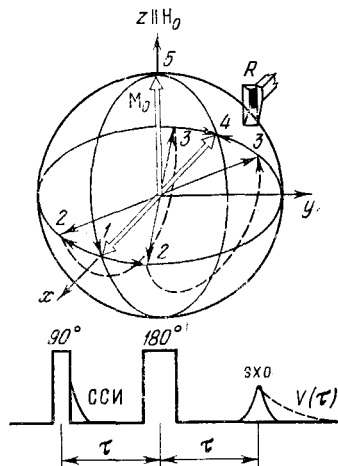
### I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие техники СВЧ в последние годы делает все более доступными методы импульсного ЭПР для различных физико-химических приложений. Среди этих методов широкое развитие получает метод электронного спинового эха (ЭСЭ) — специальный импульсный вариант ЭПР, аналогичный по своей экспериментальной постановке импульсным эхометодам в ЯМР-спектроскопии [1, 2]. В данном методе в условиях резонанса  $\omega_0 = \gamma H_0$  ( $\gamma$  — гиромагнитное отношение для электрона,  $H_0$  — внешнее магнитное поле) на спиновую систему действуют серий СВЧ-импульсов и изучают спонтанную эмиссию системы — сигнал спинового эха (рис. 1). При двухимпульсном варианте возбуждения возникает первичное эхо, при трехимпульсном — стимулированное эхо. Первый 90°-й СВЧ-импульс создает когерентное, коррелированное по фазе в начальный момент времени состояние спин-системы. Распад этого состояния на отдельные «изохроматы» в плоскости  $xy \perp \mathbf{H}_0$  системы координат, вращающейся с частотой  $\omega_0$  вокруг оси  $z$ , вызван процессами фазовой (поперечной) релаксации (со временем  $T_2$ ), а восстановление намагниченности до равновесного значения  $M_0$  вдоль оси  $z \parallel \mathbf{H}_0$  обусловлено спин-решеточной (продольной) релаксацией с характерным временем  $T_1$ . Приложенный через интервал времени  $\tau$  180°-й импульс обращает движение изохроматов, что дает в момент времени  $2\tau$  сигнал эха. Амплитуда сигнала  $V(2\tau)$  уменьшается с изменением интервала  $\tau$  между СВЧ-импульсами.

Впервые спиновое эхо для парамагнитных частиц обнаружил Блюм [3, 4] (США) при изучении растворов натрия в жидком аммиаке. Теория метода ЭСЭ в настоящее время достаточно детально разработана [5—7]. В связи с физико-химическими приложениями необходимо отметить следующие особенности метода ЭСЭ.

1. По сравнению со стационарным методом ЭПР, являющимся спектроскопией частотного диапазона, ЭСЭ есть спектроскопия временного диапазона, непосредственно регистрирующая времена эволюции спиновой системы ( $T_1$ ,  $T_2$ ).

Рис. 1. Векторная модель возникновения сигнала спинового эха;  $90^\circ$ -й импульс поворачивает вектор намагниченности  $\mathbf{M}_0$  в плоскость  $xy$  (1); распад  $\mathbf{M}_0$  на изохроматы со скоростью  $T_2^{-1}$  (2), индуцирующий сигнал свободной индукции (ССИ) в приемнике (R); поворот изохроматов  $180^\circ$ -м импульсом (3); восстановление  $\mathbf{M}_0$  вдоль направления  $-x$  (4) — образование сигнала эха; восстановление  $\mathbf{M}_0$  вдоль  $z$  за счет спин-решеточной релаксации со скоростью  $T_1^{-1}$ ; — время между импульсами,  $V(\tau)$  — спад сигнала эха при изменении  $\tau$



2. Возможность получить сигнал ЭСЭ (распад вектора общей намагниченности  $\mathbf{M}_0$  на изохроматы и последующее его восстановление) возникает за счет механизма статического, неоднородного уширения линий ЭПР, а кинетика спада сигнала ЭСЭ  $V(2\tau)$  с ростом временного интервала между СВЧ-импульсами, т. е. вид зависимости содержит информацию о разных временных стохастических процессах в спиновой системе. Эти процессы проявляются также вследствие магнитных взаимодействий, таких как магнитные дипольные (электрон-электронные и электрон-ядерные), или обменные. Таким образом, ЭСЭ позволяет исследовать магнитные взаимодействия в условиях, не осложненных неоднородным статическим уширением линий, как это имеет место в стационарном ЭПР.

3. Магнитные взаимодействия в спиновой системе ведут, кроме того, к модуляции релаксационного спада сигнала ЭСЭ. Фурье-преобразование модулированного спада дает частоты и амплитуды магнитных взаимодействий. Уникальной особенностью ЭСЭ является возможность анализа относительно слабых сверхтонких и квадрупольных взаимодействий в полиориентированных системах, что создает основу для структурных приложений метода.

4. Как импульсный вариант ЭПР-спектроскопии, ЭСЭ удобно сочетается с различными физическими, в особенности импульсными, воздействиями на исследуемую систему. Существуют кинетические варианты ЭСЭ, где парамагнитные частицы создаются светом [8], лазерным импульсом [9] или импульсом быстрых электронов [10]. Разработаны методы импульсного воздействия электрическим полем [11].

В данном обзоре мы остановимся лишь на одном из направлений физико-химических приложений метода ЭСЭ — на работах по изучению пространственных особенностей образования и реакций свободных радикалов, атомов и ионов в твердых телах. Эти исследования базируются на измерениях магнитных диполь-дипольных взаимодействий. Они были начаты в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР в 1965 г. по инициативе академика В. В. Воеводского. Обзор ранних результатов можно найти в [6, 7, 12].

## II. СПЕКТРОМЕТРЫ ЭСЭ

В настоящее время в различных лабораториях мира работают, или находятся в стадии наладки, около 30 спектрометров ЭСЭ. В зарубежных лабораториях, как правило, спектрометры собираются из отдельных, приобретаемых у различных фирм блоков. В отличие от первых моделей [6, 13, 14], сейчас конструируются когерентные спектрометры ЭСЭ. Это означает, что при фиксированной фазе возбуждающих СВЧ-импульсов известна и фаза детектируемого сигнала ЭСЭ. Когерентный спектрометр обладает более высокой чувствительностью по сравнению с некогерентным и имеет линейную характеристику — изменение амплитуды регистрируемого сигнала пропорционально амплитуде сигнала на входе приемника. Кроме того, появляется возможность прямых измерений поляризации сигнала ЭСЭ, возникающей в разных химических реакциях, т. е. явления электронной поляризации спинов [15].

Сигнал ЭСЭ возникает при действии на спиновую систему ряда СВЧ-импульсов, поворачивающих вектор  $\mathbf{M}_0$  на определенный угол  $\theta$ . В двух-импульсном варианте возбуждения амплитуда сигнала эха определяется величиной углов  $\theta_1$  и  $\theta_2$ :

$$V = V(2\tau) \sin \theta_1 \sin^2 \frac{\theta_2}{2}$$
$$\theta_{1,2} = \gamma H_1 \tau_{p,2}$$

где  $H_1$  — амплитуда СВЧ-импульса,  $\tau_p$  — его длительность. Длительность импульсов в экспериментах по исследованию фазовой или спин-решеточной релаксации должна быть значительно меньшей, чем величины  $T_1$  и  $T_2$ . Практический интерес сейчас представляют значения  $T_1, T_2 \approx 10^{-7}$  с; следовательно, должно быть  $\tau_p \approx 2 \cdot 10^{-8}$  с, что дает для  $\theta = 90^\circ$  величину  $H_1 \approx 5$  Э. Такую напряженность СВЧ магнитного поля обеспечивает источник с импульсной мощностью  $P_{\text{и}} \approx 1$  кВт [6]. Конечно, можно использовать и менее мощные источники для возбуждения сигнала ЭСЭ. Однако при этом следует иметь в виду, что при малых  $H_1$  амплитуда сигнала уменьшается пропорционально  $H_1^3$ . Кроме того, для целого ряда экспериментов, включая исследования дипольных взаимодействий и модуляционных явлений, необходимо возбуждать если не весь спектр ЭПР шириной  $\Delta H$ , то его большую часть, т. е. необходимо, чтобы выполнялось условие  $H_1 \approx \Delta H$ . Поэтому в спектрометрах ЭСЭ широкого назначения, как правило, мощность импульсов возбуждающего источника составляет  $\sim 1$  кВт.

Блок-схема спектрометра 3 см-диапазона длин волн в общем виде дана на рис. 2. В качестве источника СВЧ-импульсов обычно используют одну или несколько ламп бегущей волны (ЛБВ), выступающих в качестве усилителя мощности задающего клистрона; СВЧ-тракт спектрометра содержит стандартные для ЭПР-спектроскопии элементы: аттенюаторы, циркуляторы, фазовращатели, вентили. Резонатор, в отличие от ЭПР-спектроскопии, не должен обладать высокой добротностью  $Q$  (см. ниже). Помимо подстройки частоты, в нем обычно предусмотрена возможность уменьшения добротности путем введения в пучность электрического поля поглощающего элемента типа угольного или ферритовой пластинки. До поступления на синхронный (балансный) детектор сигнал дополнительно усиливают с помощью специальных малошумящих и малоинерционных ЛБВ. После детектора сигнал в виде импульса поступает в блок обработки, который включает элементы, преобразующие сигнал в цифровую форму, систему накопления сигнала и его обработки с целью подавления шума. В цифровой или аналоговой форме сигнал подается на регистрирующее устройство — самописец, перфоленду, другой цифровой индикатор или ЭВМ.

Важнейший элемент спектрометра ЭСЭ — программный генератор. Управляя ЛБВ или СВЧ-переключателями, он обеспечивает формирование последовательностей СВЧ-импульсов, определяет их длительность  $\tau_p$ , интервалы между импульсами и временную развертку этих интерва-

лов, частоту повторения серий импульсов, управляет блоком обработки сигнала и блоком регистрации. Наконец, каждый спектрометр содержит блок развертки и градуировки постоянного магнитного поля  $H_0$ .

Чувствительность идеального когерентного спектрометра ЭСЭ по расчетным оценкам, проведенным в [6], составляет  $10^{10} \div 10^{11}$  спинов в образце при времени фазовой релаксации  $T_2 = 3 \cdot 10^{-7}$  с, времени спин-решеточной релаксации  $T_1 = 3 \cdot 10^{-6} \div 10^{-4}$  с и времени регистрации сигнала 1 с, что соответствует чувствительности современных стационарных спектрометров ЭПР. Повышение чувствительности достигается увеличением времени регистрации за счет увеличения числа накоплений. Отметим, что данных об измерениях чувствительности спектрометров ЭСЭ,

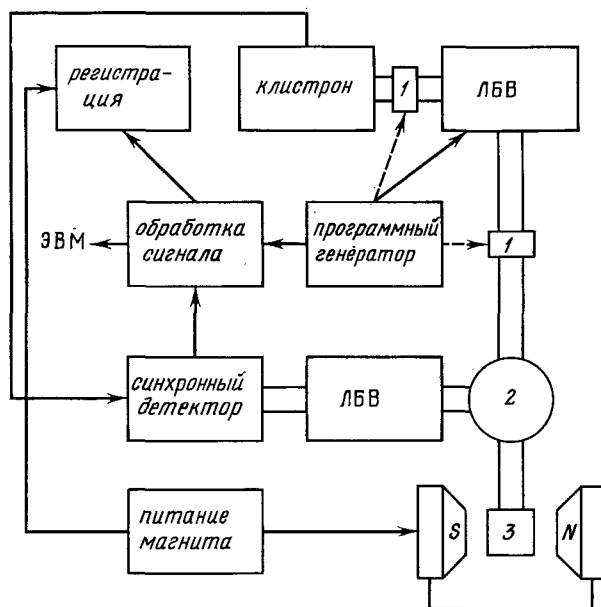


Рис. 2. Обобщенная блок-схема спектрометра ЭСЭ; 1 — СВЧ-переключатель, 2 — циркулятор, 3 — резонатор, ЛБВ — лампы бегущей волны

что необходимо для сопоставления с расчетными значениями, насколько нам известно, в литературе пока нет.

Как для всякой спектроскопии временного диапазона, для ЭСЭ наиболее существенным параметром спектрометра является его временная разрешающая способность. Под этим параметром следует понимать минимальное время релаксации, например, время фазовой релаксации  $T_2$ , регистрируемое спектрометром ( $T_{2,min}$ ). Для идеального спектрометра при возбуждении последовательностью импульсов  $90-180^\circ$  с длительностью  $\tau_p$  и  $2\tau_p$  имеем:

$$T_{2,min}^{ид} \geq 3\tau_p$$

В случае реального спектрометра, кроме того, существенный вклад вносит так называемый «звон» резонатора. При импульсном воздействии на резонатор возникает отраженный сигнал, который имеет задний фронт в виде экспоненты, затухающей с постоянной времени  $t_0 = Q/2\omega_0$ . Этот сигнал перегружает усилитель СВЧ на время [6]:

$$\tau_{зв} = t_0 \ln P_{и}/pP_{ш}$$

где  $P_{и}$  — мощность СВЧ-импульса,  $P_{ш} = kT\omega_0/2Q$  — мощность шумов,  $p$  — коэффициент усиления. Таким образом, минимальное время  $T_2$ , регистрируемое спектрометром, увеличивается на величину  $\tau_{зв}$ :

$$T_{2,min} \geq 3\tau_p + \tau_{зв}$$

При  $P_{\text{и}} = 1$  кВт,  $Q = 500$ ,  $T = 300$  К,  $p = 100$  это дополнительное, так называемое время «звона», или «мертвое» время спектрометра оказывается равным  $\sim 120$  нс. С учетом того, что коммутирующие СВЧ-устройства в настоящее время обладают быстродействием  $\sim 10 \div 20$  нс, реальная разрешающая способность спектрометра составляет  $200 \div 300$  нс. Близкие величины дают и другие, более точные оценки, сделанные в [5, 6]. Простейший путь уменьшения  $T_{2,\text{min}}$  за счет снижения  $Q$  до малых величин, очевидно, неприемлем, поскольку чувствительность спектрометра пропорциональна  $Q^{1/2}$  [5, 6].

Наиболее детально в литературе последнего времени описан когерентный спектрометр Института химической кинетики и горения СО АН СССР [16, 17]. Одна из особенностей этого прибора — возможность иметь СВЧ-импульсы мощностью до 5 кВт при их минимальной длительности 20 нс, что обеспечивается магнетроном, работающим в режиме синхронизации его частоты и фазы СВЧ-колебаниями усилительного каскада на ЛБВ; при использовании только ЛБВ мощность импульса составляет 1 кВт. Другая особенность — применение модуляции фазы СВЧ для подавления сигнала «звона» резонатора и повышения временной разрешающей способности. Сигнал ЭСЭ возбуждается с определенной частотой повторения циклов «импульс ( $90^\circ$ ) — импульс ( $180^\circ$ ) — эхо». Если в каждом четном цикле фазу первого импульса менять на противоположную, то в четных циклах фаза сигнала эха также будет повернута на  $180^\circ$  по сравнению с фазой сигнала в нечетных циклах. При этом величина сигнала «звона», как не зависящая от фазы импульсов, будет одинаковой для четных и нечетных циклов. Проводя вычитание сигналов от четных и нечетных циклов в блоке обработки, можно подавить сигнал «звона». Разрешающая способность этого спектрометра  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  с.

Программный генератор (программатор) спектрометра формирует серию из четырех импульсов, один из которых применяется для внешней синхронизации и один — строб-импульс. Дискретно через 1 нс регулируются длительность импульсов и интервалы между ними. Эти интервалы изменяются автоматически с заданным шагом и скоростью. Программатор вырабатывает также импульс, вращающий фазу  $90^\circ$ -го СВЧ-импульса и обеспечивает временную развертку самописца в спектрометре.

Стабильность и удобство работы спектрометра обеспечивает также специальное устройство для стабилизации поля и его развертки по датчику ЯМР, позволяющее фиксировать поле с точностью  $3 \cdot 10^{-4}\%$ , изменять его с заданной скоростью в установленном диапазоне при непрерывной цифровой индикации значения  $H_0$ .

Модифицированный вариант спектрометра ЭСЭ, описанного ранее в работе [18], кратко рассмотрен в [19]. Этот спектрометр работает в лаборатории фирмы Белл (США). В качестве источника СВЧ-импульсов длительностью 20 нс используется ЛБВ мощностью до 1 кВт, управляемая модулятором, который, в свою очередь, запускается программным генератором. В схеме регистрации применяется когерентный приемник гомодинного типа с видеоусилителем, строб-интегратором и самописцем. В спектрометре использован оригинальный резонатор проходного типа с высоким фактором заполнения и малыми размерами, удобный для работы при 4,2 К. В двухимпульсном варианте величина  $\tau$  при регистрации спадов сигнала ЭСЭ меняется в интервале  $0,14 \div 2,4$  мкс. В [20] дано описание волноводной линии задержки, позволяющей уменьшить на  $\sim 30\%$  мертвое время спектрометра.

В работе [21] описан спектрометр ЭСЭ для кинетических исследований в импульсном радиолизе (Аргоннская национальная лаборатория, США). Источником СВЧ-импульсов служит ЛБВ мощностью 10 Вт, усиливающая СВЧ-импульсы клистрона, сформированные с помощью быстродействующего (10 нс) переключателя. При этом  $90^\circ$ -й импульс имеет длительность  $30 \div 100$  нс, что создает в резонаторе отражательного типа поле  $H_1 \approx 1$  Э. В схеме используются еще два менее быстродействующих переключателя для защиты приемной части спектрометра от импульсов

перегрузок. В приемнике может быть использована или низкошумящая ЛБВ, или униполярный усилитель на полевых транзисторах. Особенность спектрометра — применение его совместно с ускорителем Ван-Граафа на 3 МэВ, позволяющего облучать образцы интенсивными электронными импульсами длительностью  $5 \div 100$  нс при силе тока в импульсе  $\sim 2$  А. В образце объемом  $10^{-4}$  л такие импульсы создают концентрацию радикалов  $\sim 10^{-3}$  М в водных средах. В кинетических экспериментах изменяли время между электронным импульсом и первым  $90^\circ$ -м СВЧ-импульсом. Часть установки, находящаяся в не защищенной от излучения зоне и включающая блоки СВЧ-системы и контроля и блок постоянного магнитного поля  $H_0$ , имела дистанционное управление.

Известно, что в радиационных экспериментах с использованием, например, стационарного ЭПР-метода всегда возникают проблемы в связи с сигналами от ампул или кювет, содержащих исследуемый образец. В [21] предложен оригинальный прием уменьшения или даже исключения этого сигнала. Если спектрометр ЭСЭ работает в режиме детектирования сигнала с включенным импульсом радиации ( $A$ ) и без импульса ( $B$ ), то фазу сигнала  $B$  перед накоплением можно инвертировать, так что в накопителе будут аккумулироваться сигналы разности  $A-B$ , содержащие лишь короткоживущую составляющую спектра ЭПР. В [21] приведен пример такого эксперимента с исключением долгоживущего сигнала в кварце и выделением линий спектра короткоживущего радикала  $\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ , возникающего при облучении раствора ацетата калия.

Из других описанных в литературе спектрометров, на которых в настоящее время ведутся активные исследования, отметим второй прибор Аргоннской лаборатории [22] и аналогичный спектрометр Корнельского университета (США) [23], спектрометр Хьюстонского университета (США) [24]. В Голландии в Лейденском университете спектрометр ЭСЭ [25] применяется для изучения триплетных состояний, а в Дельфтском университете для исследований модуляционных явлений используются спектрометры ЭСЭ как 3 см- [26], так и 8 мм-диапазонов [27]. Полный список спектрометров, их некоторые технические характеристики и основные направления проводимых на них исследований приведены в [28].

### III. МАГНИТНЫЕ ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЭСЭ

Исследование пространственного распределения парамагнитных центров в твердых телах основано на теории диполь-дипольных магнитных взаимодействий, развитой применительно к методике ЭСЭ. Обзор современного состояния теории можно найти в [6, 7, 29, 30]. Мы остановимся лишь на наиболее существенных для приложений результатах.

Окружающие спины  $k$  создают в месте локализации рассматриваемого спина  $p$  локальное поле  $\Delta H_p$ , зависящее от взаимного расположения спинов в решетке и от временных изменений ориентаций окружающих спинов. Соответствующий этому полю сдвиг резонансной частоты двух спинов  $s/S=1/2$  определяется как

$$\Delta\omega_{pk}(t) = \gamma^2 \hbar r_{pk}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{pk}) m_k(t) = A(r_{pk}) \cdot m_k(t)$$

где  $m_k$  — проекция спина  $k$  на направление внешнего поля  $H_0$ ,  $\theta_{pk}$  — угол между вектором  $\mathbf{r}_{pk}$  и полем  $\mathbf{H}_0$ . Для ансамбля спинов  $k$  сдвиги суммируются:

$$\Delta\omega_p(t) = \sum_k \Delta\omega_{pk}(t)$$

Вклад этого взаимодействия во временной спад амплитуды сигнала спинового эха определяется соотношением:

$$V(t) = V_0 \left\langle \exp \left[ i \int_0^t S(t) \Delta\omega_p(t) dt \right] \right\rangle_t >_p$$

где  $S(t) = 1$  во временном интервале  $(0, \tau)$ ,  $S(t) = -1$  для интервала  $(\tau, 2\tau)$  в двухимпульсном варианте ЭСЭ. Усреднение по  $t$  ведется по всем реализациям временных изменений  $m_k(t)$ , усреднение по  $p$  учитывает пространственное расположение спинов  $k$  относительно спинов  $p$ . Если имеется только два спина  $p$  и  $k$  на расстоянии  $r_{pk}$ , то вклад за счет диполь-дипольного взаимодействия для спина  $k$  в спад сигнала ЭСЭ спина  $p$  следует также усреднить по времени:

$$V_p(t) = \left\langle \exp \left[ iA(r_{pk}) \int_0^t S(t) m_k(t) dt \right] \right\rangle_t$$

Сдвиг резонансных частот спинов со временем меняется вследствие случайных переворотов спинов. Такое случайное изменение резонансной частоты спинов называется спектральной диффузией. Обычно рассматривают два механизма случайных переворотов спинов: спин-решеточную релаксацию и процесс, в котором меняется взаимная ориентация спинов (флип — флоп-перевороты). В последнем случае происходит пространственная миграция спинового возбуждения — спиновая диффузия. Если спин-решеточная релаксация вносит определяющий вклад в случайные изменения резонансных частот, такие спиновые системы называются образцами типа  $T_1$ . Если спектральная диффузия индуцируется случайными переворотами спинов в ходе спиновой диффузии, такие системы называются образцами типа  $T_2$ .

Другой механизм фазовой релаксации за счет диполь-дипольного взаимодействия связан со специфическим импульсным воздействием на систему спинов в методе ЭСЭ:  $180^\circ$ -й импульс изменяет ориентацию локального поля  $\Delta H_p$ , создаваемого спинами  $k$ , т. е. осуществляет «мгновенный» переброс резонансной частоты спинов. За счет этого возникает релаксация по так называемому механизму мгновенной диффузии. Даже если спектральная диффузия полностью «заморожена», диполь-дипольное взаимодействие между спинами приводит к спаду сигналов ЭСЭ по механизму мгновенной диффузии. Если за времена наблюдения спины  $k$  случайным образом (за счет спин-решеточной релаксации или спиновой диффузии) успевают изменить свою ориентацию, то они вносят вклад в спад сигнала ЭСЭ по механизмам как мгновенной, так и спектральной диффузии. Вклад механизма мгновенной диффузии очень сильно зависит от амплитуды  $H_1$  и продолжительности  $\tau_p$  СВЧ-импульсов, от соотношения между амплитудой СВЧ-поля  $H_1$  и общей шириной и формой линии спектра ЭПР ( $g(\omega)$ ).

Случайные перевороты спинов описываются в рамках различных модельных временных распределений. При этом предполагается либо одинаковая средняя скорость переворотов для всех спинов  $W$ , либо вводится распределение спинов по скоростям переворотов, например, в виде

$$\varphi(W) dW = \left( \frac{3W_{\max}}{2\pi} \right)^{1/2} W^{-3/2} \exp \left( -\frac{3W_{\max}}{2W} \right) dW \quad (1)$$

где  $W_{\max}$  — наиболее вероятная скорость переворотов. С использованием таких временных распределений проведен расчет спада сигнала ЭСЭ для модельного случая равномерного распределения спинов в пространстве [29].

Парамагнитные центры могут быть распределены в решетке твердого тела равномерно или неравномерно. В первом случае они могут стабилизироваться с одинаковой вероятностью в любом узле решетки. Например, такого типа распределение наблюдается в замороженных стеклообразных разбавленных растворах стабильных радикалов или комплексов парамагнитных ионов. Пространственное распределение парамагнитных центров может быть описано с помощью парной функции распределения частиц  $n(r)$ , которая характеризует вероятность найти парамагнитный центр на расстоянии  $r$  от выделенного парамагнитного центра.

Если парамагнитные частицы распределены в образце парами и внутривпарное распределение по расстоянию задается функцией  $n(r)$ , то спад сигнала ЭСЭ описывается выражением:

$$V(2\tau) = \int V_p(2\tau, r) n(r) d^3r$$

В случае равномерного распределения частиц в образце со средней концентрацией  $c_{cp}$  получим [29]:

$$V(2\tau) = \exp \left\{ -c_{cp} \int d^3r [1 - V_p(2\tau, r)] \right\}$$

Так в общем случае решается задача описания кинетики спада сигнала ЭСЭ, обусловленного магнитными диполь-дипольными взаимодействиями частиц. Как правило, решение для широкого интервала времен  $\tau$  может быть получено только численно. К настоящему времени проанализирован широкий круг модельных задач, в которых варьировалось пространственное распределение парамагнитных центров и использовались различные типы случайных процессов для описания спектральной диффузии [29, 31].

Наибольшую практическую ценность представляют результаты для систем с равномерным распределением парамагнитных частиц. Для таких систем возможно сопоставление с экспериментом, они служат эталоном сравнения в случае неравномерного распределения частиц. Расчет кинетики спада сигнала ЭСЭ за счет диполь-дипольных взаимодействий для равномерного распределения был проведен как для одной скорости перебо́ротов спинов  $W$ , так и для распределения по скоростям типа (1). В последнем случае, например, кинетическое выражение имеет вид:

$$V(2\tau) = \exp \left\{ 10^{-18} c_{cp} \left[ Q_B(\tau, W_{\max}) + \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle_{g(\omega)} Q_A(\tau, W_{\max}) \right] \right\}$$

где  $\langle \dots \rangle_{g(\omega)}$  означает усреднение по распределению  $g(\omega)$  частот в спектре ЭПР. Показатель экспоненты, пропорциональный величине  $Q_B$ , отражает вклад спектральной диффузии в спад сигнала ЭСЭ, а пропорциональный  $Q_A$  — вклад механизма мгновенной диффузии. Величины  $Q_A$  и  $Q_B$  рассчитаны численно в зависимости от  $\tau$  и  $W_{\max}$  и приведены в [29, 30].

Наблюдаемый экспериментально спад сигнала ЭСЭ в двухимпульсном методе связан не только с диполь-дипольными взаимодействиями между электронными спинами, но и с влиянием ядер матрицы и спин-решеточной релаксации на фазовую релаксацию спинов. Эти механизмы, внося существенный вклад в затухание амплитуды сигнала ЭСЭ, практически ограничивают временной интервал, в котором ведутся исследования от времени «звона» резонатора ( $\sim 0,3$  мкс) до величин  $\tau = 2 \div 3$  мкс. В указанном интервале функции  $Q_A$  и  $Q_B$  можно представить в виде линейных функций по  $\tau$  для значений  $W_{\max}$ , лежащих соответственно в интервалах  $0 \div 10^4$  и  $10^3 \div 10^5$  с<sup>-1</sup>. Это позволяет представить в общем виде для систем с равномерным распределением спад сигнала ЭСЭ [6, 7, 30]:

$$V(2\tau) = V(0) \exp(-2b\tau)$$

$$b = b_0 + \left[ \alpha_C + \alpha_M \left\langle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\rangle_{g(\omega)} \right] c_{cp} \quad (2)$$

$$b_0 = m\tau^n + T_{2f}^{-1}, \quad \alpha_M c_{cp} = \Delta$$

где  $m\tau^n$  — член, соответствующий электронно-ядерному взаимодействию,  $n = 1 \div 2$ ,  $T_{2f}^{-1}$  — скорость фазовой релаксации, обусловленной спин-решеточным взаимодействием. В предельном случае, когда коэффициент  $\alpha_M = 8,2 \cdot 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с, величина  $\Delta$  соответствует статической дипольной ширине линии.



Закономерности типа (2) обнаружены при изучении фазовой релаксации целого ряда систем с равномерным распределением парамагнитных частиц [6, 7]. Изучая зависимость скорости фазовой релаксации от средней концентрации и  $\theta$  при известном спектре ЭПР, форма которого определяется видом  $g(\omega)$ , можно получить данные о  $\alpha_c$  и  $\alpha_m$ . В качестве примера на рис. 3 приведены данные о концентрационной зависимости скорости фазовой релаксации для стеклообразных растворов ионов  $VO^{2+}$  в серной кислоте и для растворов стабильного радикала дифенилпикрилгидразила в метаноле (77 К), а на рис. 4 представлены зависимо-

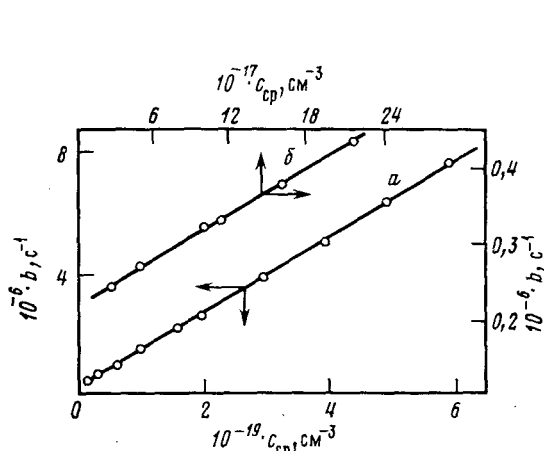


Рис. 3

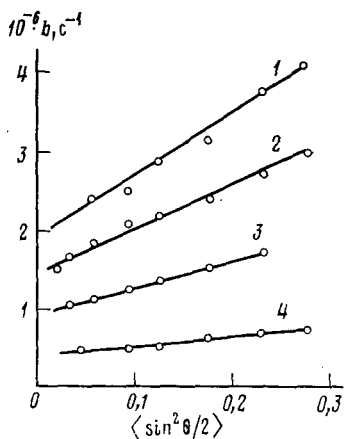


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости фазовой релаксации от концентрации для ионов  $VO^{2+}$  в замороженных водных растворах серной кислоты (а) и для замороженных растворов дифенилпикрилгидразила в метаноле (б); температура 77 К [6, 7]

Рис. 4. Зависимости скорости фазовой релаксации для радикалов  $\dot{C}_6H_5ON$  в метаноле (77 К) от условий возбуждения спектра ( $\theta = \gamma H_1 \tau_p$ ) при различных концентрациях радикалов ( $cm^{-3}$ ): 1 —  $3 \cdot 10^{19}$ , 2 —  $2,2 \cdot 10^{19}$ , 3 —  $1,3 \cdot 10^{19}$ , 4 —  $0,4 \cdot 10^{19}$ . Внешнее магнитное поле  $H_0$  фиксировано и соответствует центральной линии триплета спектра ЭПР радикала  $\dot{C}_6H_5ON$  [6, 7]

сти скорости фазовой релаксации от величины  $\langle \sin^2 \theta / 2 \rangle$  для радикалов  $\dot{C}_6H_5ON$  в  $\gamma$ -облученном при 77 К метаноле. Отметим, что для поглощенных доз  $\gamma$ -облучения, больших 2000 Гр, эти радикалы стабилизируются в матрице равномерно [32].

Таким образом, вместе с результатами по изучению зависимости амплитуды сигнала ЭСЭ от  $\tau$  исследователь получает достаточно полный набор экспериментальных данных, характеризующих физический механизм фазовой релаксации в спиновой системе. В свою очередь, что особенно важно для приложений, исследование фазовой релаксации открывает также пути изучения пространственного распределения парамагнитных центров в твердых телах.

В соответствии с изложенным выше, пространственное распределение частиц определяет кинетику спада сигнала ЭСЭ в двухимпульсном методе. Как для всякой обратной задачи, прямо получить сведения о взаимном пространственном распределении частиц в исследуемой системе, которое можно, например, характеризовать парной функцией распределения  $n(r)$  ( $n(r)$  — вероятность найти частицы на расстоянии  $r$  друг от друга), из кинетики  $V(2\tau)$  не представляется возможным. Есть два пути, облегчающие эту задачу. Первый — расчет  $V(2\tau)$  для разных  $n(r)$ . На этом пути в последнее время получен ряд интересных результатов, требующих, однако, прямой экспериментальной проверки [31]. Второй путь — моделирование исследуемой функции  $n(r)$  известной функцией для равномерного распределения частиц в ограниченном выделенном объеме, что соответствует введению понятия локальной концентрации  $c_{лок}$ . Если считать, что частицы по какой-то причине локали-

зованы равномерно в некотором объеме  $v_{\text{лок}} < v_0$ , где  $v_0$  — объем образца, то спад сигнала ЭСЭ можно записать в виде:

$$V(2\tau) = \exp\{-c_{\text{лок}} \int d^3r [1 - V_p(2\tau, r)]\}$$

и далее считать, что в этом приближении для систем с неравномерным распределением частиц выполняются закономерности типа (2), где в качестве концентрации выступает величина  $c_{\text{лок}} = c_{\text{ср}} v_0 / v_{\text{лок}}$ . Такие модельные представления о пространственной неоднородности или о наличии  $c_{\text{лок}}$  широко используются при исследовании радикальных треков в облученных твердых веществах.

#### IV. РАДИКАЛЬНЫЕ ТРЕКИ

При облучении образца ионизирующая частица вдоль своего пути в твердом теле создает положительно заряженные ионы и электроны. В результате серии химических превращений эти первичные продукты радиолиза могут трансформироваться в свободные радикалы или атомы, образующие пространственно локализованный трек. Возникновение таких треков, особенно для частиц с высокой плотностью ионизации

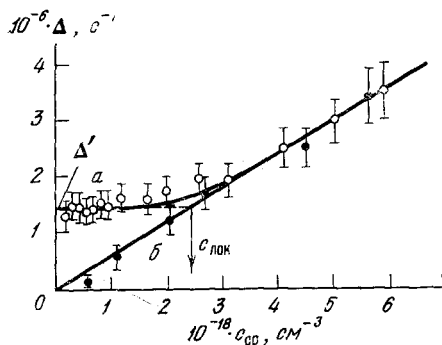


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости дипольной ширины линии  $\Delta$  от средней концентрации ион-радикалов  $O^-$ , стабилизированных после  $\beta$ - (а) и  $\gamma$ -облучения (б) 9 М водных растворов NaOH при 77 К [33]. Локальная концентрация может быть получена из величины  $\Delta'$  или из области перегиба кривой  $\Delta(c_{\text{ср}})$ , где  $c_{\text{ср}} = c_{\text{лок}}$

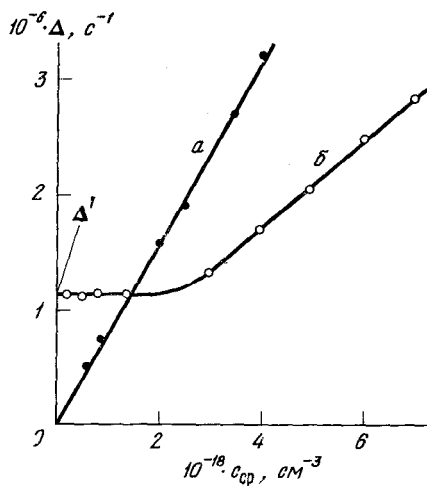


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость дипольной ширины линии от концентрации парамагнитных частиц, наблюдаемая при  $\beta$ -облучении 1 М растворов ионов  $Cd^{2+}$  в метаноле при 77 К [34]; а — ион-радикалы  $Cd^+$ , б — радикалы  $\dot{C}H_2OH$

( $\alpha$ -,  $\beta$ -частицы, продукты ядерных реакций), было обнаружено и исследовано методом ЭСЭ в работах, обзор которых дан в [6, 7, 12]. Мы кратко остановимся лишь на наиболее существенных результатах, полученных в последнее время.

Трековые эффекты проявляются наиболее ярко при изучении зависимости скорости релаксации от поглощенной дозы  $D$  или от средней концентрации радикалов в ходе облучения ( $c_{\text{ср}} = G_R D$ ,  $G_R$  — радиационный выход радикалов). Типичный результат для ион-радикалов  $O^-$ , образующихся вместе с захваченным электроном при  $\beta$ -облучении водного 9 М раствора NaOH при 77 К, дан на рис. 5, кривая а [33]. В этой системе кинетика фазовой релаксации для ион-радикала  $O^-$  описывается соотношениями (2), где  $n=2$ , а основной вклад в скорость фазовой релаксации вносит механизм мгновенной диффузии. Скорость фазовой ре-

лаксации  $b$  и дипольная ширина  $\Delta$  практически не меняются в области малых концентраций радикалов (до перекрывания треков). Затем, когда поглощенная доза и средняя концентрация растут, становится существенным дипольное взаимодействие между радикалами из разных треков. Эти параметры ( $b$  и  $\Delta$ ) начинают линейно изменяться в зависимости от средней концентрации, как для случая равномерного распределения радикалов, или для  $\gamma$ -облученных образцов (рис. 5, кривая б), где трековые эффекты могут проявляться только в области очень малых поглощенных доз облучения.

Не обнаружено трековых эффектов и при изучении в ходе  $\gamma$ - и  $\beta$ -радиолиза концентрационной зависимости скорости релаксации для другой частицы, стабилизирующейся в этой системе — захваченного электрона.

На рис. 6 показаны результаты исследований метанола с добавками ионов  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,1 \div 1,0 \text{ M}$ ), выступающих в качестве акцептора захваченного электрона. Ранее данные о трековых эффектах были получены для радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$  в замороженном при 77 К метаноле и для его кислых растворов [6]. Система с акцептором оказалась более информативной: удается исследовать фазовую релаксацию как метанольных радикалов, так и ион-радикалов  $\text{Cd}^+$ , поскольку их спектры ЭПР перекрываются лишь частично. В [34] детально изучена фазовая релаксация для этих частиц. На основе анализа механизма мгновенной диффузии удалось получить зависимость дипольной ширины линии  $\Delta$  от поглощенной дозы или от концентрации в ходе облучения (рис. 6).

Из величины дипольного уширения  $\Delta'$  в области трековых эффектов или из концентрации радикалов, соответствующей переходной области, где  $c_{\text{ср}} = c_{\text{лок}}$ , определяется локальная концентрация радикалов в треке:

$$c_{\text{лок}} = \Delta' / \alpha_p$$

В экспериментах для тех же систем с равномерным распределением радикалов ( $\gamma$ -облучение) определяется значение  $\alpha_p$ . Считая далее, что радикальный трек — бесконечно длинный цилиндр, в котором частицы расположены равномерно, можно определить радиус радикального трека:

$$R_{\text{тр}} = \left( \frac{G_R \cdot \overline{\text{ЛПЭ}}}{100\pi c_{\text{лок}}} \right)^{1/2}$$

где  $\overline{\text{ЛПЭ}}$  — среднее значение линейной передачи энергии для данного типа излучения.

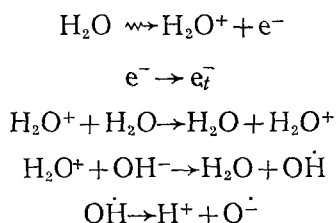
Для ограниченного объема той или иной формы вклад диполь-дипольного взаимодействия в спад сигнала ЭСЭ отличается от вклада для бесконечного образца, даже если внутри ограниченного объема частицы расположены равномерно. Поправки для  $R_{\text{тр}}$  за счет этого эффекта рассчитаны в работе [35]. Величина  $G_R$  определяется независимо методом стационарного ЭПР из данных о величине средней концентрации радикалов при разных дозах облучения (кривая накопления радикалов). Естественно, что когда линейная зависимость от концентрации скорости релаксации или  $\Delta$  обнаруживается во всем исследуемом диапазоне доз, то в этом случае возможны только оценки верхнего предела значений  $R_{\text{тр}}$ .

Изучение фазовой релаксации позволяет определить локальную концентрацию парамагнитных частиц в твердом теле до значений  $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В некоторых случаях, например, для атомов водорода [36], удастся измерять концентрации до  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , если использовать методику последовательных серий, где исследуется кинетика восстановления сигнала ЭСЭ в зависимости от частоты повторения серий СВЧ-импульсов. Кинетика восстановления сигнала ЭСЭ в этом случае определяется спин-решеточной релаксацией и спиновой диффузией; последняя зависит также от величины диполь-дипольного взаимодействия между парамагнитными частицами, что открывает возможность для оценок  $c_{\text{лок}}$ .

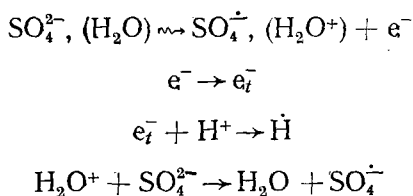
В [36] изучена кинетика спин-решеточной релаксации в зависимости от концентрации парамагнитных частиц в  $\alpha$ - и  $\beta$ -облученных 8 М растворах серной кислоты при 77 К. Для  $\alpha$ -треков найдены те же величины локальной концентрации атомов водорода ( $10^{18}$  см $^{-3}$ ), что и при исследованиях фазовой релаксации в данной системе [37]. При  $\beta$ -облучении удалось, в отличие от [37], получить более точную оценку локальной концентрации:  $[\dot{H}]_{\text{лон}} = 1_{-0,5}^{+1,0} \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ .

Таким образом, в настоящее время получены данные о радикальных треках в щелочных, кислых и спиртовых стеклах. Механизм радиоллиза в этих системах достаточно хорошо изучен и включает, главным образом, ионные и радикальные стадии, приводящие к стабилизации при низких температурах радикалов двух типов — образующихся за счет реакций вторичных электронов  $\dot{R}(-)$  и за счет реакций положительных ионов  $\dot{R}(+)$ .

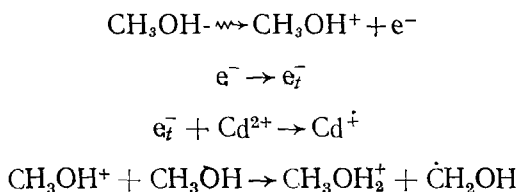
В щелочных стеклах предшественником захваченного электрона  $e^-$  является вторичный электрон  $e^-$ , а предшественником иона  $O^-$  — ион  $H_2O^+$  [38]:



В кислых стеклах основные процессы образования радикалов могут быть представлены схемой [39]:



В этом случае предшественник атома  $\dot{H}$  — вторичный электрон, а ион-радикалов  $SO_4^{\cdot-}$  — ионизованное состояние воды или  $SO_4^{2-}$ . В случае растворов метанола с  $Cd^{2+}$  также легко выделяются предшественники радикальных частиц, поскольку основные процессы описываются схемой:



В указанных системах с помощью метода ЭСЭ удается изучить пространственное распределение радикалов двух типов —  $\dot{R}(+)$  и  $\dot{R}(-)$ . Обобщенные данные для  $\beta$ -излучения приводятся в таблице.

Из данных таблицы следует: 1) треки для радикалов  $\dot{R}(+)$ , предшественниками которых являются положительные ионы, имеют радиусы 30÷50 Å и характеризуются локальной концентрацией радикалов  $10^{18} \div 10^{19}$  см $^{-3}$ ; 2) если предшественник радикала — вторичный электрон, то размер радикального трека возрастает до величин, превышающих 100 Å или более, а локальная концентрация для доз, больших  $5 \cdot 10^3$  Гр, соответствует средней; 3) радиационные выходы  $G_{\dot{R}(+)}$  и  $G_{\dot{R}(-)}$  в изученных системах практически равны между собой.

Эти данные находят свое объяснение при детальном анализе элементарных стадий образования, транспорта и стабилизации радикальных

Данные о радиационных выходах радикалов, их локальных концентрациях и размерах треков для некоторых  $\beta$ -облученных, замороженных при 77 К полярных растворов [33—37]

| Раствор                                       | $\dot{R}(+)$                        | $\dot{R}(-)$     | $G_R$<br>(на 100 эВ) | $10^{-18} c_{\text{лок}},$<br>$\text{см}^{-3}$ | $R_{\text{тр}}, \text{Å}$ |
|---|-------------------------------------|------------------|----------------------|--|---------------------------|
| 8 M $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | $\text{SO}_4^{\cdot-}$              | —                | 1,5                  | 600  | 30                        |
| 8 M $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | —                                   | $\dot{\text{H}}$ | 1,5                  | 1  | 400                       |
| 9 M NaOH                                      | $\text{O}^{\cdot-}$                 | —                | 2,6                  | 400  | 50                        |
| 9 M NaOH                                      | —                                   | $e_1^-$          | 2,7                  | 20   | 160                       |
| 1 M $\text{Cd}^{2+}$ в $\text{CH}_3\text{OH}$ | $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ | —                | 2,5                  | 1000   | 25                        |
| 1 M $\text{Cd}^{2+}$ в $\text{CH}_3\text{OH}$ | —                                   | $\text{Cd}^+$    | 2,5                  | 30   | 130                       |

продуктов радиолиза для изученных систем. Радиус радикального трека частиц  $\dot{R}(+)$  определяется как размерами области ионизации, так и реакциями миграции положительного заряда. Пространственное распределение частиц  $\dot{R}(-)$  определяется длиной пробега вторичных электронов до их термализации и захвата ловушкой или акцептором и реакцией обратной рекомбинации. Подробное обсуждение этих вопросов выходит за рамки данного обзора; оно проведено в работах [34, 40—42]. Отметим лишь, что полученные методом ЭСЭ результаты могут рассматриваться как прямое подтверждение модельных представлений о пространственном распределении радикалов в треке заряженной частицы, выдвинутых еще в пятидесятых годах Ли [43], Греем [44], Фрелихом и Платцманом [45].

Проведены также исследования метанола с акцептором  $\text{Cd}^{2+}$  при облучении частицами с более высокими значениями ЛПЭ, чем для  $\beta$ -частиц [40]. Получены два интересных результата. Во-первых, обнаружен широкий диапазон значений поглощенной дозы, в котором скорость фазовой релаксации не зависит от дозы (до концентраций  $[\text{C}\dot{\text{H}}_2\text{OH}] \sim 1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), что свидетельствует о высоких значениях  $c_{\text{лок}}$  для этих систем. Во-вторых, оказалось, что только 10÷20% радикалов  $\text{C}\dot{\text{H}}_2\text{OH}$  участвует в формировании сигнала ЭСЭ, а остальные частицы имеют время фазовой релаксации  $T_2 < T_{2,\text{min}}$  (в рассматриваемых экспериментах  $T_{2,\text{min}} = 400 \text{ нс}$ ) и не вносят вклада в амплитуду сигнала ЭСЭ. Очевидно, что для радикалов с коротким  $T_2$  локальная концентрация выше  $10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Предполагается, что они стабилизируются в центральной части трека.

Важным подтверждением справедливости указанной неоднородной по радиусу трека стабилизации радикалов послужили опыты по фотоотжигу в таких системах. Под действием УФ-света ионы  $\text{Cd}^+$  взаимодействуют с метанолом, в результате чего образуются радикалы  $\text{C}\dot{\text{H}}_2\text{OH}$ , которые за счет серии фотохимических превращений и диффузии имеют хаотическое, равномерное пространственное распределение в матрице. На рис. 7 показано изменение амплитуды сигнала ЭСЭ радикалов  $\text{C}\dot{\text{H}}_2\text{OH}$  в ходе фотоотжига. Частичная рекомбинация приводит к некоторому уменьшению концентрации радикалов, определенной стационарным методом ЭПР. В то же время интенсивность сигнала ЭСЭ возрастает в шесть раз. Диффузия радикалов из плотной части трека увеличивает время их фазовой релаксации, что, в свою очередь, приводит к росту интенсивности сигнала ЭСЭ.

Описанные эксперименты показывают, что радикальный трек имеет сложную пространственную структуру, и предположение о цилиндрах с равномерным распределением парамагнитных частиц может применяться для интерпретации экспериментальных данных только в качестве первого приближения.

В общем случае локальная концентрация есть некоторая усредненная характеристика пространственного распределения частиц. Интер-

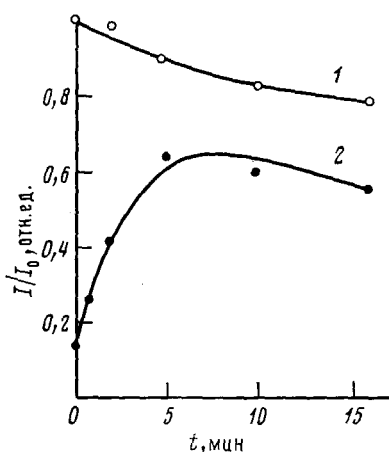


Рис. 7

Рис. 7. Изменение относительной амплитуды  $I/I_0$  сигналов ЭПР (1) и ЭСЭ (2) для радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$  в ходе фотоотжига при 77 К. Образец — метанол, облученный  $\alpha$ -частицами и ядрами отдачи  ${}^7\text{Li}$  реакции  ${}^{10}\text{B} (n, \alpha) {}^7\text{Li}$  [40];  $t$  — время отжига

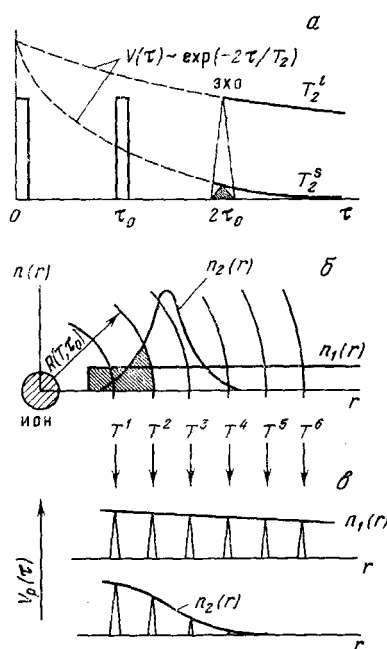


Рис. 8

Рис. 8. Схема, поясняющая метод определения функции распределения по расстояниям в парах ион — радикал по данным ЭСЭ; а — два типа сигналов ЭСЭ, возникающих при фиксированном  $t$ , от близких к иону радикалов (малые  $T_2 = T_2^s$ ) и от далеких от иона радикалов (большие  $T_2 = T_2^l$ ); б — схематическое изображение функции парного распределения для равномерного  $n_1(r)$  и неравномерного  $n_2(r)$  распределения;  $R$  — радиус «черной сферы», различный для различных температур  $T^i$ ; в — зависимость интенсивности сигнала ЭСЭ от температуры или расстояния для двух типов  $n(r)$

претация ее изменений в ходе химических превращений не идет далее качественных выводов и заключений, которые, тем не менее, оказались весьма полезными для понимания механизма реакций в твердых матрицах. В последнее время было показано, что более детальную информацию о взаимном пространственном расположении частиц можно получить с помощью метода релаксационного зонда и двойного электрон-электронного резонанса в спектроскопии ЭСЭ.

## V. РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ЗОНД. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАССТОЯНИЯМ В ПАРАХ РАДИКАЛ — ИОН

В твердых телах под действием света и излучений парамагнитные частицы часто образуются и стабилизируются в виде пар. Различные пары возникают как при распаде возбужденных состояний  $M^*$ , так и при ионизации. Например, при фотоионизации иона  $M^{n+}$ , если электрон стабилизируется в твердой фазе, то могут возникать пары  $M^{(n+1)+} \dots e_i^-$ . Вид функции распределения таких пар по расстояниям определяется длинами пробега электронов, скоростями реакций обратной рекомбинации электрона с ионом и реакции превращения электронов в атомы или радикалы, диффузией последних до мест их стабилизации и другими условиями эксперимента, т. е. в общем случае теми же факторами, что и геометрия радикальных треков.

В серии работ [46—51] было показано, что метод ЭСЭ позволяет определить  $n(r)$  либо изучить свойства этого распределения для случая, когда один из участников пары — частица, чаще всего парамагнитный ион, с коротким временем спин-решеточной релаксации:  $T_1 \ll \tau \approx 10^{-6}$  с.

Основная идея эксперимента может быть проиллюстрирована следующим образом. Радикальные пары можно грубо разделить на два типа. В первом типе пар радикалы расположены близко от иона, внутри «черной сферы». Эти радикалы за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия с ионом имеют короткие времена фазовой релаксации  $T_2^s$  и вносят очень малый вклад в интенсивность сигнала ЭСЭ. Основной вклад вносят радикалы, находящиеся на больших расстояниях от иона, вне «черной сферы», и имеющие большое время релаксации  $T_2^l$  (рис. 8, а). Объем «черной сферы» определяется соотношением:

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

где  $\tau_0$  — временной интервал между первым и вторым импульсами, который фиксируется и выбирается минимально возможным,  $S$  — спин иона. Поскольку время релаксации  $T_1$  иона зависит от температуры, радиус «черной сферы» также есть функция температуры и  $\tau_0$ . Интенсивность сигнала ЭСЭ зависит от вида функции парного распределения  $n(r)$ . Эта зависимость проиллюстрирована на рис. 8, в, где показано, как меняется интенсивность сигнала ЭСЭ в зависимости от температуры или расстояния от иона до радикала для двух случаев — равномерного  $n_1(r)$  и неравномерного  $n_2(r)$  распределений пар по расстояниям  $r$ . Парамагнитный ион выступает в этих экспериментах в качестве «зонда» парного распределения: меняя температуру и следя за интенсивностью сигнала, при известной температурной зависимости  $T_1$  можно определить  $n(r)$ .

В [47, 48] разработаны теория и способы обработки экспериментальных результатов, позволяющие определять  $n(r)$  методом релаксационного зонда. Согласно проведенному анализу, функция  $n(r)$  приближенно определяется соотношением:

$$n(r) = - \frac{d}{dV_B} \left[ \frac{V_p(2\tau)}{V_p(0)} \right] \quad (4)$$

где  $V_p(2\tau)$  — интенсивность сигнала ЭСЭ радикала в парах с ионом при данной температуре и времени  $\tau = \tau_0$  между СВЧ-импульсами. Величина  $V_B$ , имеющая размерность объема, определяется экспериментально при тех же значениях параметров из соотношения:

$$V_B = - \frac{1}{c_{cp}} \ln \left[ \frac{V(2\tau)}{V(0)} \right]$$

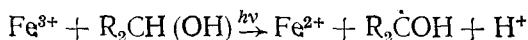
где  $V(2\tau)$  — интенсивность сигнала спинового эха для случая равномерного распределения тех же ионов и радикалов друг относительно друга,  $c_{cp}$  — средняя концентрация ионов. Величина расстояния  $r$  рассчитывается из выражения (3).

Таким образом, эксперимент сводится к измерению относительного значения интенсивности сигнала ЭСЭ при фиксированном  $\tau_0$  и различных температурах (1), измерению этой же величины для той же системы с равномерным распределением спинов (2), изучению зависимости  $T_1$  иона и величины  $V_B$  от температуры (3). Функция  $n(r)$  определяется путем дифференцирования экспериментальной кривой в соответствии с соотношением (4). Относительная точность такого метода определения  $n(r)$  по оценкам составляет 30%, а разрешающая способность по  $r$  составляет  $\sim 1 \text{ \AA}$  [46—48].

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

## 1. Распределение радикалов при фотолизе и радиоллизе

Наиболее детальные сведения о функции  $n(r)$  могут быть получены для ионов с достаточно коротким временем релаксации  $T_1 \ll 10^{-6}$  с. К таким ионам относится ион  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому в [47, 48] было подробно изучено парное распределение частиц, возникающих при фотолизе иона  $\text{Fe}^{3+}$  в стеклообразных матрицах спирта по брутто-реакции



где  $\text{R}=\text{H}$  для метанола и  $\text{R}=\text{CH}_3$  для изопропанола.

Исследованы образцы двух типов — с парным пространственным распределением частиц (фотолиз под действием облучения светом с  $\lambda > 330$  нм) и с равномерным распределением радикалов. Последние получены при фотолизе нефитрированным светом лампы ДРШ-500, который приводит к разложению радикалов спирта на легкие частицы (например,  $\text{CH}_3$  и  $\text{HCO}$  в случае метанола), их диффузии и вторичным реакциям с матрицей. Получены данные о зависимости относительной амплитуды сигнала ЭСЭ  $V_p(2\tau)/V_p(0)$  от температуры и величины объема  $V_B$  «черной сферы» (рис. 9, кривая 1). Соотношение (4) позволяет

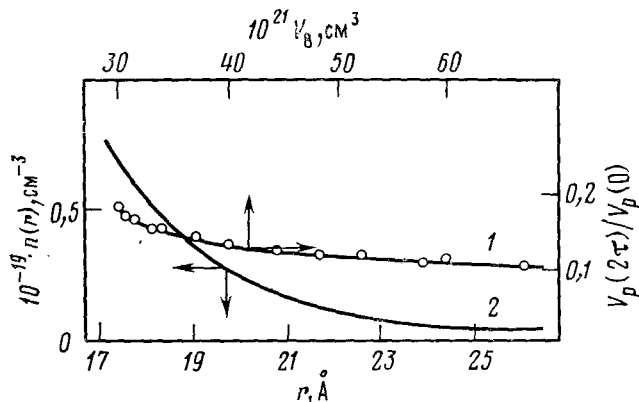


Рис. 9. Зависимость относительной амплитуды сигнала ЭСЭ  $V_p(2\tau)/V_p(0)$  от объема  $V_B$  (1) и соответствующая ей функция парного распределения (2) для пар  $\text{Fe}^{2+} \dots \text{CH}_2\text{OH}$  в УФ-облученном метаноле [47]

определить функцию распределения по расстояниям радикал — ион в этих экспериментах (рис. 9, кривая 2). Для метанола функция  $n(r)$  найдена в интервале значений  $r$  от 17 до 26 Å; в этой области она экспоненциально уменьшается с характерным параметром спада 3 Å. Аналогичные результаты были получены и для растворов  $\text{Fe}^{3+}$  в изопропиловом спирте.

В области  $r < 17$  Å для ионов  $\text{Fe}^{2+}$  определить аналитический вид функции  $n(r)$  в описанных экспериментах не удастся. Разрешающая способность метода в области малых расстояний ( $r_{\min}$ ) определяется возможными значениями  $\tau_0$  и  $T_1$  в эксперименте. При  $\tau_0 = 0,3 \cdot 10^{-6}$  с и  $T_1 = 10^{-11} \div 10^{-10}$  с соотношение (3) дает для ионов двухвалентного железа величину  $r_{\min} \approx 10 \div 15$  Å. При этом верхний предел, соответствующий  $T_1 \approx \tau_0$ , будет  $r_{\max} \approx 70 \div 100$  Å. Для наиболее интересной области  $r < 17$  Å возможен, однако, другой подход для экспериментальной оценки вида функции  $n(r)$ .

Если известно время спин-решеточной релаксации иона  $T_1$ , то можно оценить относительное количество радикалов, находящихся в области быстрой релаксации (при  $r < r_{\min}$ ), исследуя изменения интенсивности сигнала ЭСЭ при переходе от неравномерной парной пространственной ситуации к равномерной. Это легко достигается путем отжига образца при температурах, когда пары радикал — ион начинают расходиться без существенного вклада рекомбинации. В таких экспериментах наблюда-



ется только рост интенсивности сигнала ЭСЭ с повышением температуры. Контроль за постоянством суммарной концентрации радикалов  $N_0$  ведется параллельно методом стационарного ЭПР. Меняя  $T$ , или  $\tau_0$ , т. е. радиус «черной сферы», получают гистограмму пространственного распределения, величину  $\Delta N(r)/N_0$ . Согласно этим экспериментам [47, 48], в метаноле и изопропанолe при  $r < 17 \text{ \AA}$  находится 80% общего числа пар  $\text{Fe}^{2+} \dots \text{R}_2\dot{\text{C}}(\text{OH})$  (рис. 10, а).

Анализ механизма образования радикалов в замороженных растворах спиртов с ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , проведенных в работах [52, 53], показал, что при поглощении света ионом, введенным в спирт в виде галогенного комплекса, происходит фотоперенос электрона с молекулы матрицы на

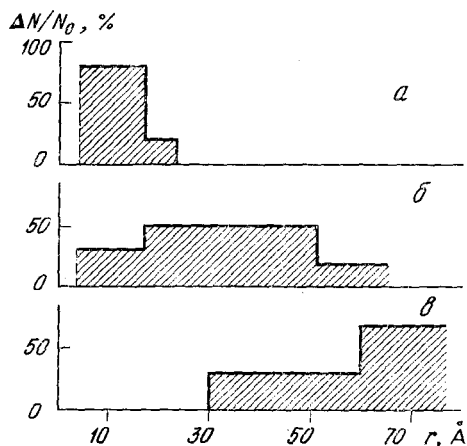
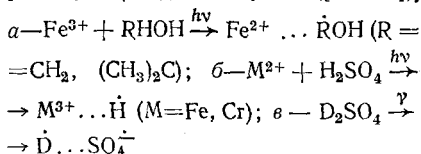
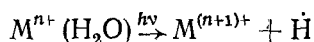


Рис. 10. Гистограммы распределения по расстояниям  $r$  в парах радикал—ион, образующихся при фотолизе (а, б) и радиоллизе (в) полярных замороженных растворов (по данным работ [46—49]):



комплекс. Такой фотоперенос, по-видимому, наиболее вероятен для ближайших к комплексу молекул спирта. Поэтому полученные методом ЭСЭ данные (рис. 10, а) о взаимном пространственном распределении ионов и радикалов находятся в соответствии с предположением о фотопереносе электрона с матрицы. Однако, поскольку характерное среднее расстояние в парах ион — радикал составляет  $\sim 12 \text{ \AA}$ , следует считать, что радикалы не стабилизируются в месте своего образования в первой координационной сфере комплекса, а совершают несколько скачков до места стабилизации. Это дает также набор расстояний, характеризующий функцию  $n(r)$ , которая описывает «хвост» распределения (см. рис. 9).

В работах [46, 49] методом ЭСЭ изучено парное распределение частиц, образующихся при фотолизе ионов  $\text{M}^{n+}$  (где  $\text{M}^{n+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{2+}$ ) в стеклах водного раствора серной кислоты:



Время релаксации  $T_1$  для этих ионов составляет  $\sim 10^{-7}$  с и не отличается существенно от предельного значения  $\tau_0 \simeq 10^{-6}$  с. Поэтому определить детальный вид функции  $n(r)$  не удастся. Методом изотермического отжига образца найдено, что на расстояниях до  $50 \text{ \AA}$  от иона находится  $\sim 80\%$  атомов.

В [49] в спектре стационарного ЭПР обнаружено изменение в ходе отжига формы линии атомов  $\dot{\text{H}}$  и  $\text{D}$ . Этот эффект также связан с характерным парным распределением частиц в исследуемой системе. Его анализ позволяет существенно уточнить распределение пар: расстояние в интервале от 0 до  $17 \text{ \AA}$  должно иметь  $\sim 30\%$  от общего числа пар. Гистограмма, следующая из данных ЭСЭ и ЭПР для указанной системы, приведена на рис. 10, б.

Обсуждаются два альтернативных механизма этой фотохимической реакции [54]. Согласно одному из них, первичным актом реакции является перенос электрона на ближайшую к иону молекулу воды. Затем частица  $\text{H}_2\text{O}^-$  либо распадается на  $\dot{\text{H}}$  и  $\text{OH}^-$ , либо реагирует с  $\text{H}_3\text{O}^+$  с

образованием  $\dot{H}$ . По второму механизму, под действием света образуется мобильный электрон, который диффундирует по матрице и реагирует с акцептором. Появившиеся в последнее время экспериментальные данные [54, 55] свидетельствуют в пользу первого механизма.

Если мобильный электрон в первичном акте не образуется (т. е. справедлив первый механизм), то найденное экспериментально пространственное распределение атомов  $\dot{H}$  относительно ионов  $Fe^{2+}$  и  $Cr^{2+}$  означает, что атомы не стабилизируются в месте своего образования, а диффундируют до захвата ловушкой. Функцией распределения пар по расстояниям для такой модели имеет вид [56]:

$$n(r) = [4\pi r_0^2 r]^{-1} \cdot \exp[-r/r_0]$$

Оказалось, что эта функция одинаково хорошо описывает данные, полученные методом ЭСЭ и ЭПР с  $r_0 = 15 \text{ \AA}$ .

В [50] изучено распределение  $n(r)$  в парах  $SO_4^{\cdot-} \dots \dot{H}(\dot{D})$ , образующихся при  $\gamma$ -радиолизе водного раствора серной кислоты. В этом случае механизм образования пар связан с ионизацией  $SO_4^{2-}$  и  $H_2O(D_2O)$  и захватом вторичного электрона ионом  $H^+(D^+)$ . При определении  $n(r)$  в аналитическом виде возникают те же трудности, что и в случае ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , так как для  $SO_4^{\cdot-}$  время  $T_1 = 10^{-6}$  с. Анализ кинетики спада сигнала ЭСЭ в парах  $\dot{D} \dots SO_4^{\cdot-}$  показал, что доля пар с расстояниями от 0 до  $60 \text{ \AA}$  составляет  $\sim 30\%$ . На основе соображений о возможных длинах пробега вторичного электрона и о функции, описывающей распределение вторичных электронов по расстояниям [41], а также на основании данных об экспериментальном выходе пар, авторы работы [50] сделали вывод о том, что за счет первичной рекомбинации в пространственном распределении пар существует область  $0 < r < 30 \text{ \AA}$  с равными нулю значениями  $n(r)$ . Гистограмма для этого случая приведена на рис. 10, в.

Таким образом, серия экспериментов, выполненных методом ЭСЭ, позволила впервые получить прямые сведения о пространственном парном распределении парамагнитных частиц, образующихся при УФ- и  $\gamma$ -облучении ряда полярных веществ.

## 2. Изучение диффузии радикалов

За счет диффузии парамагнитные центры постепенно выходят из «черной сферы» вблизи иона, времена их фазовой релаксации возрастают, что приводит к росту интенсивности сигнала ЭСЭ при фиксированном  $\tau_0$ . В конечном итоге, на больших временах интенсивность сигнала ЭСЭ становится постоянной, соответствующей равномерному распределению радикалов в системе.

Авторы работы [46] исследовали зависимость интенсивности сигнала ЭСЭ от времени отжига при различных температурах для пар  $Fe^{3+} \dots \dot{H}$ , образующихся при фотолизе ионов  $Fe^{2+}$  в замороженных водных растворах серной кислоты (рис. 11). Степень возрастания амплитуды сигналов эха при диффузии определяется величиной произведения коэффициента диффузии атомов водорода на характерное время отжига, например, на время достижения половины от предельной интенсивности сигнала ЭСЭ ( $t_{1/2}$ ) при данной температуре. При аррениусовской температурной зависимости имеем:

$$t_{1/2} = D_0^{-1} \exp(E/RT)$$

Из измерений  $t_{1/2}$  при различных температурах в диапазоне  $90 \div 100 \text{ K}$  для атомов  $H$  было найдено  $E = 5,5 \pm 0,5$  ккал/моль и  $D_0 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Более детальная информация о механизме диффузии в твердом теле может быть получена при изучении изменений функции парного распределения в различные моменты протекания диффузии. Такие исследования были проведены для радикалов в спиртовых стеклах, содержащих

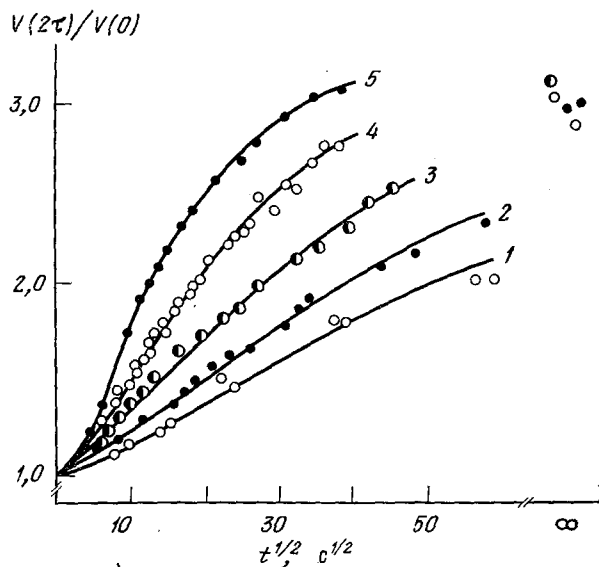


Рис. 11. Рост интенсивности сигнала ЭСЭ при отжиге при различных температурах образцов с парами  $\text{Fe}^{3+} \dots \text{H}$ , возникающих при фотолизе растворов  $\text{Fe}^{2+}$  в 7 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [46]; 1—90,1 К; 2—91,3 К; 3—93 К; 4—95 К; 5—97 К

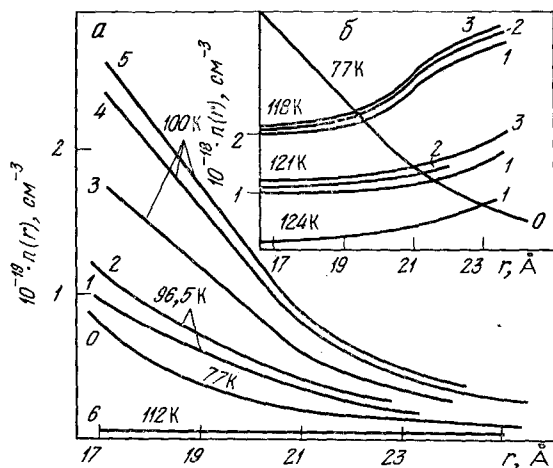


Рис. 12. Изменения в ходе термического отжига функции парного распределения для радикал-ионных пар [47]; а — пары  $\text{Fe}^{2+} \dots \text{CH}_2\text{OH}$  в метаноле; 0 — начальная  $n(r)$  при 77 К; 1, 2 — отжиг при 96,5 К соответственно в течение 2 и 20 мин; 3, 4, 5 — отжиг при 100 К в течение 4, 9 и 19 мин; отжиг при 112 К в течение 1 мин; б — пары  $\text{Fe}^{2+} \dots (\text{CH}_3)_2\text{COH}$  в изопропанол; 0 — начальная  $n(r)$ . В каждой группе кривых отжига при температурах 118 К, 121 К, 124 К время отжига для кривых 1 соответствует 1 мин, 2 — 2 мин, 3 — 6 мин

пары  $\text{Fe}^{2+} \dots \text{R}_2\text{COH}$  для метанола и изопропанола [47]. С увеличением времени отжига плотность распределения  $n(r)$ , как это следует из уравнения диффузии, должна стремиться к нулю. Это и наблюдалось, например, для пар  $\text{Fe}^{2+} \dots \text{H}$  [46]. При исследованиях диффузии пар радикал — ион в спиртах оказалось, однако, что пространственный масштаб диффузии ограничен. Начиная с некоторого момента времени при постоянной температуре отжига вид функции парного распределения практически перестает зависеть от времени отжига. Это иллюстрируется приводимыми на рис. 12, а для радикалов в метаноле результатами экспериментального определения функции распределения пар по рас-

стояниям в различные моменты времени. Например, при температуре отжига 96,5 К основные изменения функции  $n(r)$  происходят за первые две минуты отжига, как это следует из сравнения кривых 0 и 1. Дальнейшее увеличение времени отжига при 96,5 К на порядок к существенным изменениям величины  $n(r)$  не ведет (кривая 2). Аналогичную картину можно наблюдать и в группе кривых, характеризующих изменение  $n(r)$  в ходе отжига при 100 К (кривые 3, 4, 5). Только повышение температуры до 112 К приводит к тому, что  $n(r)$  по величине становится близкой к нулю.

Аналогичная картина наблюдается для радикалов в изопропанолe (рис. 12, б). Отличие от метанола состоит лишь в том, что наряду с диффузией при повышении температуры происходит также реакция радикалов с ионом, в которой образуется комплекс радикал—ион. В итоге установившаяся в результате диффузии и реакции функция распределения  $n(r)$  в исследованном диапазоне расстояний от 17 до 24 Å имеет не спадающий, как в случае метанола, а возрастающий с ростом  $r$  характер. Вблизи иона наблюдается минимум плотности распределения. Отметим, что образование комплекса атом водорода—ион наблюдали ранее для других систем—для ионов железа [57] и меди [58].

В [47] была дана интерпретация наблюдаемых закономерностей диффузии радикалов с учетом того, что в стеклах существуют распределения по межмолекулярным расстояниям, подвижности и другим параметрам от ячейки к ячейке. Вследствие наличия распределения по диффузионным параметрам радикал, вероятно, диффундирует только до ячейки, выход из которой затруднен при данной температуре, и там захватывается. Чем выше температура, тем больше путь он проходит в поисках подходящей ловушки, тем более размытым становится первоначальное парное распределение. Отметим, что аналогичные закономерности известны для кинетики рекомбинации радикалов в твердых телах: кинетические кривые часто стремятся к некоторому пределу, либо носят «ступенчатый» характер с быстрым изменением концентрации в области малых времен химической реакции и медленным—в области больших (см., например, [59]).

### 3. Изменения в парном распределении при химических реакциях радикалов

Исследуя методом релаксационного зонда функцию парного распределения в ходе химических реакций в матрице, можно судить о масштабе перемещения валентности при различных элементарных актах. Такие исследования были выполнены для радикалов, образующихся при фотоллизе растворов  $\text{Fe}^{3+}$  в изопропанолe [51]. В этой системе возможны различные химические превращения, индуцируемые светом или нагреванием образца.

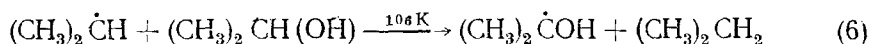
Облучение светом  $\lambda > 330$  нм приводит к образованию пар, состоящих из радикалов спирта  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  и ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Функция парного распределения  $n(r)$  в указанной реакции была детально изучена для диапазона расстояний 17–23 Å (как и для метанола); результаты приведены на рис. 13, кривая а. При освещении светом с  $\lambda > 300$  нм радикалы  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$  превращаются в изопропильные  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$  по реакции:



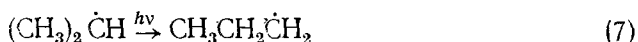
Контроль за концентрацией радикалов и изменением их структуры велся параллельно по спектрам стационарного ЭПР. После полного перехода радикалов спирта в алкильные была изучена функция  $n(r)$  для этих радикалов (рис. 13, б).

Для той же системы удастся провести еще три типа реакций при нагревании или освещении образца и исследовать функцию парного распределения после этих превращений. Нагревание образца, содержаще-

го пропильные радикалы, при 106 К за счет реакции замещения



вновь дает радикалы спирта, функция парного распределения для которых показана на рис. 13, кривая *в*. Изопропильные радикалы, полученные по реакции (5), под действием света  $\lambda > 250$  нм изомеризуются:



В реакции (7) функция  $n(r)$  практически не меняется и остается близкой к кривой *б* рис. 13. В то же время пропильные радикалы, возникаю-

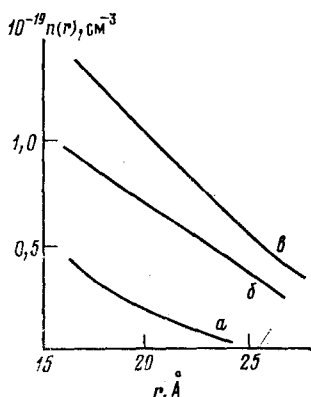
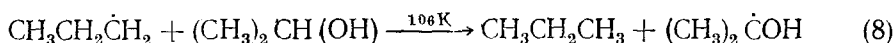


Рис. 13. Изменения вида функции парного распределения  $n(r)$  за счет химических реакций в замороженных растворах  $\text{Fe}^{3+}$  в изопропанол [51]: *а* — начальная функция  $n(r)$  для пар  $\text{Fe}^{2+} \dots (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ; *б* — функция распределения  $n(r)$  для пар  $\text{Fe}^{2+} \dots (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$ , образующихся по реакции (5) (см. текст); эта функция не меняется при реакции (7); *в* — функция  $n(r)$  для пар  $\text{Fe}^{2+} \dots (\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ , образующихся при реакции (6)

щие по реакции (7), взаимодействуя при 106 К с матрицей, вновь дают радикалы спирта:



Для последних функция распределения оказывается постоянной и соответствующей равномерному распределению частиц.

По расстоянию между точками с одинаковым значением  $n(r)$  на кривых рис. 13 можно судить о величине пространственного перемещения валентности для соответствующей реакции. Параметр решетки изопропилового спирта равен  $\sim 4,6$  Å. Приведенные результаты показывают, что реакция (6) проходит внутри «клетки» (перемещение валентности составляет  $3 \div 4$  Å); в реакции (5) изопропильный радикал не стабилизируется в месте образования, а совершает один — два скачка до захвата подходящей ловушкой (смещение  $\sim 8$  Å). Пропильный радикал в реакции (8) в матрице диффундирует на значительно большие расстояния ( $\geq 20 \div 30$  Å). В пределах точности измерений изомеризация (7) приводит к перемещению валентности на расстояния  $\leq 1$  Å.

## VI. МЕТОДИКА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОГО РЕЗОНАНСА В СПЕКТРОСКОПИИ ЭСЭ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Метод спинового зонда применим при достаточно коротких  $T_1$  одного из партнеров пары спинов. Если спины *A* и *B* в паре имеют близкие и достаточно большие  $T_1$ , то для анализа их пространственного распределения можно использовать фазовую релаксацию так же, как и при изучении радикальных треков. Однако это возможно только в том случае, если разность зеемановских частот  $\omega_A - \omega_B < \gamma H_1$ , т. е. в условиях возбуждения полного спектра ЭПР.

В работе [60] предложена методика исследования парного распределения частиц с близкими, или даже равными  $T_1$  и различными  $\omega_A$  и  $\omega_B$ . Метод основан на наблюдении за изменением амплитуды сигнала ЭСЭ спинов *A* при включении импульса СВЧ-накачки на частоте  $\omega_B$  (рис. 14). Такое воздействие на спины *B* приводит к изменению локального поля в месте расположения спина *A*, величина которого определя-

ется диполь-дипольным взаимодействием между  $A$  и  $B$ . Возникает дополнительная расфазировка прецессии спинов  $A$ , что, в свою очередь, уменьшает амплитуду сигнала эха,  $V_A$  от  $A$  по сравнению с ее величиной  $V_A^0$  в отсутствие импульсной накачки спинов  $B$ ; таким образом, СВЧ-импульс на частоте  $\omega_B$  стимулирует процесс мгновенной диффузии. Аналогичную постановку эксперимента можно найти в спектроскопии ЯМР [61]. Авторы работы [60] развили теорию метода и показали, что определяемое из опыта отношение  $V_A/V_A^0$ , измеренное для различных концентраций пар и экстраполированное к нулевым значениям concentra-

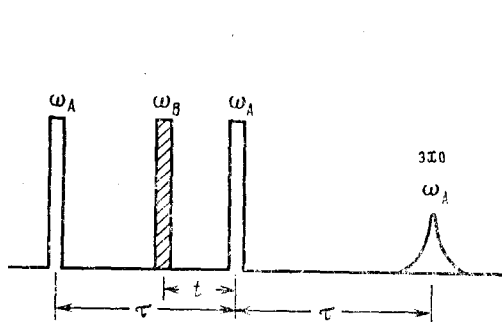


Рис. 14

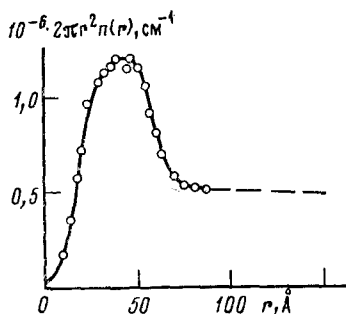


Рис. 15

Рис. 14. Последовательность действия СВЧ-импульсов и импульс накачки, формирующие сигнал ЭСЭ в методе импульсного двойного электрон-электронного резонанса

Рис. 15. Функция распределения по расстояниям для пар атом  $\dot{H}$  — радикал гидрохинона, образующихся при фотолизе замороженных при 77 К растворов гидрохинона в 8 М серной кислоте [60]

ций спинов (для исключения спада сигнала за счет дипольного взаимодействия между парами), связано с функцией парного распределения  $n(r)$  интегральным уравнением:

$$[V_A/V_A^0]_{c \rightarrow 0} = 1 - p \left[ 1 - \int_0^\infty 2\pi r^2 n(r) K(u) dr \right] \quad (9)$$

где  $p = \langle \sin^2 \theta_B / 2 \rangle_{g(\omega_B)}$  — доля спинов  $B$ , возбуждаемых импульсом на частоте  $\omega_B$ , и усреднение ведется по спектру ЭПР частиц  $B$ ,  $K(u)$  — функция, определяемая дипольным взаимодействием спинов  $A$  и  $B$ :

$$K(u) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \cos [u(1 - 3 \cos^2 \theta)] \sin \theta d\theta$$

где  $u = \gamma^2 \hbar r^{-3} t$ ,  $\theta$  — угол  $\mathbf{H}_0$  и вектором  $\mathbf{r}$ , соединяющим  $A$  и  $B$ ,  $t$  — временной интервал между импульсом на частоте  $\omega_B$  и вторым импульсом на  $\omega_A$ .

В качестве примера в [60] изучены пары, состоящие из атомов водорода и материнских радикалов гидрохинона, образующихся при фотолизе при 77 К, стеклообразных растворов гидрохинона в 8 М водных растворах серной кислоты. В спектрометре ЭСЭ для таких экспериментов использован бимодальный резонатор типа описанного в [62]. Образец помещался в пучность магнитных полей для обеих мод, одна из которых настраивалась на частоту  $\omega_A$  (атомы водорода), другая на  $\omega_B$  (радикалы гидрохинона). Изучали зависимость  $V_A/V_A^0$  при различных временах  $t$  и концентрациях радикалов  $c_B$ . Одинаковые результаты получены для атомов  $\dot{H}$  и  $\dot{D}$ .

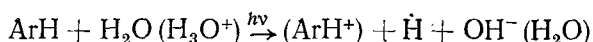
При анализе экспериментальных данных проведен приближенный расчет значений  $n(r)$  из уравнения (9), в котором ядро  $K(u)$  заменяли ступенчатой функцией. В данном случае графическое дифференцирова-

ние экспериментальной кривой, представленной в виде:

$$V(t) = 1 - [1 - (V_A/V_A^0)_{c_{B \rightarrow 0}}] \frac{1}{p}$$

по параметру  $r = (0,83\gamma^2 \hbar t)^{1/2}$  дает искомую функцию распределения в виде  $2\pi r^2 n(r)$ . График этой функции, имеющей максимум при  $r \simeq 45 \text{ \AA}$ , приведен на рис. 15. Ее интегрирование показывает, что в диапазоне  $0 \div 85 \text{ \AA}$  содержится 63% пар. Остальные пары имеют  $r > 85 \div 100 \text{ \AA}$ , и установить характер их распределения не представляется возможным, так как они вносят малый вклад в зависимость  $V(t)$ .

Согласно [63, 64], парамагнитные частицы в указанной выше системе образуются в результате фотоионизации гидрохинона ( $\text{ArH}$ ):



Поэтому наблюдаемое распределение пар по расстояниям может быть обусловлено двумя процессами: пробегом электронов до их захвата ионом гидроксония и диффузией атомов водорода до их стабилизации в ловушках. Оценки показывают, что энергия вторичного электрона, возникающего при фотоионизации гидрохинона в такой системе, не превышает 1 эВ. Для энергии электрона в области  $1 \div 2 \text{ эВ}$  пробеги в воде составляют  $25 \text{ \AA}$  [41]. В то же время, согласно изложенным выше результатам [49], средняя величина расстояния диффузии до ловушки составляет  $30 \text{ \AA}$ . Вероятно, максимум функции распределения для пар  $(\text{ArH}^+) \dots \dot{\text{H}}$  при  $r \simeq 45 \text{ \AA}$  отвечает суммарному вкладу обоих процессов. Необходимы дальнейшие исследования для выяснения роли различных процессов транспорта в формировании неоднородного парного распределения в реакциях, первичная стадия которых — фотоионизация.

В силу большей универсальности по сравнению с методом релаксационного зонда можно ожидать, что импульсная методика двойного электрон-электронного резонанса в будущем найдет широкое применение в исследованиях пространственного распределения частиц.

Рассмотренные выше результаты показывают, что ЭСЭ является прямым и информативным методом исследований пространственного распределения парамагнитных частиц в твердой фазе. С помощью ЭСЭ возможен как качественный подход, дающий сведения о возможных локальных концентрациях радикалов, так и исследования таких характеристик, как функция парного распределения парамагнитных частиц и ее изменения в ходе диффузии и химических реакций в твердом теле.

Физико-химические приложения метода ЭСЭ, одно из направлений которых рассмотрено в данном обзоре, основаны на достаточно развитой в настоящее время физической теории метода и постоянно совершенствующейся экспериментальной базе. Можно ожидать, что ЭСЭ в будущем займет в приложениях радиоспектроскопических методов в химии место не менее важное, чем стационарная спектроскопия ЭПР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hahn E. L. Phys. Rev., 1950, v. 77, p. 297.
2. Hahn E. L. Ibid., 1950, v. 80, p. 580.
3. Blume R. J. Bull. Amer. Phys. Soc. II, 1956, v. 1, p. 397.
4. Blume R. J. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 1967.
5. Mims W. B. In: Electron Paramagnetic Resonance/Ed. by S. Geschwind New York: Plenum Press, 1972, p. 263.
6. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
7. Salikhov K. M., Tsvetkov Yu. D. In: Time Domain Electron Spin Resonance/Ed. by L. Kevan, R. Schwartz, New York: Wiley Intersci., 1979, p. 231.
8. Милов А. Д., Широков М. Д., Хмелинский В. Е. Докл. АН СССР, 1974, т. 218, с. 878.
9. Trifunac A. D., Norris J. R. Chem. Phys. Letters, 1978, v. 59, p. 140.
10. Trifunac A. D., Norris J. R., Lowler R. G. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4380.
11. Mims W. B. Rev. Sci., 1974, v. 45, p. 1583.
12. Цветков Ю. Д. Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1976, т. 4, с. 90.
13. Семенов А. Г., Хмелинский В. Е. Приборы и техника эксперимента, 1967, т. 5, с. 197.

14. Хмелинский В. Е., Семенов А. Г. В кн.: Свободнорадикальные состояния в химии. Новосибирск: Наука, 1972, с. 241.
15. Бучаченко А. Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
16. Семенов А. Г., Широков М. Д., Жидков В. Д., Хмелинский В. Е., Дворников Э. В. Когерентный спектрометр ЭСЭ, препринт 3. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1980, с. 1—25.
17. Semenov A. G., Tsvetkov Yu. D. In: Schultegung Modern Methoden der Hochfrequenzspektroskopie. Berlin (DDR), Physikalische Gesellschaft Der DDR 1981, S. 107.
18. Блумберг В. Е., Мимс В. Б., Цукерман Д. Приборы для научных исследований. 1973, т. 5, с. 10.
19. Mims W. B., Peisach J. Biochemistry, 1976, v. 15, p. 10.
20. Davis J. L., Mims W. B. Rev. Sci. Instrum., 1981, v. 52, p. 131.
21. Trifunac A. D., Norris J. R., Lowler R. G. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4380.
22. Norris J. F., Thurnauer M. D., Bowman M. K. Adv. Biol. Med. Phys., 1980, v. 17, p. 365.
23. Stilman A. E., Schwartz R. N. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 3031.
24. Ichikawa T., Kevan L., Narayana P. A. Ibid., 1979, v. 83, p. 3378.
25. Botter B. J., Doetschman D. C., Schmidt J., van der Waals J. H. Molecular Phys., 1975, v. 30, p. 609.
26. de Beer R., Chatterjee R., Merks R. P. J. Phys. C, 1976, v. 9, p. 1539.
27. de Beer R., Merks R. P. Delit Progress Report (Delft), 1979, v. 4, p. 63.
28. Mims W. B., Tsvetkov Yu. D. International List of ESE Spectrometers. Preprint of Bell Laboratories. New Jersey (USA), Murray Hill. 1982, p. 1—34.
29. Дзюба С. А., Салихов К. М., Райццирлинг А. М., Цветков Ю. Д. Численные расчеты кинетики спада сигнала электронного спинового эха за счет диполь-дипольных взаимодействий, препринт 6. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1980, с. 1—29.
30. Salikhov K. M., Druba S. A., Raitsimring A. M. J. Magn. Reson., 1981, v. 42, p. 255.
31. Трегуб В. В., Райццирлинг А. М., Моралев В. М. Численное моделирование треков ионизирующих электронов в воде, препринт 8, Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1981, с. 1—35.
32. Райццирлинг А. М. и др. Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 369. т. 4, с. 369.
33. Raitsimring A. M., Samoilova R. I., Moralev V. M., Tsvetkov Yu. D. In: Proc. IV Int. Symp. on Radiation Chemistry. Budapest: Publish. House of Hungarian Acad. of Sci., 1976, v. 691.
34. Samoilova R. I., Raitsimring A. M., Tsvetkov Yu. D. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1980, v. 15, p. 553.
35. Дзюба С. А., Райццирлинг А. М., Цветков Ю. Д. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 2842.
36. Райццирлинг А. М., Цветков Ю. Д. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 122.
37. Райццирлинг А. М., Моралев В. М., Цветков Ю. Д. Там же, 1975, т. 9, с. 517.
38. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969, с. 289.
39. Ershov B. G., Mustafaeu A. I., Pikaev A. K. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1971, v. 3, p. 71.
40. Самойлова Р. И., Райццирлинг А. М., Цветков Ю. Д. Химия высоких энергий, 1978, т. 13, с. 301.
41. Райццирлинг А. М., Цветков Ю. Д. Там же, 1980, т. 14, с. 228.
42. Самойлова Р. И. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1981.
43. Lea D. E. Action of Radiation on Living Cells. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1955.
44. Gray L. H. J. Chem. Phys. 1951, v. 48, p. 172.
45. Frölich H., Platzman L. Phys. Rev., 1953, v. 92, p. 1152.
46. Борбат П. П. и др. Физика тв. тела, 1977, т. 19, с. 1080.
47. Dzuba S. A., Raitsimring A. M., Tsvetkov Yu. D. Chem. Phys., 1979, v. 44, p. 357.
48. Дзюба С. А. и др. Теор. и эксперим. химия, 1978, т. 14, с. 193.
49. Коновалов В. В., Дзюба С. А., Райццирлинг А. М., Салихов К. М., Цветков Ю. Д. Химия высоких энергий, 1980, т. 14, с. 525.
50. Дзюба С. А., Райццирлинг А. М., Цветков Ю. Д. Там же, 1981, т. 15, с. 37.
51. Дзюба С. А. и др. Теор. и эксперим. химия, 1979, т. 15, с. 541.
52. Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 316.
53. Плюснин В. Ф. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. Новосибирск: ИХКиГ СО АН СССР, 1974.
54. Moan J., Kaalhus O., Hevic B. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 61, p. 481.
55. Королев В. В., Бажин Н. М. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 421.
56. Mozumder A., Tachija M. J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 979.
57. Бажин Н. М., Бердников В. М. В кн.: Свободнорадикальные состояния в химии, Новосибирск: Наука, 1971, с. 129.
58. Киселева О. Б., Плюснин В. Ф., Бажин Н. М. Химия высоких энергий, 1978, т. 12, с. 87.
59. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Наука, 1962.
60. Милов А. Д., Салихов К. М., Широков М. Д. Физика тв. тела, 1981, т. 23, с. 975.
61. Emswiler M., Hahn E. L., Kaplan D. Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 414.
62. Huisyen M., Hyde J. S. Rev. Sci. Instrum., 1974, v. 45, p. 669.
63. Шелимов Б. Н., Бубнов Н. Н., Фок Н. В., Воеводский В. В. Докл. АН СССР, 1960, т. 134, с. 145.
64. Бажин Н. М. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 532.

Институт химической кинетики  
и горения СО АН СССР, Новосибирск