

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ "МЕЖДУНАРОДНЫЙ ТОМОГРАФИЧЕСКИЙ ЦЕНТР"
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ИВАНОВ МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ

Исследование особенностей структурирования
ионных жидкостей методом ЭПР

Специальность 01.04.17
«Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества»

Диссертация
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д. ф.-м. н. Федин М. В.

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение..... | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор | 14 |
| 1.1. Ионные жидкости | 14 |
| 1.1.1. Строение и физико-химические свойства ионных жидкостей..... | 14 |
| 1.1.2. Исследование гетерогенной структуры ионных жидкостей | 16 |
| 1.1.3. Микро- и макровязкость ионных жидкостей | 19 |
| 1.1.4. Стеклообразное состояние ионных жидкостей..... | 23 |
| 1.1.5. Физико-химические свойства C2-метилированных ИЖ..... | 25 |
| 1.2. Основы метода стационарного ЭПР | 27 |
| 1.2.1. Принципы детектирования сигналов ЭПР | 27 |
| 1.2.2. Спектр стационарного ЭПР нитроксильных радикалов | 28 |
| 1.2.3. Моделирование спектров стационарного ЭПР нитроксильных радикалов..... | 31 |
| 1.2.4. Исследование гетерогенной структуры ИЖ методом стационарного ЭПР | 34 |
| 1.3. Основы метода ЭПР с временным разрешением | 37 |
| 1.3.1. Общая схема эксперимента..... | 37 |
| 1.3.2. Молекулы в триплетном состоянии | 38 |
| 1.3.3. Особенности триплетных молекул фуллерена C ₆₀ и его производных..... | 42 |
| 1.3.4. Исследование гетерогенной структуры ИЖ методом ЭПР с временным разрешением | 43 |
| 1.4. Основы импульсной ЭПР спектроскопии..... | 45 |
| 1.4.1. Электронное спиновое эхо и двухимпульсная последовательность..... | 45 |

| | |
|--|----|
| 1.4.2. Стохастические молекулярные либрации спиновых зондов..... | 46 |
| Глава 2. Экспериментальная часть..... | 51 |
| 2.1. Спиновые зонды | 51 |
| 2.2. Ионные жидкости | 54 |
| 2.3. Методика приготовления образцов | 54 |
| 2.4. Описание экспериментальной установки | 56 |
| Глава 3. Применение стационарного ЭПР для исследования гетерогенностей в ИЖ | 58 |
| 3.1 Введение | 58 |
| 3.2 Результаты и обсуждение | 58 |
| 3.3 Заключение..... | 62 |
| Глава 4. Применение ЭПР с временным разрешением для исследования гетерогенностей в ИЖ | 64 |
| 4.1 Введение | 64 |
| 4.2 Исследование гетерогенной структуры в C2-протонированных ИЖ с использованием триплетного зонда ZnTPP..... | 64 |
| 4.2.1 Результаты и обсуждение | 64 |
| 4.2.1 Заключение | 75 |
| 4.3 Исследование влияния C2-метилирования катиона имидазолия на формирование гетерогенностей ИЖ с помощью триплетного зонда ZnTPP..... | 76 |
| 4.3.1 Результаты и обсуждение..... | 76 |
| 4.3.2 Заключение | 84 |
| 4.4 Исследование гетерогенной структуры ИЖ с помощью триплетного фуллерена C ₆₀ | 85 |
| 4.4.1 Результаты и обсуждение..... | 85 |

| | | |
|----------|--|-----|
| 4.4.2 | Заключение | 99 |
| Глава 5. | Применение импульсного ЭПР для исследования гетерогенностей в ИЖ..... | 100 |
| 5.1. | Введение | 100 |
| 5.2. | Гетерогенности в ионных жидкостях и особенности либраций нитроксильных зондов..... | 100 |
| 5.3. | Температурная аномалия плотности стеклообразных ионных жидкостей..... | 102 |
| 5.4. | Заключение..... | 106 |
| | Результаты и выводы | 108 |
| | Список литературы | 110 |
| | Благодарности..... | 126 |

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) – перспективный класс веществ, находящихся все большее количество приложений в различных областях науки и промышленности. Ряд уникальных физико-химических свойств ИЖ, таких как высокая термостабильность, низкая летучесть, высокая вязкость, самоорганизация в растворах, протонная проводимость и др., позволяет использовать их в качестве новых малотоксичных растворителей в зеленой химии, в качестве агентов доставки лекарств в биомедицине, в качестве компонентов новых функциональных наноматериалов, и т.д. Кроме того, одним из наиболее интересных свойств ИЖ является их способность к самоорганизации на нанометровой шкале и образованию наноструктур. В частности, для ИЖ на основе катионов имидазолия наблюдается сегрегация неполярных алкильных цепей катионов с образованием неполярных и полярных нанодоменов. В настоящий момент интерес к гетерогенностям и эффектам наноструктурирования в ИЖ постоянно растет, как вследствие фундаментальной важности этих явлений, так и в перспективе различных приложений в катализе, фотохимическом синтезе, доставке лекарств и др.

ИЖ также рассматриваются как альтернатива общепринятым органическим растворителям, применимым в промышленности. Поэтому, одновременно с использованием ИЖ как нового класса растворителей, активно исследуются нетипичные физико-химические свойства этих веществ, которые могут быть применимы в ряде областей, в том числе в реакциях полимеризации, в катализе и биомедицине. В связи с этим, способность к самоорганизации на нано- и микромасштабе, то есть нано/микро-гетерогенная структура, является одним из наиболее важных и значимых свойств ИЖ. Именно на исследовании неоднородной структуры ИЖ и сосредоточена работа соискателя.

На данный момент глубокое понимание физико-химической природы наноструктурирования ИЖ и свойств образующихся гетерогенностей не

достигнуто. Принципиально, амфифильная природа ионов приводит к формированию самоорганизующихся структур на нанометровой шкале, и характер таких гетерогенных структур непосредственно зависит от структуры и свойств ионов. На настоящий момент обнаружено (в основном, теоретически) множество различных типов наноструктур, формирующихся в ИЖ. Так, в объеме ИЖ могут формироваться ионные пары, подструктуры, обусловленные водородными связями, ионные кластеры, мицеллоподобные наноструктуры, и губко-подобные массивы наноструктур на микрометровой шкале [1]. При этом многие из результатов теоретического моделирования достаточно трудно однозначно подтвердить экспериментально.

Гетерогенности в ИЖ находятся в фокусе внимания в течение последних двух десятилетий [2–9]. Огромное количество информации о гетерогенностях в ИЖ было получено методами дифракции и рассеяния [8–13]. В последнее десятилетие методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и криоэлектронной микроскопии успешно применялись для исследования гетерогенностей в ИЖ на нано и мезошкалах расстояний, соответственно [6,14–20]. Тем не менее, природа и физико-химические свойства этих структур все еще далеки от полного понимания, а растущее с каждым годом число новых ИЖ и их приложений требует развития дополнительных информативных спектроскопических методик [21–25]. В данной диссертационной работе представлено развитие подходов спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) с использованием различных методик и спиновых зондов для исследования гетерогенностей ИЖ.

Метод ЭПР существенно отличается от большинства спектроскопических методик (ЯМР, Рамановское рассеяние, нейтронное рассеяние) требованием наличия специфической парамагнитной молекулы зонда. В большинстве случаев ИЖ являются диамагнитными, то есть не могут быть в чистом виде исследованы с помощью метода ЭПР. Для ЭПР исследования диамагнитной среды необходимо включение в эту среду специального парамагнитного

спинового зонда [26]. Такой подход имеет свои преимущества и недостатки. С одной стороны, когда молекулы зонда растворены в чистой ИЖ, нельзя исключать наличие специфического взаимодействия зонда с растворителем. Например, следовые количества воды (десятки миллионных долей) способны изменить систему водородных связей в ИЖ на основе имидазола и, таким образом, существенно изменить их физико-химические свойства. Также возникает вопрос: если гетерогенности образовались и наблюдаются, являются ли они естественными для данной ИЖ в чистом виде, или же гетерогенности сформированы благодаря наличию молекулы-гостя? Однако, несмотря на все сказанное выше, важно понимать, что большинство приложений ИЖ так или иначе связано с ролью ИЖ как растворителя, то есть наличие молекул-гостей и взаимодействие типа «растворитель – растворенное вещество» - естественная для приложений ситуация. Таким образом, использование спектроскопических методов, для которых необходимо наличие молекулы зонда, является оправданным, тем более что, подбирая структуру молекулы зонда, можно моделировать ситуацию реальных приложений ИЖ с конкретными растворяемыми веществами. В связи с этим, крайне важно иметь набор зондов с различными структурными и физико-химическими свойствами, которые при заданных параметрах эксперимента позволяют получать специфическую информацию о структуре и свойствах исследуемой ИЖ.

Цели исследования

1. Разработка комплексного подхода для изучения гетерогенностей в ИЖ методами стационарной, импульсной и время-разрешенной ЭПР спектроскопии.
2. Выявление ключевых закономерностей формирования гетерогенностей в серии ИЖ с использованием разработанной методологии и спиновых зондов различной природы.

Задачи исследования

1. Изучение информативных возможностей нитроксильных спиновых зондов в приложениях стационарной ЭПР спектроскопии к исследованию температурной динамики гетерогенностей в ИЖ;
2. Изучение чувствительности фотовозбужденных триплетных молекул-зондов к особенностям микроструктурирования ИЖ методом ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР);
3. Исследование влияния С2-метилирования катиона имидазолия ИЖ на проявления гетерогенностей в ВР ЭПР;
4. Изучение молекулярной подвижности в стеклах ИЖ при различных температурах по стохастическим молекулярным либрациям спиновых зондов методом импульсного ЭПР.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Впервые показано сосуществование двух типов микроокружений, обуславливающих различную подвижность спинового зонда при $T \sim 160-260$ К в серии ИЖ на основе катиона имидазолия.
2. Развита методика ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) с использованием фотовозбужденных триплетных молекул к исследованию гетерогенной структуры ионных жидкостей.
3. Впервые исследовано влияние С2-метилирования катиона имидазолия ИЖ на формирование гетерогенностей и их проявления в ВР ЭПР.
4. Методом импульсного ЭПР исследована молекулярная подвижность в серии ИЖ в стеклообразном состоянии. Установлено, что стекла ИЖ включают наноразмерные гетерогенности низкой жесткости и плотности.
5. Впервые обнаружены структурные аномалии в серии ИЖ вблизи температур стеклования (T_g). В температурном диапазоне между $\sim T_g - 60$ К и T_g наблюдается подавление молекулярной подвижности с ростом температуры.

Научная и практическая значимость

Комплексно изучена температурная динамика гетерогенностей в ИЖ в широком диапазоне температур. Исследование свойств различных микроокружений в ИЖ может быть полезно для приложений в гетерогенном катализе, где микроструктуры ИЖ будут создавать «эффект клетки» с контролируемой температурой параметрами. Открытие аномалии плотности ИЖ при температурах ниже точки стеклования может иметь практическое значение для разработки новых типов криопротекторов.

Личный вклад соискателя

Результаты, представленные в диссертации, получены лично автором, либо при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в разработке плана исследований, обсуждении результатов и написании публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих международных и российских научных конференциях: The 27th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, EuCheMSIL 2018, (Lisbon, Portugal); The III International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology, SPCT-2018, (Novosibirsk, Russia); Asia-Pacific EPR/ESR Symposium APES-2016, (Irkutsk, Russia); The Xth Conference of the European Federation of EPR groups, Xth EFEPR 2016, (Turino, Italy); School for young scientists "Magnetic resonance and magnetic chemical and biological physics" 2014, (Novosibirsk, Russia); "Modern Development of Magnetic Resonance - 2013", (Kazan, Russia).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 научных статей в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также 6 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях.

1. **M. Yu. Ivanov**, S. L. Veber, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin, «Probing Microenvironment in Ionic Liquids by Time-Resolved EPR of Photoexcited Triplets» // *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 13440–13449 - doi: 10.1021/acs.jpccb.5b06792
2. **M. Yu. Ivanov**, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, E. G. Bagryanskaya, M. V. Fedin, «Influence of C2-Methylation of Imidazolium Based Ionic Liquids on Photoinduced Spin Dynamics of the Dissolved ZnTPP studied by Time-Resolved EPR» // *Z. Phys. Chem.* 231(2) (2017) 391–404 - doi: 10.1515/zpch-2016-0820
3. **M. Yu. Ivanov**, O. A. Krumkacheva, S. A. Dzuba, M. V. Fedin, «Microscopic rigidity and heterogeneity of ionic liquids probed by stochastic molecular librations of the dissolved nitroxides» // *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2017) 19 26158 – 26163 - doi: 10.1039/C7CP04890D
4. **M. Yu. Ivanov**, S. A. Prikhod'ko, N. Yu. Adonin, I. A. Kirilyuk, S. V. Adichtchev, N. V. Surovtsev, S. A. Dzuba, M. V. Fedin, «Structural Anomalies in Ionic Liquids near the Glass Transition Revealed by Pulse EPR» // *J. Phys. Chem. Lett.* (2018) 9 4607–4612 - doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02097
5. I. V. Kurganskii, **M. Yu. Ivanov**, M. V. Fedin, «Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Photoexcited Fullerenes in Ionic Liquids» // *J. Phys. Chem. B* (2018) 122 6815–6822 - doi: 10.1021/acs.jpccb.8b04000
6. A. A. Kuzhelev, O. A. Krumkacheva, **M. Yu. Ivanov**, S. A. Prikhod'ko, N. Yu Adonin, V. M. Tormyshev, M. K Bowman, M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, «Pulse EPR of Triarylmethyl Probes: New Approach for Investigation of Molecular Motions in Soft Matter» // *J. Phys. Chem. B* (2018) 122 (36) 8624–8630 - doi: 10.1021/acs.jpccb.8b07714

7. **M. Yu. Ivanov, M. V. Fedin** , «Nanoscale heterogeneities in ionic liquids: insights from EPR of spin probes» // *Mendeleev Commun.* (2018) 28 565-573 - doi: 10.1016/j.mencom.2018.11.001

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, результатов и выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 169 наименований. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков и 4 таблицы. Материалы диссертации изложены по главам следующим образом.

Первая глава посвящена литературному обзору, в котором сначала описывается текущее состояние исследований структуры и свойств ионных жидкостей. Далее описаны основы метода стационарной ЭПР спектроскопии, объяснены способы анализа экспериментальных данных, получаемых с помощью спиновых зондов. Затем описаны особенности метода ЭПР с временным разрешением, и, наконец, в последней части первой главы обсуждается применение метода импульсного ЭПР для анализа стохастических либраций спиновых зондов в стеклообразных средах.

Во второй главе диссертации описаны объекты исследования, изученные ИЖ, использованные спиновые зонды, обсуждены методики приготовления образцов и детали экспериментального оборудования.

В третьей главе представлены результаты исследования гетерогенностей ИЖ методом стационарного ЭПР. Описана методика обработки экспериментальных данных. Показано, что наблюдаемый спектр является суперпозицией двух спектров зонда, описываемых разными моделями движения. Один подансамбль представляет собой иммобилизованные нитроксильные радикалы, а второй – мобильные радикалы, испытывающие медленную вращательную диффузию. Показан плавный переход одной фракции в другую при изменении температуры. Также проанализирована температурная зависимость микровязкости исследованных ИЖ.

Четвертая глава посвящена применению метода ЭПР с временным разрешением для исследования гетерогенностей в ИЖ различной структуры. Показано, что спектр ВР ЭПР является двухкомпонентным, что проявляется в зависимости формы спектра от величины задержки после лазерного импульса. Каждой компоненте спектра отвечает подансамбль фотовозбужденных спиновых зондов, локализованных в специфичном микроокружении растворителя. В результате две фракции зондов обладают принципиально разными спектральными и релаксационными свойствами. Подобное исследование проведено как для С₂-протонированных ИЖ, так и для С₂-метилованных ИЖ. Для последних показана тенденция к изменению параметров расщепления в нулевом поля, которая объясняется специфической деформацией молекулы ZnTPP. В конце четвертой главы обсуждаются особенности формирования спиновой поляризации фуллерена С₆₀ и его производной РСВМ в ИЖ и в традиционном стеклющемся растворителе о-терфениле.

В пятой главе диссертации описано применение метода импульсного ЭПР для анализа гетерогенной структуры ИЖ в стеклообразном состоянии. Исследование проводилось с помощью анализа стохастических либраций нитроксильного спинового зонда. Показано, что активация либрационного движения в ИЖ происходит при более низких температурах по сравнению со стеклами органических растворителей, что указывает на более рыхлую структуру ИЖ. Сравнение абсолютного значения параметра либраций с известными из литературы данными для модельных мембран позволяет предполагать мицеллоподобную морфологию гетерогенностей в ИЖ. В последней части пятой главы описано наблюдение структурных аномалий плотности ИЖ, которые проявляются в уменьшении интенсивности либраций при увеличении температуры, что абсолютно нетипично для всех известных растворителей и ранее не наблюдалось. Проведена корреляция температурной зависимости аномалии с данными, полученными методом стационарного ЭПР, а также проверена гипотеза влияния структуры и

свойств спинового зонда на температурную зависимость параметра либраций.

В заключение представлены основные результаты, полученные в данной диссертационной работе.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

1.1.1. СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Ионные жидкости (ИЖ) привлекают особое внимание научной общественности в течение последних нескольких десятилетий, особенно в области зеленой химии [27–29].

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой соли с температурой плавления (T_m) ниже 373 К. В оригинальной статье Уолдена, в которой исследовалась ИЖ EAN (нитрат этиламмония), он описал вещества этого класса как «безводные соли... которые тают при относительно низких температурах, примерно до 100 °С» [30]. ИЖ находятся в жидком состоянии при стандартных условиях из-за особенностей своей химической структуры. Структуры аниона и катиона выбираются таким образом, чтобы достичь максимальной дестабилизации кристаллического твердофазного состояния вещества. Таким образом, хотя нет установленных правил для синтеза ИЖ, однако существует достаточно много подходящих ионных структур, которые подбираются путем балансировки ионно–ионных взаимодействий и симметрии (Рисунок 1).

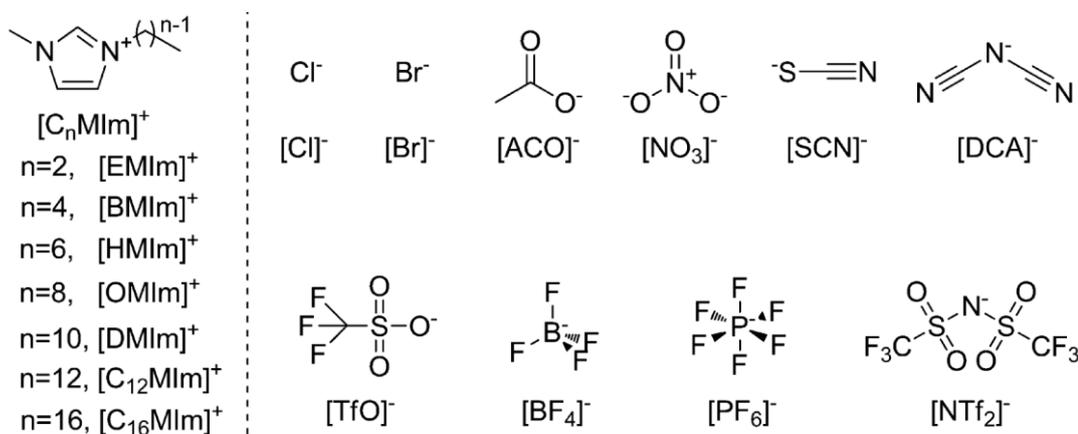


Рисунок 1. Структуры наиболее распространенных катионов и анионов, используемых в ИЖ, и их аббревиатуры (заимствовано из [31]).

Например, алкильная цепь катиона должна быть достаточно длинной, чтобы уменьшить кулоновское взаимодействие, но не слишком длинной ($\sim n < 12$), поскольку это увеличит T_m соли, несмотря на усиленную асимметрию. Однако недавно был показан способ обойти это ограничение и получены низкоплавкие соли из очень длинноцепочечных ($>C_{16}$) катионов путем введения двойной связи в цис-положение на алкильной группе [32].

По классификации наиболее распространенными являются подклассы протон-донорных ИЖ [33] (протонные) и не протон-донорных ИЖ (апротонные) ИЖ [34]. Протонные ИЖ формируются за счет протонного трансфера между кислотой и основанием Бренстеда, что означает, что такой класс ИЖ очень дешев и прост, так как в ходе синтеза не образуется побочных продуктов. Так как перенос протонов представляет собой химическое равновесие, протонные ИЖ можно рассматривать как чистые смеси ионов. В силу своей природы, водородное взаимодействие оказывает существенное влияние на структуру и свойства протонных ИЖ.

Апротонные ИЖ не имеют общей структурной особенности, в отличие от протонных ИЖ. Синтез этого класса ИЖ, как правило, дороже и сложнее, чем протонных, часто с участием многоступенчатых реакций. [34]

Используя различные сочетания катионов и анионов, можно синтезировать ИЖ с самыми разнообразными свойствами [1]. Большинство ИЖ термически стабильны вплоть до температур 300 К, имеют высокую вязкость и ионную проводимость, хорошо растворяют органические соединения, и в то же время, в отличие от традиционных растворителей (ацетон, толуол и др.), обладают низким давлением насыщенных паров, то есть практически не испаряются при атмосферном давлении [25].

Ключевым свойством данных соединений, во многом определяющим их огромный потенциал для практических приложений, является гетерогенная структура ИЖ.

1.1.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Исторически считалось, что ИЖ могут быть описаны в традиционной модели молекулярных жидкостей как однородные, когерентные и, по существу, нерегулярные системы. Большинство исследователей считали ИЖ объемными структурами подобными сильно сконцентрированному раствору жидкой соли. Однако в последнее время модели, используемые для описания ИЖ, все чаще предполагают, что они являются структурированными растворителями, от супрамолекулярных (пары ионов, кластеры ионов) до мезоскопических (сети водородных связей и мицеллоподобные морфологии) масштабов длины.

Понимание мезоструктуры ионных жидкостей важно для определения того, как они взаимодействуют с другими растворенными в них веществами, такими как вода [35,36], молекулярные растворители [37], и амфифилы [38].

Структурная неоднородность может обуславливать ряд специфических свойств ионной жидкости, таких как способность растворять как полярные, так и неполярные соединения, способность к амфифильной самоорганизации, нелинейные эффекты увеличения длины алкильной цепи. Знание природы гетерогенной структуры ИЖ крайне важно для практических приложений [39].

Например, синтез подложек иерархически структурированного кремния, который проходит через стадию образования микропор и мезопор, реализован с использованием неионного полимера P123 и ИЖ EAN [40]. Микропоры формируются на основе наноструктуры EAN, а мезопоры – из лиотропной жидкокристаллической фазы P123-EAN. Используя ИЖ [Emim][DCA], удалось внедрить комплекс Li_2S в углеродный наноматериал, легированных атомами азота [41], что крайне важно для развития источников питания на основе Li-S, как альтернативы современным литий ионным аккумуляторам.

Наиболее развитым экспериментальным методом для исследования объемной наноструктуры ионных жидкостей является техника малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS/WAXS) или малоуглового нейтронного рассеяния (SANS). Первая работа о наноструктуре протонных ИЖ была представлена для EAN Аткином и Варром в 2008 г [42].

С помощью анализа дифракции рентгеновских лучей была открыта мицеллоподобная морфология для апротонных ИЖ класса $[C_n\text{mim}]\text{PF}_6$ [43]. В экспериментах наблюдалась линейная корреляция между длиной алкильного хвоста аниона и положением наблюдаемой длины объемной корреляции; увеличение на 2.1 Å отмечалось для каждого дополнительного CH_2 фрагмента [44]. Было высказано предположение, что алкильные цепи слабо связаны между собой из-за эффективной упаковки неполярных групп в гидрофобном ядре. Подобные результаты были получены методами малоуглового рассеяния для большой группы протонных ИЖ [44]. Положения и интенсивности пиков рассеяния систематически характеризовались в зависимости от структуры ионов или растворителя / растворенного вещества с использованием модели мицеллоподобной морфологии.

Однако существуют данные, которые предполагают мезофазный характер гетерогенностей в ИЖ, в котором нельзя выделить четкого разделения на микроэмульсии. Была рассмотрена серия апротонных ИЖ типа $[C_n\text{mim}]\text{PF}_6$ [45] с алкильными цепями достаточно длинными, чтобы индуцировать сегрегацию катионных алкильных цепей ($n = 4, 6, 8$). Селективное дейтерирование в позициях 1-метил и 3-алкил показало четкий пик объемной корреляции во всех ИЖ, даже в $[C_4\text{mim}][\text{PF}_6]$. Полученные результаты не согласовывались с мицеллоподобной структурой, поскольку амплитуда и ширина пика рассеяния меньше, чем другие характеристики на дифракционных спектрах. На основе этих наблюдений был сделан вывод, что малоугловой пик не является признаком наноструктуры, а является

результатом изменения анизотропии катионов с увеличением их амфифильности. Кроме того, полученные данные не демонстрируют наличие наноструктуры вне непосредственной корреляции. Таким образом, была предложена модель, где алкильные цепи заполняют пустоту между соседними ионными доменами и слабо связаны в двухслойном или губчатом расположении. Интересно, что позднее данная модель была подтверждена с помощью метода молекулярной динамики [7,46–48]. В частности, указывается на наличие гидрофильных доменов, образованных головными группами катионов и анионов, и неполярных доменов, образованных алкильными группами. С увеличением размера алкильных цепей эти домены растут и начинают связываться между собой [47]. Практически все экспериментальные методы указывают на широко распределенную динамику ионов, что нетипично для молекулярных растворителей подобной вязкости.

Существует достаточно много работ, в которых описывается применение метода ЯМР для исследования проявлений гетерогенной структуры ИЖ. Так, в работе [49] была исследована наноструктура диалкил-имидазолиевых ИЖ. Было обнаружено, что реагенты и промежуточные продукты модельной реакции полимеризации метилметакрилата имеют различное сродство к растворителю в зависимости от локализации внутри мезополостей ИЖ. Используя метод ЯМР-спектроскопии ROESY, показано, что олигомерные формы метилметакрилата преимущественно локализованы в одном из наноразмерных доменов ионной жидкости [Bmim][Tf₂N]. В работе [50] красиво сочетаются методы рентгеновского рассеяния (SWAXS) и ЯМР спектроскопия с гетероядерным эффектом Оверхаузера ¹H-¹⁹F (HOESY). Исследовалась достаточно большая серия протонных и апротонных ИЖ с короткими алкильными хвостами катионов для предотвращения сегрегации неполярных участков ИЖ. В результате было обнаружено явление самоорганизации фтор-содержащих фрагментов ИЖ в наноструктуры на мезошкале. С помощью ЯМР-спектроскопии были исследованы роль наноструктурирования ИЖ и специфические взаимодействия между ИЖ и

биологическими молекулами [14]. Была продемонстрирована высокая чувствительность взаимодействий в ИЖ к небольшим структурным изменениям растворенных в них белковых молекул, что в перспективе может использоваться для разделения белковых комплексов в ИЖ.

Гетерогенная структура ИЖ также проявляется в зависимости их физико-химических параметров от масштаба эксперимента, на котором измеряется данный параметр. Ярким примером такого явления служат различия в микро- и макровязкости ИЖ.

1.1.3. МИКРО- И МАКРОВЯЗКОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Рассматривая вязкость ИЖ, различают макроскопическую и микроскопическую вязкости, которые могут иметь различные значения. Макроскопическая вязкость соответствует ламинарному потоку ИЖ и обычно измеряется с помощью вискозиметрии, тогда как микровязкость ($\eta_{\text{микро}}$) - это локальная вязкость, испытываемая малыми молекулами в объеме ИЖ. Как будет описано далее, спектры ЭПР стабильных нитроксильных радикалов крайне чувствительны к скорости вращательной диффузии. Таким образом, можно определить коэффициент диффузии D , зная гидродинамический радиус молекулы зонда, вязкость жидкости.

Существует несколько теоретических моделей, описывающих диффузию растворенной молекулы в среде молекул растворителя [51]. Все модели берут начало от классической формулы Стокса-Эйнштейна-Дебая, описывающей зависимость времени корреляции (вращения) $\tau_{\text{corr.}}$ молекулы от температуры T , вязкости растворителя η и эффективного объема молекулы $V_{\text{rot.}}$:

$$\tau_{\text{corr.}} = \frac{V_{\text{rot.}} \eta}{6k_b T} \quad (1)$$

Формула (1) верно описывает диффузию молекул, размеры которых значительно превышают размеры молекул растворителя. Если же эти размеры сопоставимы друг с другом, то формула дает заниженное значение

времени корреляции. Важно отметить, что здесь η – макровязкость, которую можно измерить, например, вискозиметром, и которая описывает растворитель как целое и не учитывает деталей процессов диффузии в этом растворителе. Для удовлетворения экспериментальным данным вместо η в ряде ситуаций вводят эффективную вязкость $\eta_{\text{микро}}$ (микровязкость), учитывающую процессы, происходящие с диффундирующей молекулой [51]. Частица испытывает трение с молекулами растворителя (именно такое движение описывает классическая формула Стокса-Эйнштейна-Дебая), и энергия активации этого процесса, так называемая энергия активации вязкого потока, обозначается E_{η} . Если молекулы растворителя образуют неоднородную структуру с полостями, сопоставимыми по объему с размерами диффундирующей молекулы, то эта молекула может «прыгнуть» в этот свободный объем, и энергию активации этого процесса принято обозначать E_2 . Необходимо отметить, что первый процесс полностью определяется силами трения, действующими на частицу, а диффузия в свободный объем обусловлена влиянием не сил трения, а сил Ван-дер-Ваальса на границе свободного объема (Рисунок 2).

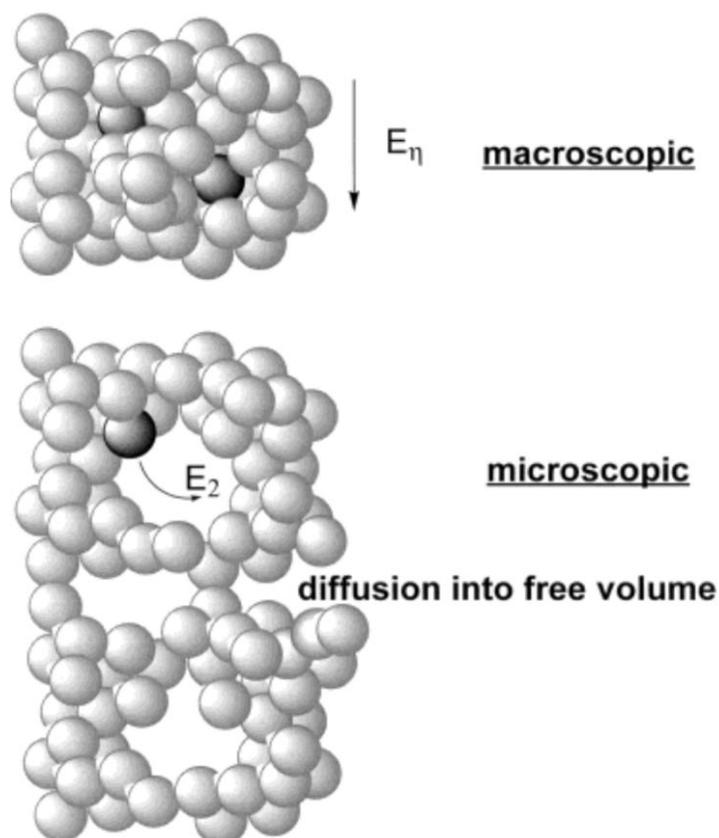


Рисунок 2. Схематическое изображение формирования динамических гетерогенностей. Согласно модели микровязкости, общая молекулярная подвижность зависит как от трения с растворителем, так и от диффузии в свободный объем. Изображение заимствовано из [51].

Учет данных особенностей движения приводит к следующей связи между микро- и макровязкостью [51]:

$$\eta_{\text{микро}} = \eta f \quad (2)$$

Здесь f - фактор микровязкости, его можно записать в виде

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{f'} + \frac{\zeta_{Stokes}}{\zeta_2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{f'} = \frac{6r_L}{r} + \frac{1}{\left(1 + \frac{r_L}{r}\right)^3} \quad (4)$$

Параметры ζ_{Stokes} и ζ_2 – это коэффициенты трения для классической диффузии (соответствует уравнению Стокса-Эйнштейна-Дебая) и диффузии в свободный объем, r_L и r – размеры молекул растворителя и

диффундирующей частицы, соответственно. Видно, что в пределе $r \gg r_L$ мы получаем классический закон диффузии. Предполагая, что параметры ζ_{Stokes} , ζ_2 и η подчиняются аррениусовской зависимости от температуры (с энергиями активации соответственно E_η , E_2 и E_η), получаем следующую формулу зависимости времени корреляции от температуры и вязкости среды (уравнение Стокса-Эйнштейна-Дебая в модели микровязкости)

$$\frac{\eta}{T\tau_{\text{corr}}} = A + B\eta^x, \quad (5)$$

где $x = \frac{E_\eta - E_2}{E_\eta}$, A и B – коэффициенты; считается, что параметр B описывает тенденцию растворителя образовывать водородные связи.

Для ионных жидкостей также часто используют модифицированную аррениусовскую зависимость вязкости от температуры, уравнение Фогеля-Фульчера-Таммана:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{k_b(T - T_0)}\right). \quad (6)$$

Характерные значения параметров для $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ составляют $E_\eta = 907$ К, $T_0 = 166$ К, $\eta_0 = 0.1$ сП, а для $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ $E_\eta = 1194$ К, $T_0 = 153$ К, $\eta_0 = 2.6$ сП [52].

На микроуровне ИЖ обладают на несколько порядков меньшей вязкостью по сравнению со значениями, полученными из экспериментов на вискозиметре. Предположительно, молекулы ИЖ формируют вокруг растворенной молекулы-гостя структуры, подобные мицеллам, которые и обеспечивают эффективное уменьшение вязкости.

Известно [53], что для многих ИЖ параметр $x \approx 1$. Это говорит о том, что в ИЖ определяющим процессом диффузии растворенных частиц является вязкое трение; в то же время процесс диффузии в свободный объем практически не обладает активационным барьером.

Несмотря на то, что большинство приложений ИЖ предполагает их жидкое агрегатное состояние, много информации о структуре и физико-

химических свойствах ИЖ можно получить из их исследования в стеклообразном состоянии.

1.1.4. СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Стекла ИЖ могут быть получены путем шоковой заморозки жидкой ИЖ. В данном подходе предполагается, что структура гетерогенностей не изменяется при шоковой заморозке, и полученная информация о природе гетерогенностей остается релевантной при переходе в жидкое состояние ИЖ. Важно отметить, что подобная парадигма широко применяется в мире в биологических приложениях ЭПР, где предполагается, что структурное состояние сложного биологического комплекса «фиксируется» при шоковой заморозке растворителя [54–57].

Развито несколько подходов, которые описывают кинетику и термодинамику кооперативного движения молекул ИЖ в точке стеклования и взаимосвязь этого явления с гетерогенной структурой ИЖ [58–60]. Также известно, что температурная зависимость вязкости и коэффициента диффузии жидкой ИЖ связана с термодинамикой ИЖ в точке стеклования [61,62]. Ионный транспорт, ключевое явление в ИЖ для приложения в накопителях энергии, также успешно изучается благодаря корреляции динамики ИЖ в точке стеклования с ионным переносом [16,25,41]. В частности, количественное согласие между характеристической частотой ионного транспорта и структурной релаксацией было подтверждено несколькими спектроскопическими методиками [63], также были вычислены так называемые параметры хрупкости для исследованных ИЖ [64–68]. Большинство ИЖ могут быть довольно легко переведены в переохлажденное состояние, что позволяет решить достаточно спорные вопросы, касающиеся замедления релаксации при стекловании и о связи данного явления с динамической гетерогенностью структуры стекла.

Группа под руководством Триоло исследовала температурную зависимость размеров нанодоменов, образованных в ИЖ на основе катиона

имидазолия; исследования проводились методами рентгеновской дифракции [8,11,69]. Основным выводом из этого цикла работ является подтверждение модели строения нанодоменов: в указанных ИЖ гетерогенности формируются из неполярных алкильных цепей катионов. В работе [12] было проведено детальное термодинамическое и спектроскопическое исследование фазовой диаграммы состояний ИЖ [Vmim]PF₆. Было показано существование трех диапазонов температур, в которых структура стеклообразного состояния ИЖ существенно изменяется как по динамике, так и по пространственной корреляции.

В работах Рамоса с помощью метода дифференциальной калориметрии исследована зависимость точки стеклования от темпа изменения температуры для двух ИЖ: C₅O₂Im с Cl⁻ и PF₆⁻ в качестве анионов. Также были определены энергии активации и индексы хрупкости [66].

Ямамуро и соавторы исследовали термодинамику ИЖ [Vmim]Cl, где был обнаружен большой скачок теплоемкости C_p в точке стеклования, что позволило характеризовать состояние стекла [Vmim]Cl как хрупкое [68].

Интересно, что явление динамической гетерогенности в переохлажденных жидкостях и в точке фазового перехода было описано для многих стеклующихся стандартных органических растворителей, таких как толуол, орто-терфенил, этилбензол и глицерин [70,71]. Из классической работы Адама и Гиббса известно, что процесс образования стекла сопровождается кооперативной перестройкой молекул растворителя, и количественно данные перестройки могут быть описаны через размер кооперативной перестройки [72]. Существуют теоретические работы, которые посвящены термодинамике кооперативного движения молекул при стекловании и ее взаимосвязи с гетерогенной структурой стекла [58,59].

Одним из удивительных свойств ионных жидкостей является высокая чувствительность их физико-химических свойств к небольшим структурным изменениям.

1.1.5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА С2-МЕТИЛИРОВАННЫХ ИЖ

В ходе ряда исследований было обнаружено, что для ИЖ с катионом в виде имидазолиевого кольца (1-алкил-3-метилимидазол), физико-химические свойства существенно изменяются при замене водорода во второй позиции имидазолия на метильную группу, то есть 1-алкил-3-биметилимидазол. Предполагается, что добавочная метильная группа в катионе смещает баланс между Ван-дер-Ваальсовым и Кулоновским взаимодействиями между катионами и анионами ИЖ, что, в свою очередь, существенно влияет на свойства вещества. Как известно из литературы, метилирование С2 позиции приводит к увеличению температуры плавления и вязкости ИЖ по сравнению с С2-протонированными аналогами [73]. Подобные явления были достаточно подробно изучены в работах [74–78].

Жанг с соавторами применили методы молекулярной динамики для расчета структуры ИЖ, где в качестве катионов использовались 1-N-бутил-3-метилимидазол и 1-этил-3-имидазола, а в качестве аниона – тетрафлюороборат [79]. Было обнаружено, что С2-метилированные ИЖ демонстрируют более стабильную структуру с образованием ионных пар и ячеек по сравнению с С2-протонированными аналогами. Качественно подобный эффект был исследован в статье [80] в ИЖ [Bmim]N₃ и [Bmmim]N₃, где С2-метилирование привело к замедлению ионного движения и существенным структурным перестройкам, в особенности к смещению энергетически выгодного положения аниона относительно кольца имидазолия.

Несмотря на большой интерес к особенностям С2-метилированных ИЖ, на данный момент опубликовано всего несколько работ, где исследуется прямое влияние ИЖ на растворенную в ней молекулу в контексте специфической роли С2-заместителя.

Вращательная динамика нейтральной молекулы (2,5-диметил-1,4-диоксо-3,6-ди-фенилпирроло[3,4с]пиррол) и заряженной молекулы родамина 110, растворенных в С2-метилированной и С2-протонированной ИЖ, была

исследована в работе [81]. Было показано, что молекулы с нулевым дипольным моментом нечувствительны к структуре аниона, и вращательная диффузия описывается классической теорией Стокса-Эйнштейна-Дебая. Для случая дипольной молекулы, наоборот, было обнаружено существенное влияние структуры аниона ИЖ на вращательную динамику зонда: в С2-метилированных ИЖ вращение более интенсивно. Авторы работы объясняют полученные результаты в терминах увеличения кулоновского взаимодействия между катионом и анионом ИЖ, что, в свою очередь, эффективно подавляет водородное взаимодействие катиона с заряженным зондом.

Таким образом, несмотря на обилие работ, посвященных гетерогенностям в ИЖ, природа и физико-химические свойства этих структур еще далеки от полного понимания, а растущее с каждым годом число новых ИЖ и их приложений требует развития дополнительных информативных спектроскопических методик. В данной диссертационной работе развиваются приложения метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для исследования гетерогенностей в ИЖ.

1.2. ОСНОВЫ МЕТОДА СТАЦИОНАРНОГО ЭПР

1.2.1. ПРИНЦИПЫ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СИГНАЛОВ ЭПР

Метод ЭПР может быть реализован в различных экспериментальных вариантах. Самым распространенным является метод стационарного ЭПР [82]. В этом случае исследуемый образец стационарно подвергается СВЧ излучению (с частотой ν), а величина внешнего магнитного поля (B), в которое помещен образец, плавно меняется. В результате изменяется положение энергетических уровней электрона с различной проекцией спина на направление внешнего поля (эффект Зеемана). Когда величина энергетического зазора ($g\beta B$) между двумя подуровнями сравнивается с величиной кванта СВЧ ($h\nu$), происходит резонансное поглощение мощности, и в спектре проявляется соответствующий сигнал. Для увеличения чувствительности стационарного ЭПР используется метод синхронного фазового детектирования (СФД), где применяется модуляция внешнего магнитного поля на частотах порядка 100 кГц. В результате, после демодуляции в стационарном ЭПР эксперименте регистрируется не линия абсорбции, а ее первая производная (Рисунок 3). Стоит отметить, что наличие модуляции в стационарном ЭПР ограничивает скорость, с которой возможно наблюдение за изменениями (химическая реакция, структурные перестройки), происходящими в исследуемой системе [83]. Для удовлетворительного отношения сигнал/шум обычно используют минимум четыре цикла модуляции на одну точку в спектре, то есть минимальное время для регистрации одной точки составляет 40 мкс (при частоте модуляции 100 кГц). Таким образом, все изменения, происходящие быстрее данного времени, не будут регистрироваться методом стационарного ЭПР.

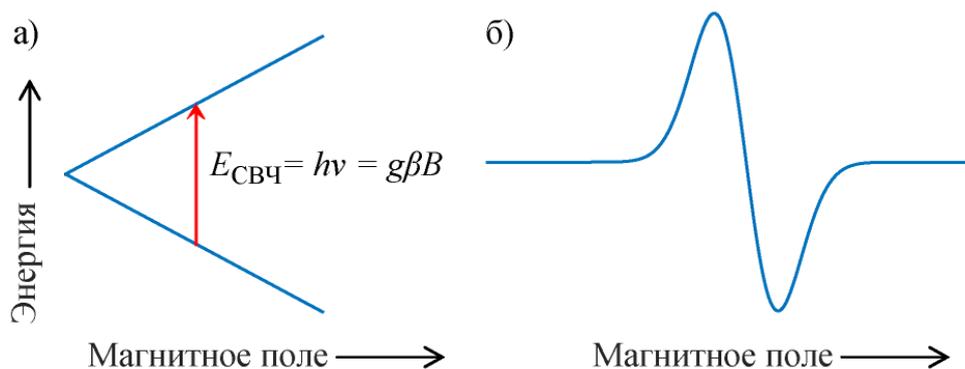


Рисунок 3. (а) – энергетическая диаграмма простейшей спиновой системы $S = 1/2$. (б) – Схематическое изображение соответствующего ЭПР спектра (первой производной линии абсорбции).

1.2.2. СПЕКТР СТАЦИОНАРНОГО ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Стационарный ЭПР с применением нитроксильных спиновых зондов является удобным и эффективным методом, с помощью которого можно получить информацию о локальной вязкости и структурированности окружения спинового зонда [26,84]. Широко известно, что спектр нитроксильного радикала очень чувствителен к его вращательной диффузии. В настоящее время такой подход анализа широко используется в биологических и материаловедческих приложениях метода ЭПР для исследования локального окружения зонда или радикал-меченных молекул [54–56,85–88]. Как правило, метод стационарного ЭПР X-диапазона (9 ГГц) позволяет точно определять времена вращательной корреляции метки в диапазоне 0.1-10 нс.

Состояние неспаренного электрона в радикале определяется несколькими типами взаимодействий: зеемановское взаимодействие, сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с магнитным ядром, квадрупольное взаимодействие с ядрами. Изотропные части соответствующих взаимодействий описываются скалярными параметрами. Изотропная часть проявляется во всех спектрах независимо от ориентации молекулы во внешнем магнитном поле. Анизотропная часть взаимодействий описывается

соответствующими тензорами и приводит к тому, что спектр молекулы зависит от ее ориентации во внешнем магнитном поле.

В невязкой жидкости молекула быстро вращается, что приводит усреднению всех анизотропных взаимодействий. Кроме того, для нитроксильных радикалов зеемановское взаимодействие ядра с внешним магнитным полем много меньше СТВ в стандартном X-диапазоне (9 ГГц). В итоге спин-гамильтониан, описывающий взаимодействие спина S неспаренного электрона с внешним магнитным полем и ядерным спином I , записывается в виде

$$\hat{H} = g\beta BS_z + aSI, \quad (7)$$

где a - константа изотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ), B - внешнее магнитное поле, β - магнетон Бора, g - g -фактор электрона. В первом порядке теории возмущений это выражение переписывается в виде

$$\hat{H} = g\beta BS_z + aS_z I_z, \quad (8)$$

По правилам отбора разрешены переходы с изменением проекции электронного спина $\Delta m_z = \pm 1$. Если в эксперименте ЭПР проекция ядерного спина не изменяется ($\Delta m_I = 0$), то разрешены три перехода, которые дают три линии поглощения в спектре (Рисунок 4).

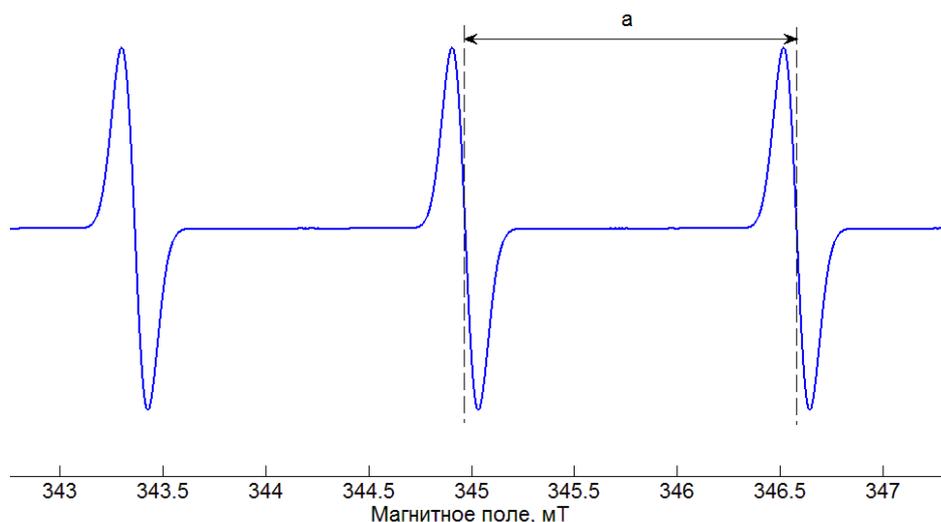


Рисунок 4. Спектр ЭПР нитроксильного радикала в жидкой фазе.

Рассмотрим твердотельный спектр нитроксильного радикала (такой спектр можно получить, например, при работе с монокристаллом, допированным нитроксильным радикалом в малых концентрациях). Теперь спектр молекулы будет зависеть от ее ориентации во внешнем магнитном поле. Как уже отмечалось, анизотропные взаимодействия описываются соответствующими тензорами. Учтем, что g -тензор нитроксильных радикалов имеет близкие по величине главные значения (для ТЕМРО, например, $g_{xx}= 2.0099$; $g_{yy}= 2.0063$; $g_{zz}= 2.0026$ [52], в молекулярной системе координат). Тогда спин-гамильтониан системы запишется в виде:

$$\hat{H} = g_{zz} \beta B S_z + S_z (A_{zx} I_x + A_{zy} I_y + A_{zz} I_z), \quad (9)$$

где A_{ij} – компоненты тензора анизотропного СТВ в лабораторной системе координат. Уровни энергии для этого гамильтониана:

$$E_{\alpha m} = \frac{1}{2} g_{zz} \beta B - \frac{1}{2} m \sqrt{A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2}, \quad (10)$$

$$E_{\beta m} = -\frac{1}{2} g_{zz} \beta B + \frac{1}{2} m \sqrt{A_{zx}^2 + A_{zy}^2 + A_{zz}^2}, \quad (11)$$

которые зависят от проекции ядерного спина ($m_I = -1, 0, +1$).

Так как энергия такой системы зависит от положения молекулы во внешнем магнитном поле, то есть от углов поворота θ и φ молекулярной системы координат относительно лабораторной, то и резонансное поле B также зависит от этих углов.

В замороженном растворе присутствуют молекулы со случайными ориентациями относительно внешнего магнитного поля, поэтому итоговый спектр можно рассчитать, усреднив по всем возможным ориентациям, и форма линии ЭПР спектра запишется в виде:

$$F(B_0) = \frac{1}{4\pi} \iint \sin \theta d\theta d\varphi f(B_0 - B(\theta, \varphi)), \quad (12)$$

где функция $f(B)$ определяет форму линий для всех неразрешенных СТВ неспаренного электрона с ядрами матрицы. В итоге спектр ЭПР нитроксильного радикала в неупорядоченной твердой фазе имеет вид, показанный на Рисунок 5. Расстояние между крайними линиями с хорошей точностью равно $2A_{zz}$.

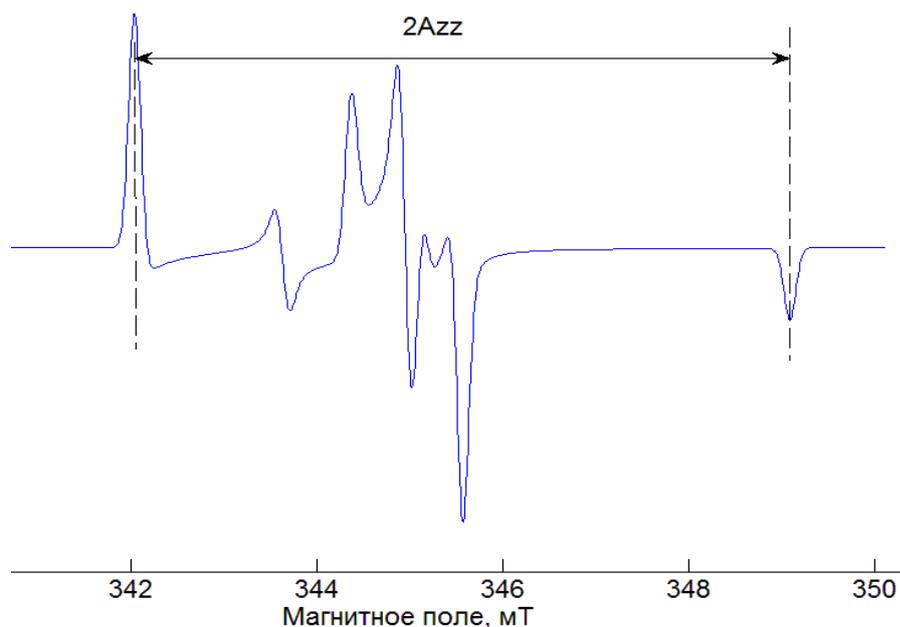


Рисунок 5. Спектр нитроксильного радикала в неупорядоченной твердой фазе.

1.2.3. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ СТАЦИОНАРНОГО ЭПР НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Информация о свойствах молекул, окружающих зонд, извлекается путем анализа спектров ЭПР, поэтому отдельным вопросом является корректное моделирование спектров ЭПР нитроксильных радикалов.

При моделировании данных важно понимать, в какой степени вращение молекулы влияет на форму спектра. Для этого вводят специальный параметр - время корреляции τ_{corr} , который соответствует времени, за которое молекула полностью «забывает» свою предыдущую ориентацию в пространстве. Чтобы оценить вклад анизотропной части в спектр ЭПР, нужно понять, успевает ли она усредниться за время корреляции. Любые динамические процессы в исследуемой системе нужно сравнивать со спектральной анизотропией спектра $\Delta\omega$, которая зависит от частоты СВЧ

поля. По сути, $\Delta\omega$ - это расстояния между крайними линиями в спектре ЭПР, выраженное в единицах частоты. Тогда главным параметром, определяющим скорость вращения молекулы, будет отношение скорости вращательной диффузии (τ_{corr}^{-1}) к спектральной анизотропии $\Delta\omega$. Условно выделяют несколько режимов вращения спинового зонда [89], и в рамках каждого режима используют определенные модели и приближения, которые определяют алгоритмы и принципы расчета ЭПР спектров. Ниже представлена диаграмма четырех режимов вращения молекулы, границы проведены условно и зависят от конкретной задачи (Рисунок 6). Приведены обозначения расчетных функций в пакете EasySpin [89]. Важно обратить внимание на то, что режим, в котором рассматривается динамика молекулы, зависит не только от самого вращения радикала, но и от частоты СВЧ спектрометра, при которой проводятся измерения. Так, если на частоте 9 ГГц динамика описывается режимом «fast motion», то для того же образца на приборе с частотой СВЧ 35 ГГц, это может быть уже «slow-motion» режим. Под диаграммой подписаны те теоретические модели, которые справедливы в рамках указанного режима.

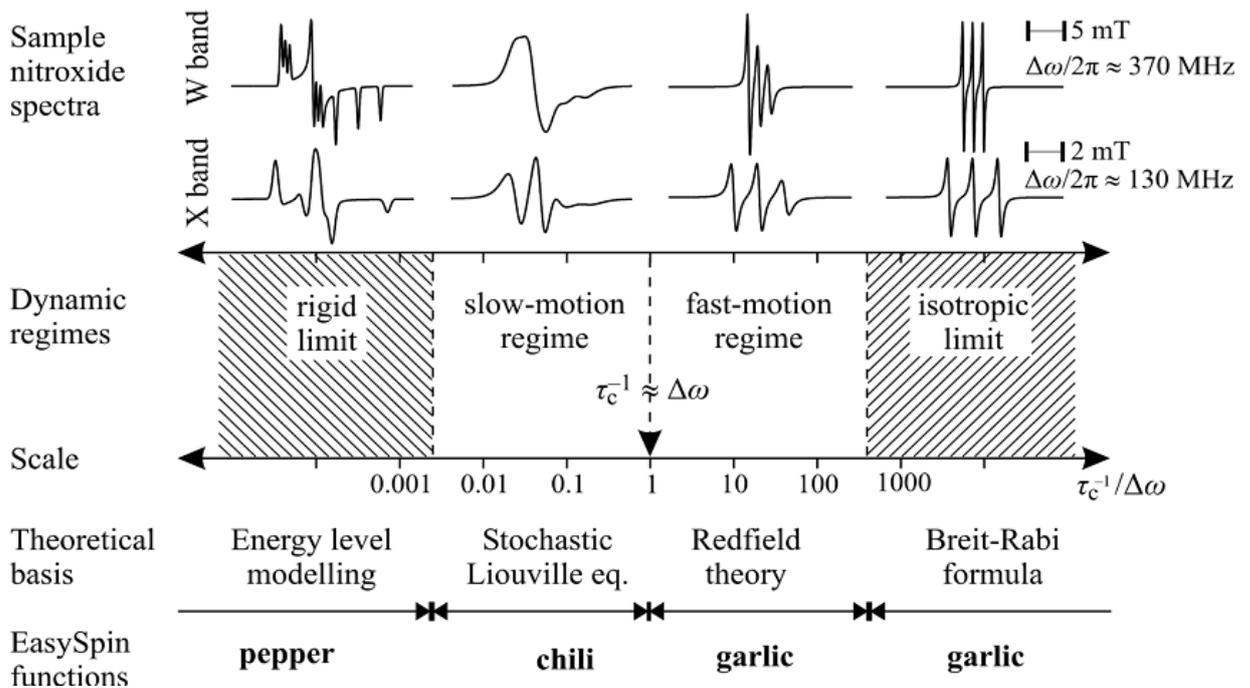


Рисунок 6. Диаграмма условных режимов вращения молекулы, характерных ЭПР спектров и используемых для их описания теоретических моделей [89].

В данной работе при анализе спектров нитроксильного радикала в ИЖ отношение $\tau_{corr}^{-1}/\Delta\omega$ лежало в пределах от 0.3 до 3 и моделирование производилось в режиме медленного вращения («slow-motion»), поэтому остановимся подробнее на теоретической модели, описывающей этот режим.

В основе расчетов спектров в режиме медленного вращения лежит численное решение стохастического уравнения Лиувилля (СУЛ), которое можно рассматривать как полуклассическое обобщенное уравнение диффузии [89,90]. В этом уравнении движение электронных и ядерных спинов принимается квантово-механическим, тогда как вращательное движение описывается классически и параметризуется константами вращательной диффузии. Для расчета спектров в режиме медленного вращения существует еще один метод - «метод траекторий», который основан на использовании временной зависимости траекторий молекулярных осей, привязанных к вращающейся молекуле, для моделирования этих траекторий используется модель Броуновского движения. По сравнению с «методом траекторий», алгоритмы, основанные на методе СУЛ, работают быстрее, а также метод СУЛ может применяться для расчета спектров сразу в нескольких режимах: от неподвижного («Rigid-limit») до предела быстрого вращения («Fast-motion»), поэтому в настоящее время для расчета спектров ЭПР используют именно метод СУЛ.

Теория приложения решения СУЛ к ЭПР спектроскопии была разработана в 1989 году коллективом [84]. Стохастическое уравнение Лиувилля записывается в виде

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{\Omega}, t)}{\partial t} = -i[H(\mathbf{\Omega}(t), \rho(\mathbf{\Omega}, t))] - \Gamma_{\Omega}[\rho(\mathbf{\Omega}, t) - \rho_0(\mathbf{\Omega})], \quad (13)$$

где ρ - матрица плотности, H - гамильтониан системы, Γ_{Ω} - супероператор диффузии, ρ_0 - матрица плотности для системы, находящейся в тепловом равновесии. Видно, что все перечисленные параметры зависят от ориентации системы - вектора $\mathbf{\Omega}$.

Вся физика выбранной модели диффузии определяется видом оператора Γ_{Ω} . Можно задать модель вращательной Броуновской диффузии (аналогична модели трансляционной Броуновской диффузии), или модель, учитывающую перескоки молекул в случайную позицию, или модель свободной диффузии, в которой изменение оси вращения молекулы не зависит от предыдущей ориентации. Любая из перечисленных выше моделей задается выбором базиса функций, определяющих ориентационную зависимость оператора Γ_{Ω} . Этот базис удобно записывать в виде функций Вигнера $D_{KM}^L(\Omega)$ ($L \geq 0, -L \leq K, M \leq L$), зависящих от трех углов Эйлера, которые к тому же являются собственными функциями оператора Γ_{Ω} . Задавая линейную комбинацию этих функций, можно строить желаемую модель диффузии радикала. Важно заметить, что непрерывное движение радикала описывается бесконечным набором базисных функций $D_{KM}^L(\Omega)$. На практике часто ограничиваются числом функций, которое необходимо для того, чтобы точность метода была не хуже экспериментальной.

1.2.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ИЖ МЕТОДОМ СТАЦИОНАРНОГО ЭПР

На данный момент существует достаточно много исследований, посвященных анализу вращательной диффузии нитроксильных радикалов, растворенных в ИЖ, с помощью метода стационарного ЭПР [52,73,91–98].

Большинство указанных работ сосредоточены на исследовании подвижности парамагнитных зондов в ИЖ при температурах выше комнатной, однако есть несколько работ, в которой рассматривалась динамика зондов в стеклообразных ИЖ. На этих работах стоит остановиться подробнее.

Группа профессора Штремель исследовала особенности подвижности широкого класса нитроксильных радикалов в апротонных ИЖ [93,99,100]. Авторами была исследована молекулярная подвижность нитроксильных

радикалов с использованием модели Фогеля-Фулчера-Таммана (формула (6)) и определены характерные энергии активации вязкого движения зонда. Также была проанализирована температурная зависимость времени вращательной корреляции зонда в диапазоне температур 180 – 340 К. Обнаружено, что зонд начинает испытывать вращательную диффузию только при температурах выше точки стеклования. Было показано, что температурная область, в которой подвижность спинового зонда может быть хорошо описана уравнением Аррениуса, сильно связана с заместителями в 4-ом положении пиперидинового кольца спиновых зондов. Следовательно, это связано с дополнительными взаимодействиями между этим заместителем и отдельными ионами ИЖ. Эти дополнительные взаимодействия приводят к более сильной иммобилизации подвижности спиновых зондов, несущих дополнительный заместитель, относительно подвижности зонда с водородами в 4 положении. Любопытно, что авторами была обнаружена бифазность ИЖ, способной к кристаллизации, [Bmim]TFSI; т.е. данная ИЖ состоит из двух фаз в результате перекристаллизации. Этими фазами являются кристаллическая и аморфная фазы, сосуществующие в температурном окне между рекристаллизацией и плавлением ИЖ. При этом подвижность спинового зонда незначительно возрастает после перекристаллизации преимущественно в аморфной фазе ионной жидкости. Выше температуры плавления полукристаллической фазы, вся ИЖ образует вязкую среду, в которой подвижность спинового зонда стремительно увеличивается. Таким образом, проявление гетерогенной структуры в ИЖ при температурах ниже точки стеклования было показано для кристаллизующихся ИЖ.

Также методом стационарного ЭПР было обнаружено, что эффективный гидродинамический радиус, полученный из времени вращательной корреляции, гораздо меньше, чем ожидалось. Неожиданным оказался факт, что процесс диффузии в свободный объем ИЖ является безактивационным, что нетипично для стандартных органических

растворителей [53,73]. Более того, стационарный ЭПР позволил обнаружить ряд интересных явлений в смесях ИЖ с водой. Вода в ИЖ образует мезоструктуры с характерным размером 120 нм и имеющим морфологию мембраны. Также была найдена взаимосвязь между свойствами этих структур, концентрацией воды и температурой системы [94,95,98].

1.3. ОСНОВЫ МЕТОДА ЭПР С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

1.3.1. ОБЩАЯ СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) [83,101] схожа в своей технической реализации со стационарной методикой: образец постоянно подвергается СВЧ излучению, находясь во внешнем магнитном поле. Однако имеются и принципиальные отличия. Рассмотрим общую схему эксперимента ЭПР с временным разрешением (Рисунок 7).

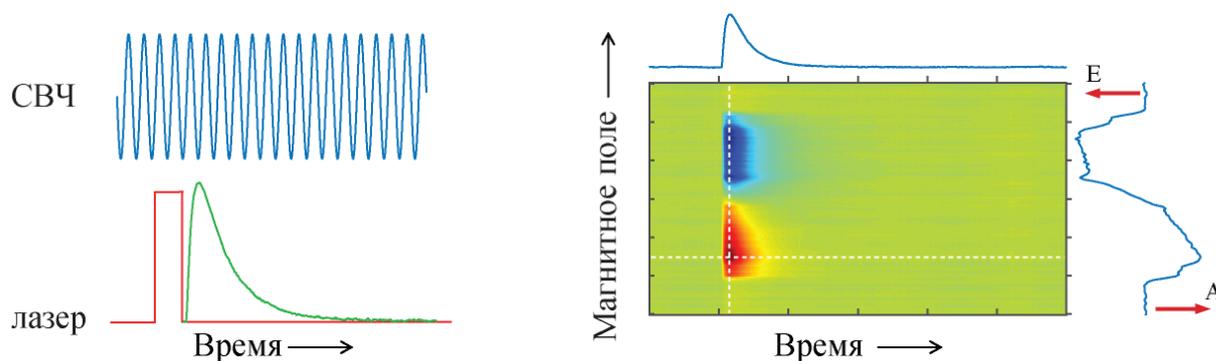


Рисунок 7. Общая схема эксперимента ЭПР с временным разрешением.

Полный двумерный спектр ЭПР с временным разрешением состоит из массива так называемых кинетик, которые отражают парамагнитный отклик системы после лазерного импульса. Запись кинетики происходит при фиксированном значении внешнего магнитного поля. Изменяя внешнее магнитное поле в интересующих нас пределах и записывая кинетику в каждой точке, мы получаем двумерный массив данных, из которого можно извлечь как кинетику в каждом положении по полю, так и спектр в любой момент времени после лазерного импульса. Процедура записи кинетики на осциллографе синхронизована с лазером. В данной методике не используется метод СФД, поэтому чувствительность в большинстве случаев не достаточна для наблюдения сигналов в системах с бoльцмановской заселенностью электронных подуровней. Однако отсутствие модуляции внешнего поля и использование широкополосных усилителей позволяет регистрировать

эволюцию системы на достаточно широкой шкале времен: от наносекунд до миллисекунд.

Методом ЭПР с временным разрешением главным образом исследуются системы с неравновесной заселенностью электронных подуровней, возникающей вследствие химической поляризации электронов (ХПЭ), что часто встречается в фотохимических реакциях и фотовозбужденных триплетных состояниях. В случае ХПЭ заселенность может быть сосредоточена, например, на нижнем энергетическом подуровне - тогда при резонансном поглощении кванта СВЧ будет наблюдаться линия абсорбции (А). Если же преимущественно заселен верхний подуровень - будет наблюдаться линия эмиссии (Е). В качестве зондов для ВР ЭПР используются, в частности, диамагнитные молекулы, которые переходят в парамагнитное состояние под действием лазерного облучения [102,103]. Метод ЭПР с временным разрешением идеально подходит для изучения спин-поляризованных интермедиатов в растворах [83,104–108].

1.3.2. МОЛЕКУЛЫ В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Рассмотрим основы математического формализма, служащего для описания высокоспиновых молекул во внешнем магнитном поле, на примере фотовозбужденной триплетной молекулы ($S = 1$). В отсутствие внешнего магнитного поля электронные спины молекулы в триплетном состоянии испытывают только обменное взаимодействие, которое приводит к вырождению триплетных подуровней. С учетом только этих взаимодействий, спектр ЭПР не будет отличаться от спектра радикалов со спином $S = 1/2$. Однако наличие магнитного диполь-дипольного взаимодействия между спинами снимает вырождение и приводит к анизотропии спектра ЭПР. Спиновый гамильтониан, учитывающий диполь-дипольное взаимодействие между спинами S_1 и S_2 , имеет вид:

$$\hat{H}_D = g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2}{r^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right\}. \quad (14)$$

На практике удобно переписать выражение (14) в виде эффективного спинового гамильтониана для полного спина \mathbf{S} и тензора расщепления в нулевом поле (\mathbf{D}):

$$\hat{H}_D = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}^2 \right) + E(S_x^2 - S_y^2), \quad (15)$$

где введены скалярные параметры расщепления в нулевом поле D и E . По сути, эти параметры эффективно описывают распределение спиновой плотности в молекуле в триплетном состоянии. Так, параметр D качественно дает характерный размер распределения спиновой плотности, а параметр E описывает симметричность ее распределения относительно главной оси молекулы. Например, для фуллерена C_{60} известно [109], что $D = 307$ МГц, $E = 0$ МГц. Это соответствует аксиально-симметричному распределению спиновой плотности с характерным размером ~ 0.55 нм, что довольно неплохо согласуется с известным диаметром углеродного скелета: ~ 0.7 нм [110]. Параметры D и E непосредственно влияют на степень снятия вырождения триплетных подуровней (Рисунок 8) в молекулярной (собственной) системе координат: $|T_x \rangle$, $|T_y \rangle$, $|T_z \rangle$.

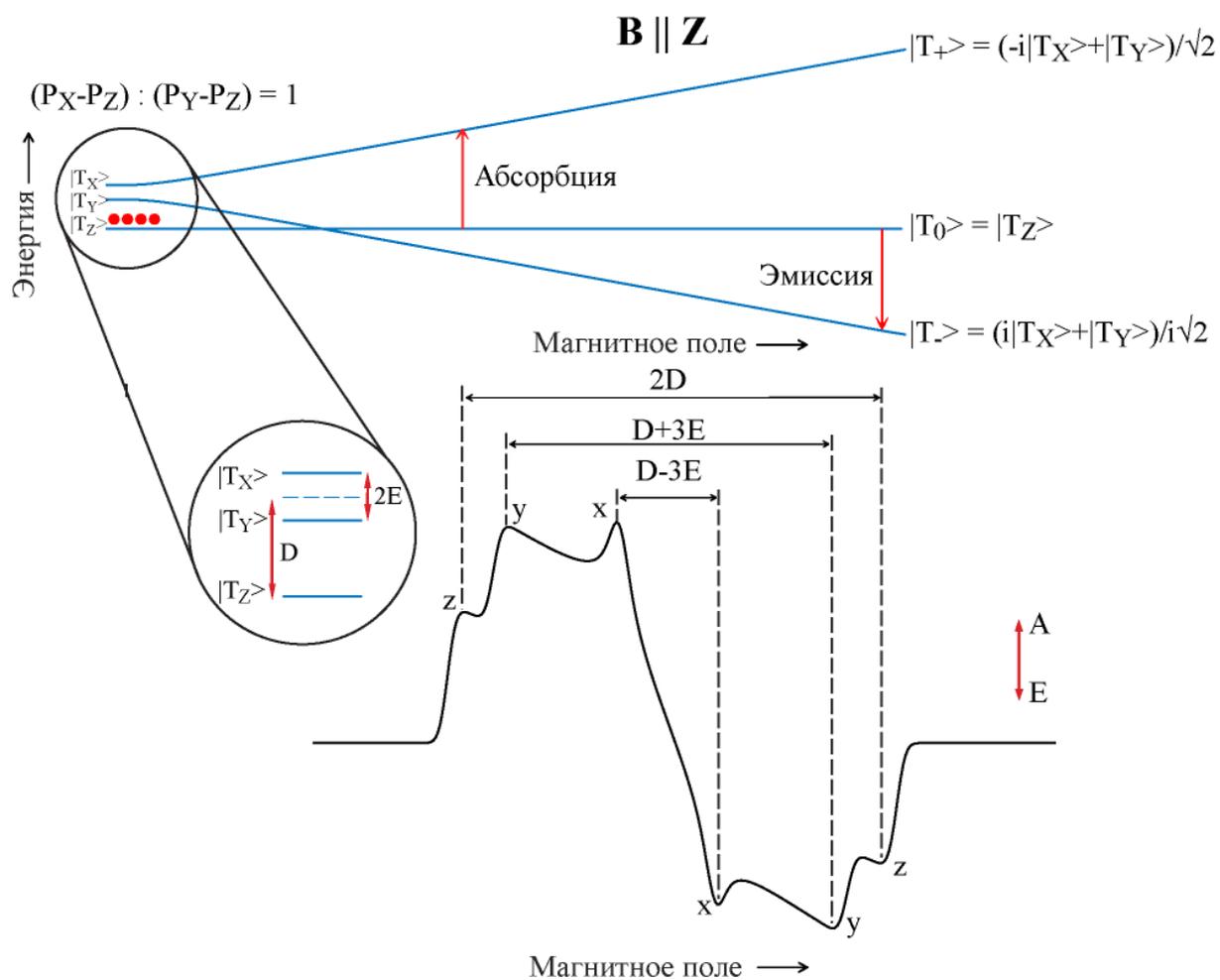


Рисунок 8. Энергетическая диаграмма уровней для триплетного состояния ($S = 1$) во внешнем магнитном поле, параллельном оси Z молекулярной системы координат. Стрелками указаны два разрешенных ЭПР перехода. Отдельно увеличена структура триплетных подуровней в нулевом магнитном поле с указанием расщепления и неравновесной заселенности. Показан характерный порошковый спектр триплетной молекулы с обозначением канонических ориентаций (x , y , z) и характерным расстоянием между ними, связанным с параметрами D и E .

В зависимости от направления приложенного внешнего магнитного поля, энергия каждого триплетного подуровня изменяется по своему закону, а результирующие триплетные подуровни в высоком магнитном поле формируются в базисе проекций полного спина на направление внешнего магнитного поля: $|T_+ \rangle, |T_0 \rangle, |T_- \rangle$.

Для ЭПР спектра образца, состоящего из хаотично ориентированных молекул (порошок, замороженный раствор), реализуются все возможные направления внешнего магнитного поля относительно молекулярной системы координат. Из-за наличия неравновесной поляризации подуровней, итоговая поляризация спектра может иметь как линии абсорбции (А), так и линии эмиссии (Е) и полностью определяется относительной заселенностью триплетных подуровней. Для цинк(II) тетрафенилпорфирина наблюдается спектр ВР ЭПР типа А/Е и значение параметров $D=328$ Гс, $|E|=104$ Гс [111].

Таким образом, из анализа спектра ВР ЭПР триплетной молекулы можно извлечь информацию о параметрах гамильтониана расщепления в нулевом поле (параметры D и E), а также относительную заселенность триплетных подуровней, которую обозначают в виде комбинации $\frac{(P_z - P_x)}{(P_z - P_y)}$. Также анализ спада кинетики ВР ЭПР позволяет судить о скорости релаксации ХПЭ конкретной пары подуровней.

Помимо общих закономерностей, присущих молекулам в триплетном состоянии, описанных выше, существует ряд соединений, дополнительная симметрия которых приводит к нетривиальным структурным эффектам, которые могут быть использованы при анализе динамики этих молекул как зондов в исследуемой среде. Одной из таких групп соединений, используемой в данной работе, является фуллерен C_{60} и его производные.

1.3.3. ОСОБЕННОСТИ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Фуллерены представляют одну из самых интересных групп триплетных зондов, имея фотовозбужденное триплетное состояние с очень большим временем жизни поляризации даже при комнатных температурах. Они были достаточно подробно исследованы различными методами ЭПР [109,112–120]. Фуллерен C_{60} в основном состоянии принадлежит к высокой точечной группе симметрии I_h , внутри которой оси X, Y, и Z практически эквивалентны. Эквивалентность осей означает, что состояниям $|T_x \rangle$, $|T_y \rangle$ или $|T_z \rangle$ отвечает один вырожденный уровень энергии. Следовательно, если молекула принадлежит к группе симметрии I_h , то параметры D и E , характеризующие расщепление уровней энергии, должны быть исчезающе малы. Однако эксперименты показали, что $D = -0.0114 \text{ см}^{-1}$, $E = 0.00069 \text{ см}^{-1}$, следовательно имеет место понижение группы симметрии молекулы [109].

Понижение группы симметрии при переходе в триплетное состояние является следствием эффекта Яна-Тейлора. Динамический эффект Яна-Тейлора выражен в обмене между различными конфигурациями в пределах одной группы симметрии (псевдовращениях молекулы). Существует модель псевдовращений в анизотропном аксиально симметричном потенциале, образованном беспорядочно распределёнными молекулами стеклованного растворителя [115,116].

Производные фуллерена C_{60} , в частности, образованные путём присоединения боковой группы, большей частью сохраняют его фотофизические свойства [121], но обладают лучшей растворимостью и менее склонны к образованию агрегатов, чем C_{60} [122,123]. Это приводит к тому, что такие молекулы, как РСВМ (Рисунок 11) проще в использовании и применяются гораздо чаще, чем сам C_{60} . Известно, что псевдовращения не играют значимой роли в спектрах аддуктов C_{60} , так как боковые группы

понижают симметрию молекулы и увеличивают её конформационную жёсткость [123,124].

Размер молекул фуллерена (C_{60} , C_{70} и их производных) больше по сравнению с молекулами ZnTPP, параметры расщепления в нулевом поле также кардинально различаются. Все эти факторы предполагают, что фуллерены в сочетании с методом ВР ЭПР могут иметь отличающуюся в сравнении с порфиринами чувствительность к локальным свойствам (в частности, гетерогенностям) ИЖ.

1.3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ИЖ МЕТОДОМ ЭПР С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

До работ соискателя была опубликована только одна статья, в которой сообщалось об исследовании ИЖ методом ЭПР с временным разрешением [125]. В качестве парамагнитного зонда авторами использовалась фотовозбужденная молекула тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP).

Исследования проводились при комнатной температуре для апротонных ИЖ $[NR_4]BF_4$ (N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммоний тетрафлюороборат), $[NR_4]TFSI$ (N,N-диэтил-N-метил-N-(2-метоксиэтил)аммоний бис-((трифторметил)сульфонил)имид) и $[Bmim]PF_6$.

Было продемонстрировано, что высокая вязкость ИЖ подавляет спиновую релаксацию электронов, вызванную диффузионным вращением ZnTPP. В результате, спектры ВР ЭПР могут быть получены даже при комнатной температуре, которая ранее была недостижима в менее вязких традиционных органических растворителях. Было выявлено существенное отличие ВР ЭПР спектра ZnTPP в различных ИЖ. Установлено, что для $[NR_4]TFSI$, наблюдаются более узкие канонические триплетные пики по сравнению с $[Bmim]PF_6$ и $[NR_4]BF_4$. Традиционно механизм уширения канонических пиков триплета связывают с увеличением ширины линии ЭПР вследствие высокой молекулярной подвижности молекулы зонда. Тогда, в более вязких ИЖ $[Bmim]PF_6$ и $[NR_4]BF_4$ подавление вращения молекулы

ZnTPP должно быть более выражено, чем для $[\text{NR}_4]\text{TFSI}$, и в последней должны наблюдаться широкие спектральные линии, соответствующие переходам между триплетными подуровнями. Однако авторы обнаружили прямо противоположную тенденцию и связывают наблюдаемые особенности спектра с образованием агрегатов молекул зонда в $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ и $[\text{NR}_4]\text{BF}_4$ вследствие плохой растворимости молекулы ZnTPP по сравнению с $[\text{NR}_4]\text{TFSI}$. Авторы не проводили детальный анализ данных ВР ЭПР, и их основной вывод свелся к наблюдению замедленного вращения фотовозбужденного зонда в различных ИЖ.

Таким образом, в литературе ранее не имелось данных о температурной зависимости спектров и кинетики ВР ЭПР для зондов в ИЖ. Также не был исследован потенциал фотовозбужденных триплетных зондов для исследования наноструктуры ИЖ.

1.4. ОСНОВЫ ИМПУЛЬСНОЙ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

1.4.1. ЭЛЕКТРОННОЕ СПИНОВОЕ ЭХО И ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ

Методика импульсного ЭПР предполагает использование импульсного СВЧ облучения образца [126,127]. Эта методика состоит из большого семейства подходов, в которых используются специфические импульсные последовательности, часто в комбинации с дополнительным радиочастотным возбуждением образца. По состоянию области на 2019 год, именно методики импульсного ЭПР являются наиболее развитыми и информативными в приложении к решению популярных и актуальных задач биофизики и гетерогенного катализа. Большинство импульсных методик основано на регистрации сигнала электронного спинового эха (ЭСЭ), которое можно наблюдать с помощью классической Хановской последовательности импульсов: $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ - эхо. Так традиционно обозначают СВЧ импульсы, которые поворачивают вектор намагниченности образца на угол 90° ($\pi/2$) и 180° (π) градусов, τ – задержка между импульсами (Рисунок 9(а)). Изменение длительности импульса и величины задержки позволяет исследовать релаксационные и динамические свойства зонда, а также слабые взаимодействия в спиновых системах.

Для измерения эхо-детектированного спектра в указанной Хановской последовательности фиксируют задержку между импульсами τ и плавно изменяют величину внешнего магнитного поля B (Рисунок 9(б)). Для исследования времени фазовой релаксации T_2 в импульсной последовательности варьируют задержку между импульсами при фиксированном значении магнитного поля (Рисунок 9(в)).

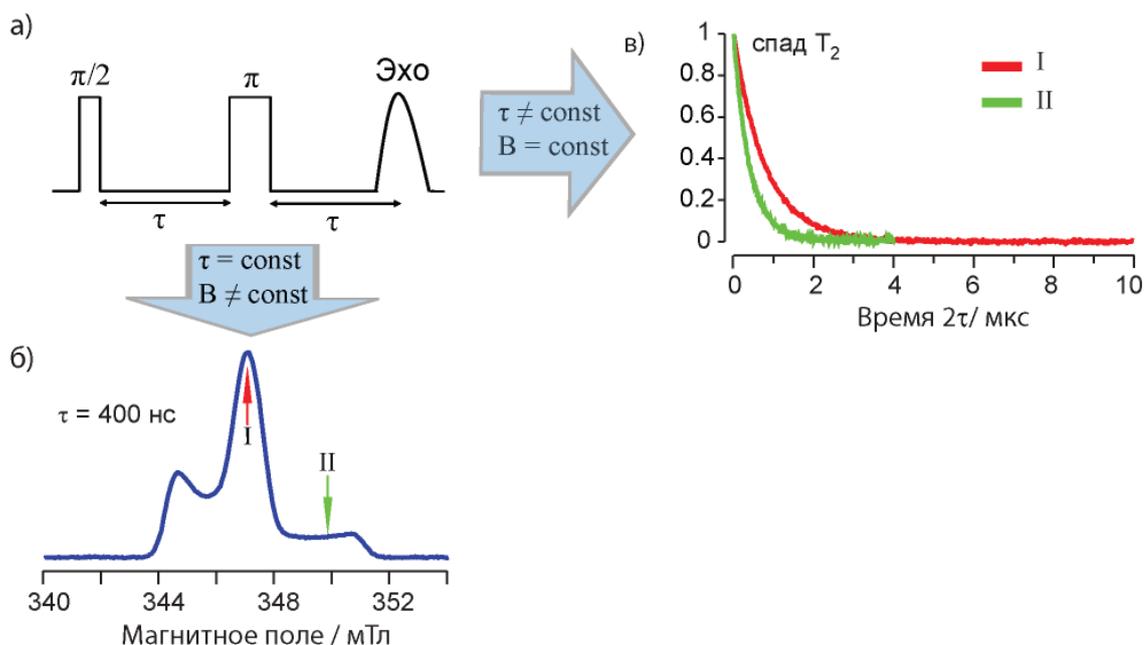


Рисунок 9. а – Хановская последовательность СВЧ импульсов для регистрации сигнала спинового эха, б – эхо-детектированный спектр нитроксильного радикала, в – спад времени поперечной релаксации T_2 .

Существует огромное множество методов и подходов импульсного ЭПР. В данной диссертационной работе использовались простейшие из них, которые, тем не менее, позволили получать важную информацию о локальной структуре ИЖ. Поэтому, далее описана теория, которая позволяет использовать экспериментальные данные импульсного ЭПР для анализа динамики нитроксильного радикала, локализованного в стеклообразной матрице растворителя.

1.4.2. СТОХАСТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЛИБРАЦИИ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ

Стохастические молекулярные либрации – малоугловые «дрожания» молекул - приводят к сильным флуктуирующим взаимодействиям, которые наиболее эффективно укорачивают время релаксации в анизотропных частях спектра (то есть, в положениях по магнитному полю, отличных от канонических ориентаций). Поэтому, при наличии либраций на длинных

задержках τ форма спектра главным образом определяются каноническими ориентациями. Для нитроксильных радикалов, по причине анизотропии сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и ядром ^{14}N , время фазовой релаксации (T_2 , T_m) оказывается различным в различных положениях по магнитному полю (I и II, Рисунок 9(б,в)).

На центральную компоненту спектра (I) влияет только анизотропия g -тензора, причем анизотропия СТВ незначительна; следовательно, данная компонента обладает наименьшей анизотропией и самой медленной релаксацией (T_m). Для компоненты в более высоких магнитных полях (II) обе анизотропии аддитивно влияют на форму спектра, поэтому она является самой анизотропной и самой быстро релаксирующей. Таким образом, скорость релаксации T_m в положениях (I) и (II) существенно различна. Однако существуют и другие аддитивные механизмы релаксации, влияющие на итоговое значение времени T_m . Для выделения вклада, обусловленного либрационным механизмом, который по своей природе анизотропен по спектру, необходимо вычесть все остальные, изотропные вклады. Следовательно, необходимо вычесть скорости релаксации (обратные времена релаксации T_m) в двух спектральных позициях (I) и (II).

В серии работ [128–131] разработан эффективный подход для характеристики стохастических либрационных движений в органических стеклах и биополимерах с использованием импульсного ЭПР. Показано, что сравнение времен T_m в различных положениях по магнитному полю (I и II, Рисунок 9(б,в)) позволяет охарактеризовать либрационное движение зонда через среднее значение квадрата амплитуды либраций $\langle \alpha^2 \rangle$ и характеристическое время τ_c .

В пределе быстрых движений $\langle \Delta\omega^2 \rangle \tau_c^2 \ll 1$ время фазовой релаксации может быть описано как

$$\frac{1}{T_m} \approx \langle \Delta\omega^2(B) \rangle \tau_c, \quad (16)$$

где $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ - средний квадрат флуктуации резонансной частоты, который пропорционален среднему квадрату амплитуды малоугловых либраций $\langle \alpha^2 \rangle$; τ_c - время корреляции движения радикала. Нитроксильные радикалы имеют в своем составе ядро азота ^{14}N , которое обладает достаточно выраженной анизотропией СТВ, что проявляется в анизотропном уширении ЭПР спектра. Смещение резонансной частоты, а вместе с ним и изменение значения T_m , вследствие наличия либраций зависит от положения (значения магнитного поля) в спектре ЭПР нитроксильного зонда. Например, для либраций вдоль оси x можно записать [129]

$$\Delta\omega(B) \approx \alpha \left[\frac{\beta}{\hbar} B(g_{yy} - g_{xx}) + \frac{m_I(A_{yy}^2 - A_{zz}^2)}{\sqrt{A_{xx}^2 \cos^2\varphi + A_{yy}^2 \sin^2\theta + A_{zz}^2 \cos^2\theta}} \right] \sin\theta \cos\theta, \quad (17)$$

где m_I – это проекция ядерного спина ^{14}N ($I=1$), θ и φ – полярные координаты для направления магнитного поля в молекулярной системе координат. В результате либрационное движения проявляет себя в зависимости T_m от значения магнитного поля в ЭПР спектре нитроксильного радикала. Сравнение T_m в различных положениях по полю позволяет извлечь параметр либрационного движения $\langle \alpha^2 \rangle \tau_c$. Для нитроксильных радикалов роль анизотропии СТВ гораздо больше анизотропии g-тензора в X- и Q-диапазонах частот СВЧ. Таким образом, $\langle \Delta\omega^2 \rangle$ практически не зависит от частоты СВЧ для данных диапазонов. Данное соображение было экспериментально подтверждено для липидных бислоев и стеклообразной тригалозы [132,133]. Оценка для разности скоростей фазовой релаксации для нитроксильного радикала в X-диапазоне дает следующую полезную на практике формулу [134]

$$\Delta W = \frac{1}{T_m^{(II)}} - \frac{1}{T_m^{(I)}} \approx 9 \cdot 10^{16} \langle \alpha^2 \rangle \tau_c. \quad (18)$$

Для тритильных радикалов анизотропия СТВ отсутствует [135–137], поэтому поле-зависимый член в выражении (17) для $\Delta\omega$ доминирует.

Обратное время фазовой релаксации для тритильного радикала в стеклообразной среде может быть выражено как [135]

$$\frac{1}{T_m} \approx \left(\gamma B \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \langle \alpha^2 \rangle \tau_c + C. \quad (19)$$

В выражении (19) γ - гиромагнитное отношение для электрона, $\Delta g \approx g_{zz} - g_{xx}$ (максимальная разница компонент g -тензора для тритильного радикала) и C – слагаемое, включающее в себя все поле-зависимые вклады. Таким образом, сравнение времен T_m , полученных в двух различных частотных диапазонах, позволяет извлечь параметр либрационного движения для тритильного радикала:

$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{1}{T_m^{(Q)}} - \frac{1}{T_m^{(X)}} = \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2 \left\{ (\gamma B^{(Q)})^2 - (\gamma B^{(X)})^2 \right\} \langle \alpha^2 \rangle \tau_c = \\ &= W \langle \alpha^2 \rangle \tau_c, \end{aligned} \quad (20)$$

где параметр W включает в себя все факторы, связанные с анизотропией g -тензора и имеет размерность сек^{-2} .

Таким образом, наиболее информативной величиной, характеризующей либрационное движение при различных температурах, является функция $L(T) \equiv \frac{1}{T_m^{(H)}} - \frac{1}{T_m^{(L)}}$. При анализе либраций важно обращать внимание не только на абсолютное значение параметра $L(T)$, но и на форму температурной зависимости (Рисунок 10). Теория атомных смещений предсказывает, что $L(T)$ должна линейно расти с температурой [134,138,139]. Начало либраций указывает на температуру, при которой либрации начинают влиять на релаксацию спинов достаточно сильно, чтобы быть обнаруженными в измерениях T_m на основе спада электронного спинового эха. Наклон кривой $L(T)$ характеризует интенсивность либраций и локальную жесткость окружения спинового зонда. Когда стекло размягчается и превращается в жидкость, амплитуда движений зонда резко возрастает, что приводит к крутому подъему $L(T)$, который длится до тех пор, пока T_m не станет слишком коротким для измерения. Таким образом, в целом для $L(T)$ не следует ожидать никакого другого поведения, если только не происходят

структурные перестройки. Нет никаких причин для того, чтобы кривая $L(T)$ менялась от восходящего тренда к нисходящему по мере увеличения T , потому что амплитуда либраций может только расти с увеличением энергии теплового движения kT . Таким образом, любые отклонения от монотонного линейного роста указывают на некоторые структурные изменения в стеклообразной матрице, окружающей спиновый зонд.

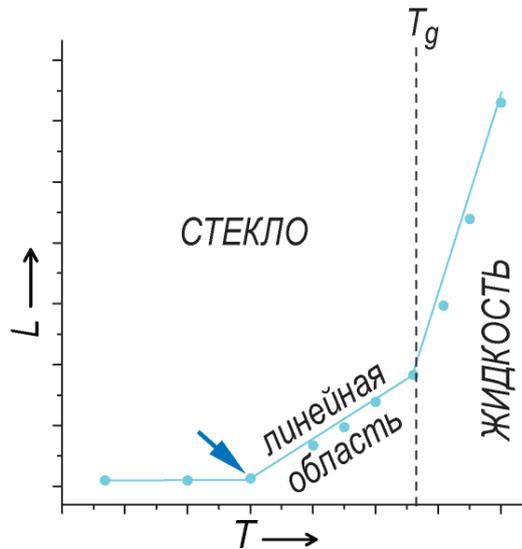


Рисунок 10. Типичная температурная зависимость параметра $L(T)$. Показаны низкотемпературный режим с отсутствием либраций, начало либраций (стрелкой) и линейная область $L(T)$, а также перегиб и точка фазового перехода стекло-жидкость, в которой резко увеличивается амплитуда молекулярного движения.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ

В данной работе использовалась серия спиновых зондов с различной структурой, свойствами и назначением. Условно, применяемые в работе зонды можно разделить на нитроксильные радикалы (N1, TEMPO-D₁₈, TEMPO), используемые для экспериментов в стационарном и импульсном ЭПР для анализа либраций; тритильные радикалы (OX063D, DBT), используемые для контроля полученных кривых температурной зависимости параметра либрации; фотовозбуждаемые триплетные молекулы порфирина (ZnTPP) и фуллеренов (C₆₀ и его производная PCBM), используемые в экспериментах ЭПР с временным разрешением.

Здесь необходимо привести обоснование, почему для успешного проведения экспериментов импульсного ЭПР автором использовался достаточно специфический нитроксильный радикал N1. Дело в том, что одно из наиболее существенных ограничений, связанных с применением импульсного ЭПР, является короткое время T_m для используемых парамагнитных центров, что делает невозможным наблюдение и анализ электронного спинового эхо при относительно высоких температурах. Типичные нитроксильные радикалы (например, TEMPO) являются наиболее популярными спиновыми метками в ЭПР, однако для них время T_m существенно укорачивается при температурах выше 80 К по причине размораживания вращения метильных групп, которые изолируют NO фрагмент. В недавних исследованиях данный недостаток был успешно преодолен благодаря использованию спироциклических фрагментов вместо метильных групп [137,140]. В итоге время релаксации T_m стремительно растет лишь при повышении температуры выше 135 К, что значительно расширяет температурный диапазон проведения исследований.

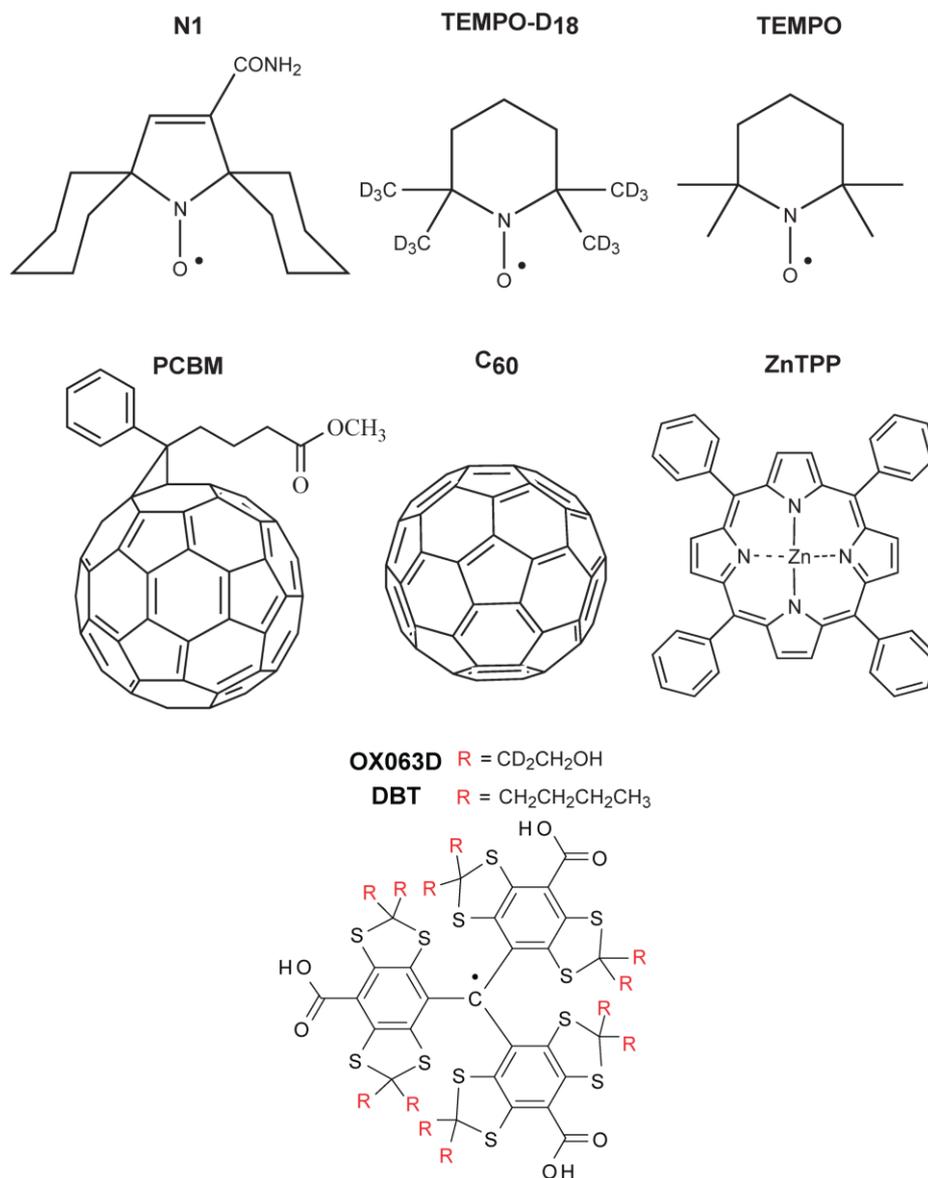


Рисунок 11. Структуры и обозначения используемых спиновых зондов.

Отдельно стоит упомянуть про особенности использования в качестве зонда тритильных радикалов (OX063D, DBT). В первую очередь, за счет очень узкой ширины линии ЭПР спектр тритильного радикала гораздо более чувствителен к молекулярному движению зонда. Это позволяет использовать меньшие концентрации радикала и тем самым свести к минимуму возможное влияние зонда на изучаемые процессы в матрице. В описанных экспериментах концентрация тритильных радикалов была в 10 раз меньше, чем в образцах с нитроксильными радикалами. Следующим важным аспектом является большее время фазовой релаксации T_m тритильных

радикалов. Третье преимущество заключается в том, что при увеличении амплитуды либраций с повышением температуры время T_m уменьшается гораздо медленнее для тритильных радикалов, чем для нитроксильных, что связано с меньшей анизотропией свойств тритильного радикала. Таким образом, данный тип зондов можно использовать для исследования кривой температурной зависимости параметра либраций при больших значениях температуры. Однако, использование тритильных радикалов делает эксперимент более время затратным, так как возникает необходимость работы в двух независимых СВЧ диапазонах ЭПР. По этой причине, основные данные для анализа либраций были получены с помощью спиросамещенного нитроксильного радикала N1, а тритильные радикалы использовались для проверки влияния размера зонда на наблюдаемые эффекты микроструктурирования.

Спироциклический радикал N1 и нитроксильный радикал TEMPO-D₁₈ были синтезированы к.х.н. И.А. Кирилюком и сотрудниками (НИОХ СО РАН).

Тритильные радикалы OX063D и DBT были синтезированы к.х.н. В. М. Тормышевым и сотрудниками (НИОХ СО РАН). Радикал TEMPO и соединение ZnTPP были приобретены в фирме Sigma-Aldrich.

Фуллерены C₆₀ и РСВМ любезно предоставил д.ф.-м.н. профессор РАН Л.В. Кулик (ИХКиГ СО РАН).

2.2. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

В данной работе исследовались апротонные ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридина с различными длинами алкильных цепей.

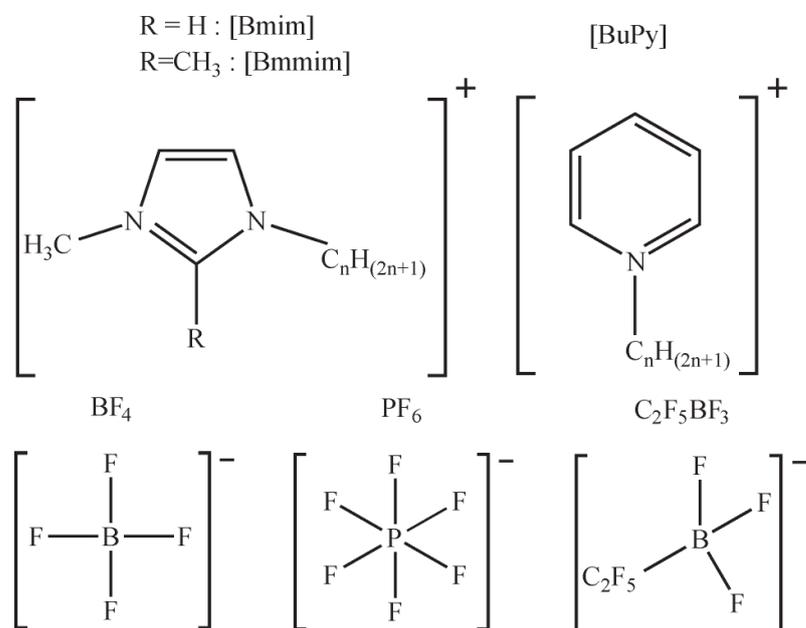


Рисунок 12. Структуры и обозначения используемых ионных жидкостей.

Ионные жидкости [Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆, [Bmmim]BF₄, [Bmmim]PF₆, [C₁₀mim]BF₄, [Bmim]C₂F₅BF₃ и [BuPy]BF₄ были синтезированы к.х.н. С. А. Приходько (Институт Катализа СО РАН) по методике, описанной в литературе [141].

2.3. МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Образцы для стационарных и импульсных ЭПР экспериментов приготавливались следующим образом.

Был приготовлен раствор с радикалом в этиловом спирте в нужной концентрации (1 мМ для радикалов N1, TEMPO-D₁₈ и TEMPO). Далее раствор помещался в кварцевую ЭПР ампулу и упаривался в духовом шкафу при температуре 85 °С до полного испарения спирта. В ампулу с радикалом помещалось соответствующее количество ИЖ. Для лучшего растворения радикала раствор ИЖ помещался в ультразвуковую баню с одновременным

нагревом на 40 °С. Далее для устранения следов воды в ИЖ образцы вакуумировались на турбомолекулярном насосе (характерное давление 10^{-5} мбар) с одновременным нагревом при 85 °С в течение 24 часов.

Для образцов с тритильными радикалами был сразу приготовлен раствор «радикал + ИЖ» и откачка производилась без нагрева. Итоговая концентрация составила 0.1 мМ для ОХ063 и DBT.

Затем образцы подвергались 3-5 циклам заморозки-откачки и отпаивались.

Процедура приготовления образцов для экспериментов ЭПР с временным разрешением была аналогична описанной выше, с той лишь разницей, что в силу малой растворимости молекул ZnTPP, C₆₀ и РСВМ в ИЖ сначала был приготовлен раствор ИЖ с соответствующим зондом в избытке. Затем раствор помещался на центрифугу для осаждения выпавшего в осадок остатка молекул зонда. Для дальнейшей работы пипеткой отбиралась верхняя часть раствора и помещалась в кварцевую ЭПР ампулу. Таким образом, достигалась максимально возможная концентрация зонда в каждой ИЖ при комнатной температуре. Итоговая концентрация была оценена с помощью поглощения света в видимом диапазоне и для раствора РСВМ в [C₁₀mim]BF₄ составила $6 \cdot 10^{-5}$ М. Итоговая концентрация ZnTPP в каждом образце с ИЖ не превышала 0.3 мМ.

При приготовлении образцов ZnTPP в толуоле, диметилсульфоксиде и N-метилпирролидоне, использовались растворители, предварительно очищенные от примесей воды и посторонних веществ. Очистка производилась в Институте Катализа в лаборатории д.х.н., профессора РАН Н.Ю. Адонина. Все образцы были помещены в кварцевые ЭПР ампулы с внешним диаметром 3.8 мм. Далее следовали несколько циклов откачки и заморозки раствора в жидком азоте с целью убрать остатки аргона и кислорода из раствора. Откачка продолжалась до полного отсутствия выделяющегося газа, затем ампула запаивалась. Итоговая концентрация

ZnTPP не превышала 0.3 мМ в толуоле и 0.1 мМ в диметилсульфоксиде и N-метилпирролидоне.

2.4. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Стационарные и импульсные эксперименты ЭПР в X- и Q-диапазонах СВЧ (9 и 34 ГГц, соответственно) были проведены на спектрометре Bruker E580, оснащённом системой контроля температуры и криостатом с оптическим окном фирмы Oxford Instruments (4 – 300 К).

Эксперименты ЭПР с временным разрешением были проведены на имеющемся в лаборатории самодельном спектрометре, собранном на базе Bruker EMX, оборудованном самодельной системой охлаждения (77 – 300 К). Ниже описана принципиальная схема установки (Рисунок 13).

Образец помещен внутрь СВЧ резонатора, расположенного внутри криостата. Криостат находится между полюсами электромагнита. Облучение образца лазером происходит через специальное оптическое окно в боковой стенке криостата. При этом, так же как и в эксперименте стационарного ЭПР, образец непрерывно облучается СВЧ полем. Перед началом эксперимента происходит согласование импедансов передающей СВЧ линии и резонатора с образцом внутри (достигается критическая связь резонатора). В результате достигается минимальный коэффициент отражения СВЧ волны от резонатора. При изменении внешнего магнитного поля и выполнении условия парамагнитного резонанса энергетические характеристики резонатора изменяются и часть СВЧ мощности отражается обратно и поступает в СВЧ мост, где сигнал фильтруется и усиливается. Усиление полученного сигнала осуществляется в полосе частот широкополосного усилителя: 10 Гц – 6 МГц. Обработанный сигнал поступает на осциллограф, который синхронизирован с импульсом лазера. Затем осциллограф передает полученный сигнал на управляющий компьютер. Таким образом регистрируется временная эволюция сигнала от образца. Регистрация сигнала происходит при фиксированном значении магнитного поля.

Повторяя описанный процесс при различных значениях магнитного поля, в итоге формируется массив данных зависимости сигнала от времени и магнитного поля.

Важно отметить, что временное разрешение в данном типе экспериментов определяется двумя независимыми параметрами: верхним порогом выходного усилителя и добротностью резонатора. В данном случае верхний порог усилителя соответствует временному разрешению 0.04 мкс. Типичное значение добротности резонатора $Q \sim 10^4$, что соответствует «мертвому времени» резонатора около 0.3 мкс – это характерное время, за которое резонатор излучает накопленную энергию при отключении внешнего источника. Таким образом, на данной установке временное разрешение в основном определяется характеристиками резонатора.

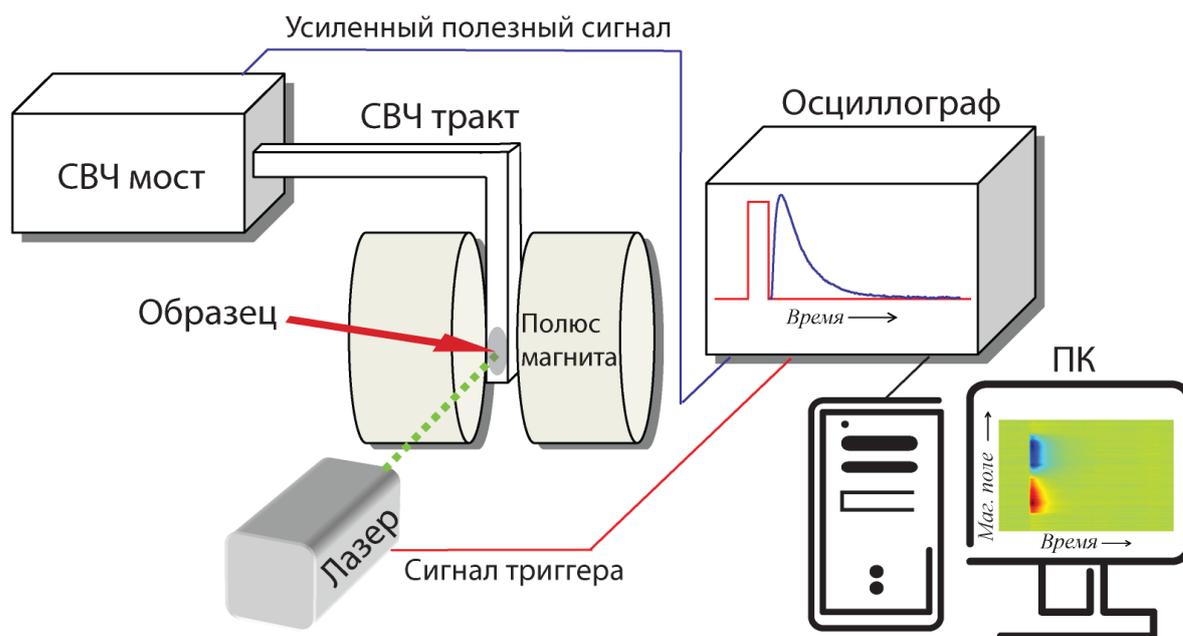


Рисунок 13. Принципиальная схема экспериментальной установки ЭПР с временным разрешением.

В качестве источника лазерного излучения использовался лазер Nd:YаG LOTIS-ТП, настроенный на вторую гармонику (532 нм). Во всех экспериментах средняя мощность излучения, достигающая окна криостата, составляла ~ 10 мДж/импульс, частота повторений 10 Гц.

Глава 3. ПРИМЕНЕНИЕ СТАЦИОНАРНОГО ЭПР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЕЙ В ИЖ

3.1 ВВЕДЕНИЕ

Как уже отмечалось в литературном обзоре, большинство исследований структуры и свойств ИЖ методом стационарного ЭПР было сосредоточено на температурах выше комнатной и описывают характер гетерогенностей в жидкообразном состоянии ИЖ. В данной работе исследование включает также и диапазон температур ниже комнатной, вплоть до 77 К. Таким образом, с одной стороны, реализуется исследование стеклообразного состояния растворителя и влияние фазовых переходов на характер гетерогенностей. С другой стороны, благодаря шоковой заморозке образца, при которой, как предполагается, фиксируется геометрия структуры в жидком состоянии, реализуется независимый подход к исследованию структуры гетерогенностей и в жидкообразной ИЖ.

3.2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения характера гетерогенностей в ИЖ методом стационарного ЭПР был проанализирован спектр радикала ТЕМРО-D₁₈, растворенного в соответствующей ИЖ, при различных температурах выше и ниже точки стеклования T_g данной ИЖ (Рисунок 14). Форма спектра зависит от температуры и отражает ускорение вращения радикала при увеличении температуры, что также отражается в найденных временах корреляции зонда τ_c .

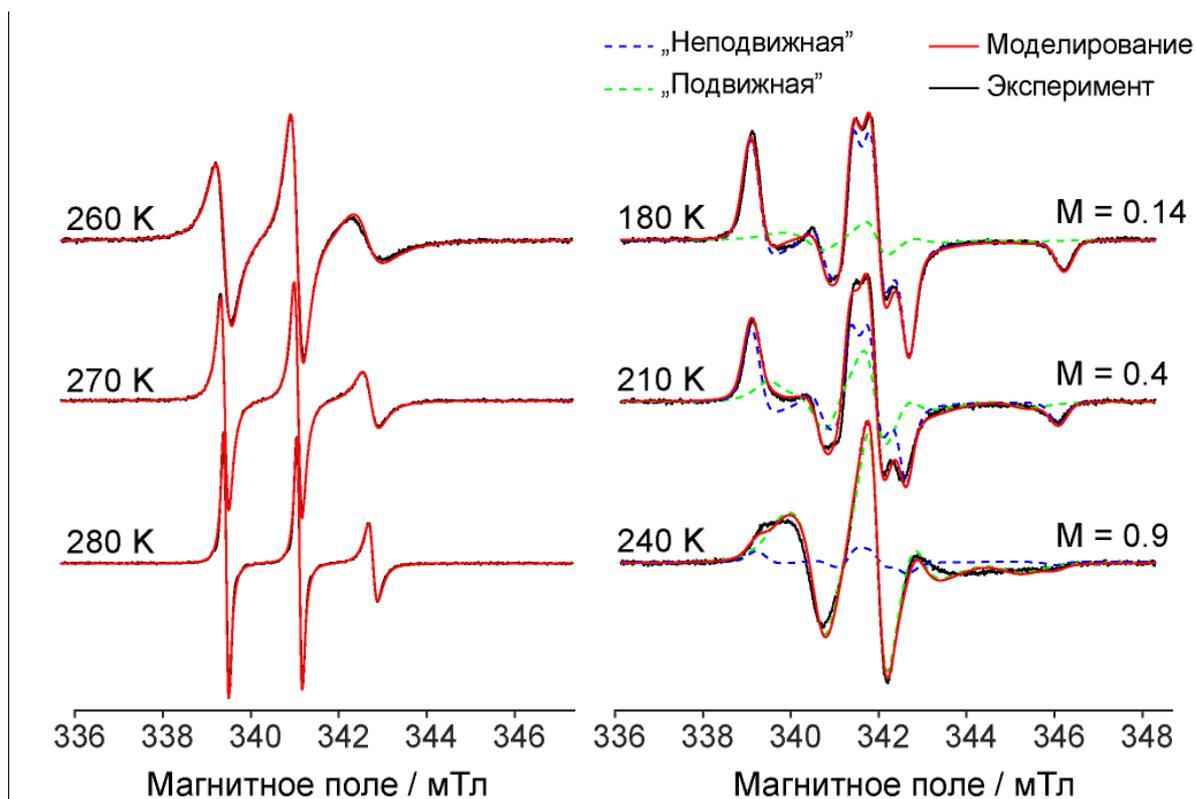


Рисунок 14. Стационарный ЭПР спектр TEMPO-D₁₈ в [Bmim]BF₄ при различных температурах. Экспериментальные данные – черная линия, моделирование – красная, синяя пунктирная – расчетный спектр неподвижных зондов, зеленая пунктирная – расчетный спектр подвижных зондов.

При температурах, близких к точке стеклования ИЖ, вращательная динамика зонда принципиально изменяется, и экспериментальные данные могут быть описаны только в предположении сосуществования двух подансамблей радикалов с различным окружением. Для улучшения спектрального разрешения и изучения гетерогенностей в зависимости от температуры более предпочтительно использование радикалов с наиболее узкими ЭПР линиями, такими, например, как дейтерированный TEMPO-D₁₈. В диапазоне температур 170-270 К экспериментальный спектр может быть описан с помощью суперпозиции двух подансамблей спиновых зондов. Первый подансамбль представляет собой иммобилизованные нитроксильные радикалы, окруженные жесткой матрицей ИЖ (Рисунок 14, голубая линия). Второй подансамбль относится к мобильной части радикалов,

локализованных в подвижной фракции ИЖ (Рисунок 14, зеленая линия). Радикалы в этом подансамбле испытывают медленную вращательную диффузию при низких температурах и, по мере повышения температуры, постепенно переходят в режим быстрого движения, в то время как доля неподвижных радикалов постепенно исчезает. Температурная зависимость относительной доли каждого подансамбля может быть получена из моделирования экспериментальных спектров. По причине большого объема, спектры стационарного ЭПР для каждой ИЖ при каждом значении температуры и полный список параметров моделирования для каждого из них, здесь не приводится. С этими данными можно ознакомиться в статье автора диссертации [142]. Ниже иллюстрируется $M(T)$ – относительная доля фракции мобильных радикалов (Рисунок 15). Важно отметить, что подобного рода спектральные изменения с сосуществованием двух типов микроокружения вокруг спиновой метки не характерны для органических растворителей [143]. Важным практическим выводом из данного явления является возможность управлять долей и локальными свойствами микроокружения в ИЖ в пределах 160 – 260 К и, таким образом, создавать новые условия для протекания физикохимических процессов.

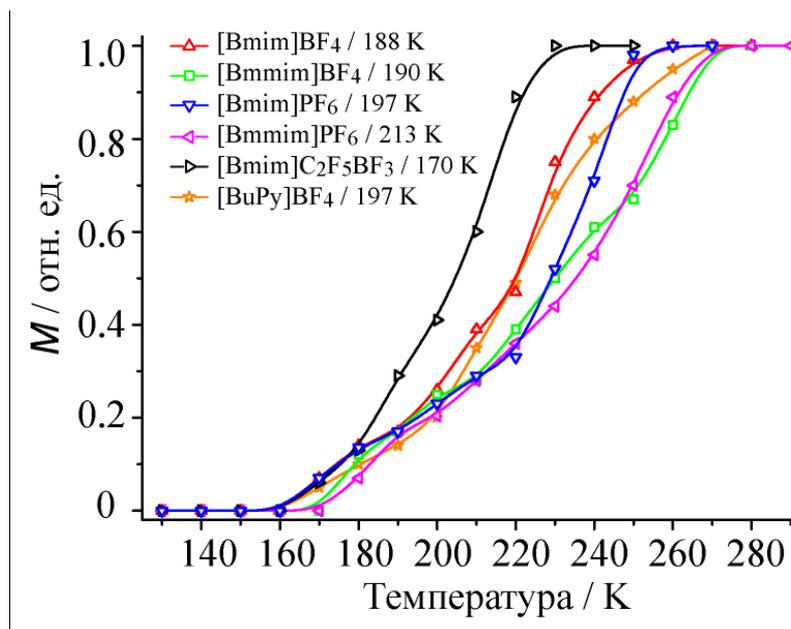


Рисунок 15. Температурная зависимость доли мобильного подансамбля $M(T)$ в серии ИЖ. В легенде указана точка стеклования T_g для соответствующей ИЖ.

Для вычисления локальной микровязкости ИЖ использовалась самая простая модель вращательной диффузии. Напомним, что в данной модели предполагается прямая пропорциональность времени вращательной корреляции молекулы и вязкости окружающего молекулы растворителя – формула (1).

Значение времени вращательной корреляции молекулы зонда τ_c вычислялось из моделирования спектра нитроксильного радикала. Согласно литературным данным, эффективный гидродинамический радиус радикала ТЕМРО составляет ~ 0.34 нм [144–146].

Проанализируем полученное значение локальной микровязкости (Рисунок 16). Относительное значение микровязкости изменяется примерно на два порядка для всех исследованных ИЖ при изменении температур в пределах 200–300 К. Абсолютное значение микровязкости примерно ~ 20 –40 раз меньше по сравнению со значениями для классической макровязкости. Так, справочные значения вязкости, полученные на вискозиметре составляют, 185.9 сП для [Bmim]BF₄, 615.0 сП для [Bmim]PF₆ и 846.3 сП для [C₁₀mim]BF₄ при 283 К [147]. В то же время, время вращательной корреляции молекул зондов имеет вполне типичные для данного диапазона температур значения и согласуется с литературными данными при температурах > 260 К [148].

Таким образом, используя методику стационарной ЭПР спектроскопии впервые было охарактеризована гетерогенная структура и микровязкость в стеклообразной ИЖ.

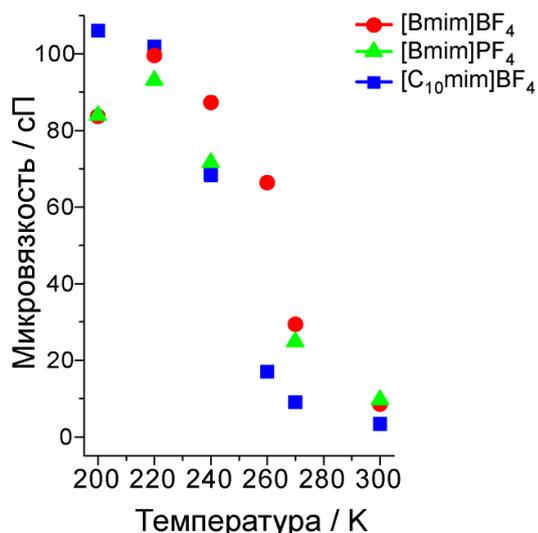


Рисунок 16. Температурная зависимость микровязкости, полученная из анализа подвижности нитроксильного радикала ТЕМРО.

3.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном разделе описано применение метода стационарной ЭПР спектроскопии для исследования гетерогенной структуры ИЖ в широком диапазоне температур. Впервые показано наличие двух фракций растворенных в ИЖ молекул зондов, которые сосуществуют в широком температурном диапазоне $T \sim 160-260$ К. Динамика молекул зонда в каждой фракции описывается принципиально разной моделью движения – одна фракция состоит из диффузионно вращающихся молекул, другая - из иммобилизованных молекул зонда. Показано, что фазовый переход «стекло-жидкость» в ИЖ является достаточно плавным процессом на молекулярном уровне. Так полный переход всех молекул зонда из фракции, отвечающей «твердому» растворителю, в жидкую фракцию, происходит в температурном окне с характерной шириной ~ 100 К. При этом для традиционных измерений дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) известно, фазовой переход реализуется в температурном окне шириной не более 10 К [66]. Интересно, что для всех исследованных апротонных ИЖ, доля радикалов, находящихся в «жидкой» фазе растворителя, составляет около 20 % при температуре стеклования, указанной в литературе и измеренной методом

(ДСК). Значений микровязкости было определено в простой модели вращательной диффузии радикала, которая описывается уравнением Стокса-Эйнштейна-Дебая. Обнаружены существенные различия значений микро- и макроскопической вязкости в ИЖ в широком диапазоне температур. Было предположено, что столь существенное отличие в значениях микро- и макровязкости вызвано специфичной организацией молекул растворителя вокруг зонда, что является проявлением гетерогенной природы ИЖ.

Глава 4. ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЕЙ В ИЖ

4.1 ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что метод ВР ЭПР применяется достаточно широко в химии, биологии и материаловедении, до работ автора была опубликована лишь одна статья, посвященная применению данного метода к ионным жидкостям [125]. Используя фотовозбужденный тетрафенилпорфирин цинка (ZnTPP), авторы наглядно продемонстрировали, что высокая вязкость ИЖ эффективно замедляет электронную спиновую релаксацию, вызванную диффузионным вращением ZnTPP. В результате спектры ВР ЭПР могут быть получены даже при комнатной температуре, что ранее было нереализуемо в менее вязких обычных органических растворителях для данной молекулы (и, за редким исключением, нереализуемо для большинства триплетных молекул). Однако в указанной работе не исследовалась температурная зависимость спектров и кинетики ВР ЭПР, а также не был проанализирован потенциал использования триплетных молекул в качестве зонда для изучения гетерогенной наноструктуры ИЖ. Данный раздел диссертации направлен на решение этих задач.

4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ В С2-ПРОТОНИРОВАННЫХ ИЖ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИПЛЕТНОГО ЗОНДА ZNTPP

4.2.1 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические свойства молекулы ZnTPP довольно хорошо изучены. Под действием излучения с длиной волны 532 нм ZnTPP переходит в возбужденное триплетное состояние с характерным временем жизни порядка нескольких миллисекунд, которое может варьироваться при смене

растворителя и температуры [149–152]. В частности, свойства ZnTPP были исследованы методом ВР ЭПР в замороженных органических растворителях и жидких кристаллах [150,153,154]. Спектр является поляризованным, и время жизни спиновой поляризации на 2-3 порядка меньше времени жизни триплетного состояния. Таким образом, при анализе данных ВР ЭПР можно пренебречь релаксацией триплетного состояния как целого и рассматривать только эволюцию населенностей триплетных подуровней. ВР ЭПР спектр ZnTPP в рассматриваемых ИЖ имеет такой же тип поляризации, как и ZnTPP в стандартных органических растворителях. Форма спектра определяется главным образом значением тензора расщепления в нулевом поле, характеризуемом параметрами D и E ; для рассматриваемых систем характерные значения составляют $D = 32$ мТл и $E = 10$ мТл [154]. Поляризация спектра имеет тип абсорбция/эмиссия вследствие преимущественной заселенности T_z подуровня. Важным преимуществом ИЖ является возможность регистрации спектра ВР ЭПР вплоть до комнатных температур, что было впервые показано в [125].

Ключевым отличием спектра в ИЖ является наличие двух компонент в спектре ВР ЭПР, что выражается в зависимости формы спектра от времени задержки после лазерного импульса. ВР ЭПР спектр одной компоненты характеризуется довольно интенсивными и узкими пиками для Z-канонической ориентации ($B \sim 310$ и 380 мТл) и относительно быстрой релаксацией поляризации. По этим причинам данная компонента может быть зарегистрирована только на коротких временах задержки τ_{DAF} . Важно отметить, что подобная форма спектра имеет место для ZnTPP, растворенного в органических растворителях: глицерине, толуоле и N-метилпирролидоне. Вторая компонента в ВР ЭПР спектре ZnTPP в ИЖ характеризуется изотропной формой спектра и большим временем релаксации, соответственно компонента регистрируется при длинных временах задержки τ_{DAF} . Таким образом, на коротких временах задержки τ_{DAF} зарегистрированный спектр является суперпозицией указанных компонент,

каждая из которых может быть соотнесена с подансамблем ZnTRP, имеющим специфическое локальное микроокружение; на длинных временах остается только долгоживущая компонента. Подобное поведение не наблюдается для ZnTRP в органических растворителях: хотя спектр немного и зависит от времени τ_{DAF} , изотропизации спектра на длинных задержках не происходит. В итоге, две компоненты спектра ВР ЭПР, обнаруженные для выбранных ИЖ, указывают на специфичные структурные свойства ИЖ, которые не присущи стандартным органическим растворителям.

Проявление двух фракций для ИЖ [Bmim]BF₄ обнаружено уже при температурах 100 К и становится более выраженным при 160 – 200 К (Рисунок 17). ВР ЭПР спектр в [C₁₀mim]BF₄ и [Bmim]PF₆ при 100 К не указывает на наличие двух фракций ZnTRP, однако при температурах 180 – 200 К поведение спектра аналогично случаю [Bmim]BF₄.

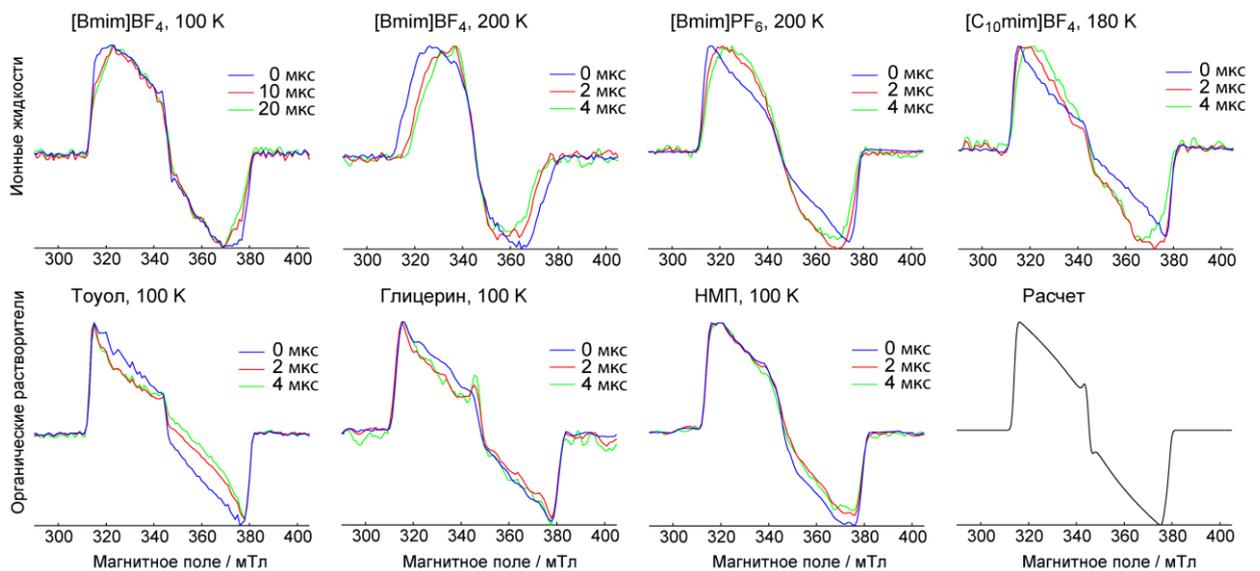


Рисунок 17. Нормированные спектры ZnTRP в серии ИЖ и стандартных растворителей, измеренные при различных временах τ_{DAF} . Окно интегрирования для каждого временного интервала составляет 1 мкс. Черной линией обозначен расчетный спектр ZnTRP с параметрами, указанными в [154].

Если две фракции ZnTRP сосуществуют в замороженном растворителе и имеют различное время релаксации поляризации, то можно ожидать, что

кинетика ВР ЭПР будет иметь биэкспоненциальный характер. Однако на практике ситуация оказывается сложнее: кинетика ВР ЭПР является биэкспоненциальной даже для ZnTPP в стандартных органических растворителях. Подобное биэкспоненциальное поведение кинетики ВР ЭПР наблюдалось ранее для соединения CuTPP. Было предположено существование различных типов координации сольватной оболочки растворителя вокруг молекулы-зонда или же, как вторая гипотеза авторов, наличие равновесия димеров и мономеров в растворе; причем для двух компонент основным механизмом релаксации является модуляция тензора расщепления в нулевом поле колебаниями окружающей матрицы [155]. Для ZnTPP в рассмотренных органических растворителях не наблюдается существенная зависимость спектра от времени задержки после лазерного импульса. При этом кинетики ВР ЭПР демонстрируют одинаковое время спада (релаксации) независимо от положения по спектру. Другими словами, две компоненты спектра в стандартных органических растворителях имеют одинаковые спектральные характеристики даже при различных релаксационных свойствах. Однако для ИЖ наблюдается существенная зависимость скорости релаксации и формы кинетики ВР ЭПР для различных положений по спектру (Рисунок 18(б)). Важно отметить, что поведение кинетики однозначно соотносится с зависимостью формы ВР ЭПР спектра от временной задержки, как описано выше. А именно, на краях спектра, которые соответствуют Z-канонической ориентации триплетной молекулы, кинетики спадают быстрее как при 100 К, так и при 200 К, а ближе к центру спектра эта тенденция исчезает. При 200 К зависимость скорости спада кинетики от положения по спектру выражена сильнее в сравнении со 100 К, опять же в согласии с поведением формы ВР ЭПР спектров (Рисунок 17).

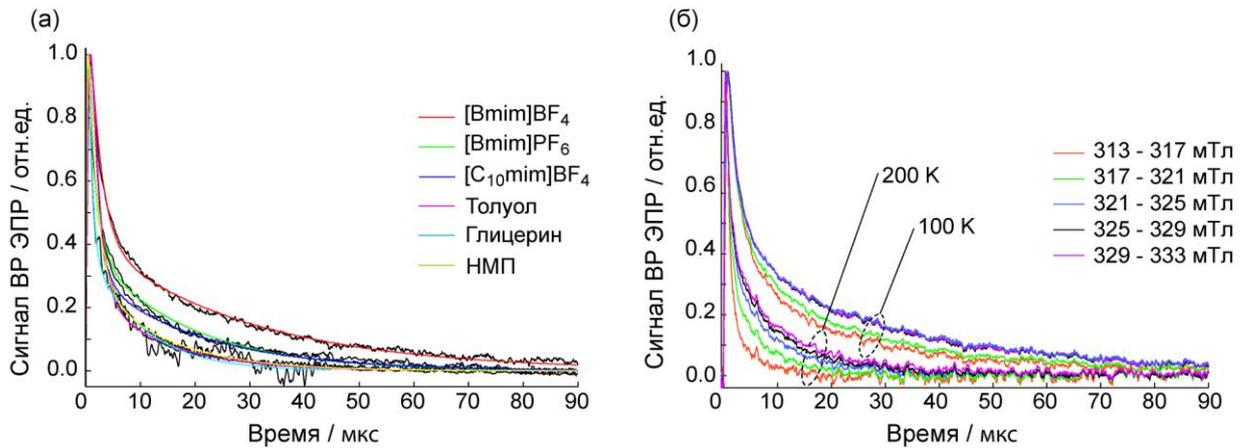


Рисунок 18. (а) Кинетики ВР ЭПР для ZnTPP в трех ИЖ и в трех стандартных растворителях. Температура 100 К. Кинетики получены интегрированием по спектру в диапазоне $\sim 313 - 333$ мТл. (б) Кинетики ВР ЭПР для ZnTPP в [Bmim]BF₄ при температурах 100 К и 200 К, полученные в различных положениях по спектру.

Рассмотрим кинетики ВР ЭПР, измеренные при 100 К для трех рассматриваемых ИЖ и трех выбранных органических растворителей (Рисунок 18а). Как отмечалось выше, спектры ВР ЭПР в ИЖ [C₁₀mim]BF₄ и [Bmim]PF₆ практически не зависят от τ_{DAF} при 100 К, также как и спектры в органических растворителях. Следовательно, кинетика ВР ЭПР для этих ИЖ одинакова для любого положения по спектру. В то же время, для [Bmim]BF₄ имеется существенная зависимость спектра от задержки. Для единообразного сравнения кинетики всех ИЖ, в данном случае рассматривалась кинетика, соответствующая максимуму сигнала абсорбции спектра.

Кинетики ВР ЭПР были проанализированы с помощью численного решения уравнений Блоха. Было предположено, что две фракции, условно обозначенные «1» и «2», не взаимодействуют друг с другом и дают независимый вклад в итоговый сигнал с соответствующим весом. Индекс «1» относится к быстро релаксирующей фракции и имеет вес $(1 - k)$, «2» - к медленно релаксирующей фракции с весом k . Комплексное значение намагниченности для каждой фракции ($i = 1, 2$) описывается уравнением

$$\frac{dG^i}{dt} = -\frac{G^i}{T_{2,i}} + i\Delta\omega^i G^i - i\omega_1 M_0^i - \frac{G^i}{T_{1,i}}, \quad (21)$$

где $G = M_x - iM_y$ - комплексная намагниченность, $T_{2,i}$ - поперечное время релаксации, $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$ - продольные времена релаксации для каждой фракции, ω_1 - амплитуда СВЧ поля в единицах частоты, $\Delta\omega^i$ - смещение от положения резонанса, которое равно нулю для нашего случая. В формуле (21) предположено, что $M_z^i \approx M_0^i$, где M_0^i - изначальная равновесная намагниченность, и временная эволюция спиновой системы начинается в момент $t = 0$ со значения $\vec{M}^i = [0, 0, M_0^i]$. В эксперименте наблюдается временная зависимость y -компоненты намагниченности, которая определяется как $M_y(t) = -\text{Im}G(t)$. Для упрощения расчета было предположено, что различные фракции имеют одинаковое время поперечной релаксации ($T_{2,i}$), а самым существенным параметром, вычисленным из компьютерного моделирования, является относительная доля медленно релаксирующей фракции, k . Важным преимуществом данного подхода с численным решением уравнений Блоха перед простой аппроксимацией спада ВР ЭПР кинетики с помощью биэкспоненциальной функции является возможность описания не только спада, но и подъема сигнала кинетики. Моделирование производилось для серии кинетик в различных положениях по спектру. Времена релаксации $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$ оказались малочувствительны к значению магнитного поля. Для более корректного сравнения параметров моделирования используемых ИЖ далее везде используется усредненные по положению по полю времена релаксации (Рисунок 19).

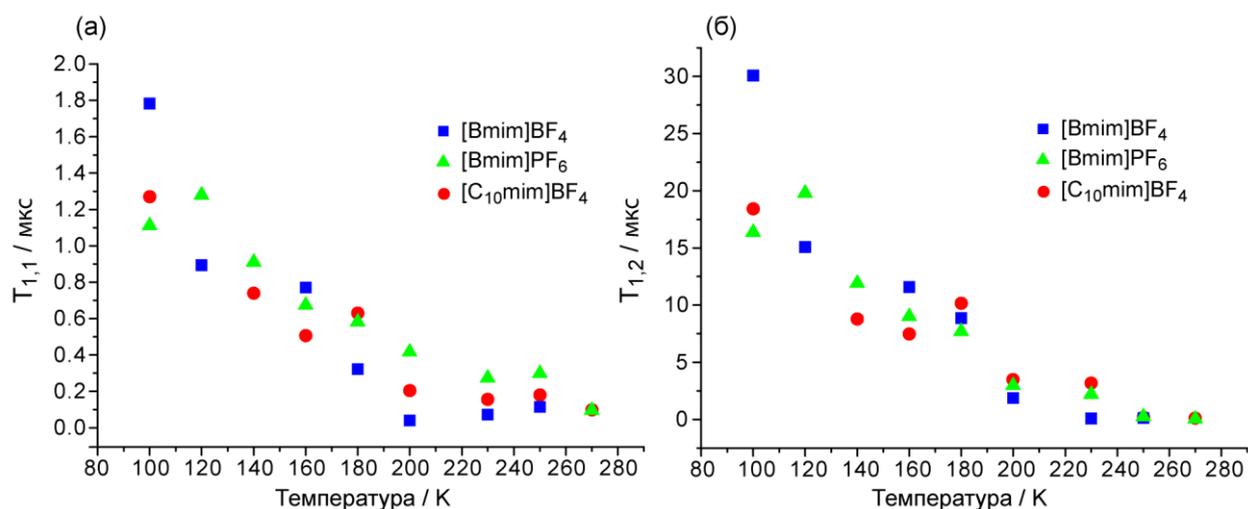


Рисунок 19. Температурная зависимость времен продольной релаксации $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$ для ZnTPP в трех ИЖ.

Используя полученные значения времен релаксации $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$, оценим отношение вкладов медленно и быстро релаксирующих фракций при каждом значении температуры из спектра ВР ЭПР. Так как $T_{1,2} \gg T_{1,1}$, было предположено, что спектр при $\tau_{DAF} = \tau_0 \gg T_{1,1}$ является чистым спектром фракции, медленно релаксирующей с характерной скоростью $1/T_{1,2}$. Интенсивность спектра этой медленно релаксирующей фракции может быть экстраполирована на короткие временные задержки путем умножения на $e^{\frac{\tau_0}{T_{1,2}}}$. Это соответствует рассмотрению интервала времени для максимума кинетики ВР ЭПР. Используя масштабированный таким образом спектр медленно релаксирующей фракции, можно разложить спектр на коротких временных задержках на две составляющие (Рисунок 20).

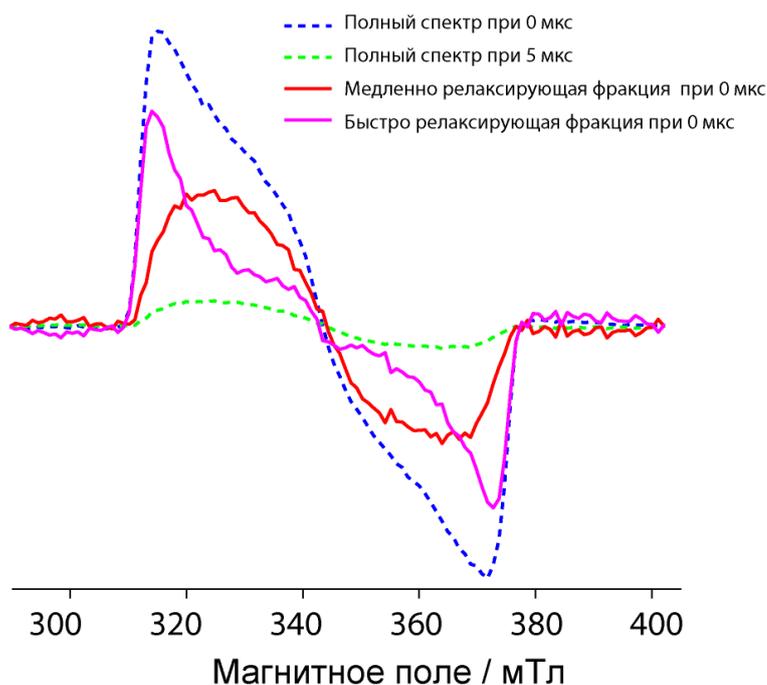


Рисунок 20. Разложение ВР ЭПР спектра ZnTPP, растворенного в [Bmim]PF₆, на медленно и быстро релаксирующие компоненты.

Для объяснения происхождения низкотемпературных неоднородностей в ИЖ, обнаруженных с помощью ВР ЭПР, было выдвинуто три возможных гипотезы. Каждое из объяснений обязательно включает в себя специфическую подвижность ZnTPP, которая не наблюдается в замороженных органических растворителях.

Во-первых, возможно, что некоторая остаточная фракция жидкого состояния ИЖ все еще существует ниже T_g . В этом случае, медленно релаксирующая фракция ZnTPP с изотропным спектром может быть отнесена к локализации в жидкой фазе с повышенной подвижностью, тогда как быстро релаксирующая фракция соответствует замороженной фазе с иммобилизованным зондом ZnTPP. Однако, как показано выше (Рисунок 20), относительные вклады этих двух фракций сопоставимы, и сосуществование сопоставимых количеств замороженной и жидкой фаз растворителя ниже T_g представляется маловероятным.

Во-вторых, можно предположить возможность образования мицеллоподобных полостей из катионов алкильных хвостов в замороженных ИЖ

[7,8,11,14,38,47,48]. В этом случае медленно релаксирующая фракция относится к ZnTPP, локализованным в таких полостях, тогда как быстро релаксирующая фракция относится к ZnTPP в замороженной массе. Молекулы, расположенные в замороженном объеме ИЖ, демонстрируют релаксационные свойства, близкие к наблюдаемым в замороженных органических растворителях, тогда как молекулы внутри полостей ИЖ демонстрируют более медленную релаксацию.

В-третьих, гипотетически возможно, что все молекулы ZnTPP пребывают в одном типе микроокружения ИЖ, но это микроокружение способствует специфическому движению молекулы зонда, нетипичному в обычных растворителях. Из литературы известно, как выглядит ВР ЭПР спектр молекулы ZnTPP для случая когда внешнее магнитное поле \vec{B} ориентировано вдоль или поперек плоскости порфиринового кольца [150]. Такие эксперименты были проведены в жидком кристалле E-7 при температуре 100 К. Наблюдаемые спектры в двух ориентациях поразительно похожи на спектры двух компонентов ZnTPP в ИЖ (сравните Рисунок 20 с рисунком 2 [150]). Так, спектр медленно релаксирующей фракции в ИЖ напоминает спектр ZnTPP с вектором \vec{B} , параллельным ароматической плоскости (то есть переходы Z-положения подавлены), тогда как спектр быстро релаксирующей фракции напоминает спектр ZnTPP с вектором \vec{B} , находящимся поперек плоскости. Однако времена спиновой релаксации ZnTPP в жидком кристалле были одинаковы для обеих ориентаций, тогда как в ИЖ они различаются более, чем на порядок. Таким образом, если спиновая релаксация сильно зависит от ориентации молекулы относительно направления вектора \vec{B} , то наблюдаемая спектральная зависимость от τ_{DAF} может быть объяснена (Рисунок 17). Однако достаточно трудно предложить тип анизотропного движения ZnTPP, который мог бы вызвать гораздо более быструю релаксацию Z - ориентаций по сравнению с X,Y-ориентациями. Таким образом, на данном этапе исследований гипотеза о сильно

анизотропном вращении ZnTRP, вызванного гетерогенной структурой ИЖ, выглядит необоснованной.

Любая из трех указанных выше гипотез о происхождении неоднородностей в ИЖ объясняет экспериментальный факт, что спиновая поляризация спадает гораздо медленнее в ИЖ по сравнению со стандартными органическими растворителями (Рисунок 18 (а)). Действительно, локализация ZnTRP в вязком микроокружении может продлить время жизни спиновой поляризации при низких температурах. Отметим, что ранее для ZnTRP, локализованного в полости полимера, также наблюдалось резкое увеличение времени жизни фотовозбужденного триплетного состояния [151,152]. Поэтому, в общем случае, увеличение времени жизни поляризации ZnTRP в замороженных ИЖ может иметь аналогичное происхождение: локализация ZnTRP в полостях приводит к подавлению фонон-индуцированных взаимодействий, лежащих в основе быстрой релаксации в однородных органических замороженных растворителях. Другой механизм релаксации, заключающийся в модулировании тензора расщепления в нулевом поле за счет диффузионного вращательного движения, может быть подавленным в таких полостях ИЖ, обладающих высокой вязкостью, в сравнении с органическими растворителями. Полученные экспериментальные данные говорят о существенном вкладе этого механизма в релаксацию поляризации ZnTRP в замороженных ИЖ. Так, наблюдается уменьшение времени релаксации при понижении температуры (и ожидаемое увеличение микровязкости) (Рисунок 19). Вместе с тем наблюдается тенденция к изотропизации формы спектров ВР ЭПР на длинных временах задержки τ_{DAF} (Рисунок 17), что означает частичное усреднение тензора расщепления в нулевом поле вращательным движением.

Отметим, что вращательное движение происходит на шкале микросекунд, и стационарный ЭПР нечувствителен к столь медленным движениям зондовых молекул. Поэтому, ВР ЭПР является важной

комплементарной методикой к стационарному ЭПР, имеющей большую чувствительность к медленным движениям зондов, и, таким образом, позволяющей получать дополнительную информацию о формирующихся гетерогенностях в ИЖ.

Сравнивая химическую структуру трех исследованных в данном разделе ИЖ можно сказать, что $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ и $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ имеют один и тот же катион, но разные анионы, тогда как пара $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ и $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ представляет собой случай одного и того же аниона, но разных катионов. Среди этих трех ИЖ образец с $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ демонстрирует динамику ZnTPP , наиболее близкую к наблюдаемой в обычных органических растворителях, к тому же проявление двух фракций для $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ сводится к минимуму. По-видимому, наличие длинных алкильных цепей в $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ имеет решающее значение, так что ZnTPP окружен неполярными фрагментами и относительно изолирован от катионных головок и анионов ИЖ. Данная ситуация похожа на сольватацию нитроксильного радикала TEMPO в ИЖ [52,91]. В случае двух других ИЖ с более короткими (бутиловыми) алкильными цепями, образование двух типов микроокружений проявляется намного сильнее.

Таким образом, было проведено комплексное сопоставление экспериментальных данных по увеличенному времени релаксации спиновой поляризации в ИЖ, особенностям зависимости формы ВР ЭПР спектра от τ_{DAF} и сравнение данных с органическими растворителями. Результаты исследования указывают на то, что, наиболее вероятно, наблюдаемые неоднородности имеют мицеллоподобную морфологию, а зонд ZnTPP локализован внутри полостей, сформированных алкильными хвостами катионов ИЖ (Рисунок 21).

Для более детального выяснения происхождения и структуры таких неоднородностей требуется дальнейшее исследование с применением различных фотовозбужденных зондов (раздел 4.4).

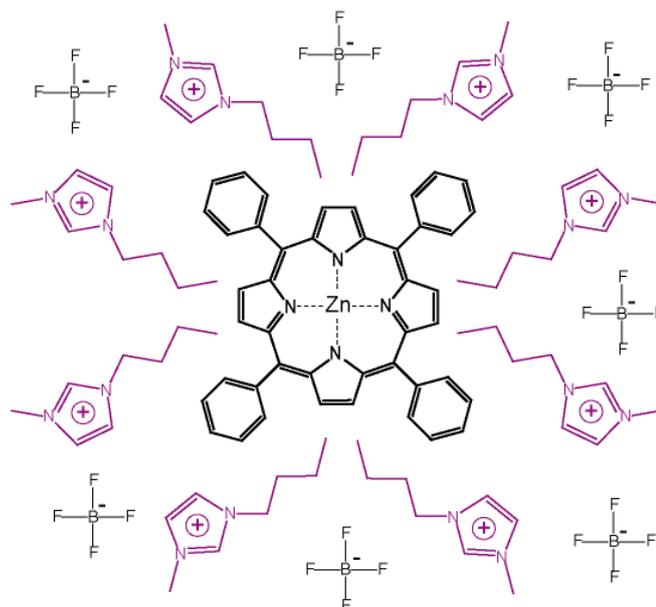


Рисунок 21. Схематическое изображение мицеллоподобных гетерогенностей ИЖ с локализованным зондом ZnTPP внутри полости, образованной алкильными хвостами катионов ИЖ.

4.2.1 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном разделе описан новый подход к исследованию температурной динамики гетерогенностей ИЖ. Установлено, что молекулы ZnTPP локализованы в микроокружениях, обладающих различными локальными физическими свойствами, что проявляется в наличии нескольких фракций ZnTPP, обладающих существенно разными временами релаксации спиновой поляризации и разными формами спектра ВР ЭПР. Наблюдаемый спектр ВР ЭПР является суперпозицией вкладов от различных фракций фотовозбужденных молекул зонда. Наблюдаемые проявления гетерогенной структуры в ИЖ мы относим к мицеллоподобным полостям с молекулами ZnTPP, локализованными внутри. Наблюдаемое существенное увеличение времени жизни спиновой поляризации (по сравнению с традиционными растворителями) является проявлением обнаруженного низкотемпературного микроокружения молекулы зонда.

4.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ С2-МЕТИЛИРОВАНИЯ КАТИОНА ИМИДАЗОЛИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОСТЕЙ ИЖ С ПОМОЩЬЮ ТРИПЛЕТНОГО ЗОНДА ZnTPP

4.3.1 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено в литературном обзоре (раздел 1.1.5), введение метильной группы во второе положение имидазольного кольца катиона ИЖ существенно изменяет физико-химические свойства ИЖ. В связи с этим, в рамках данной работы, методом ВР ЭПР было исследовано влияние С2-метилирования на спиновую релаксацию фотовозбужденных зондов, что было впервые проделано автором данной работы.

Проведено измерение спектров ZnTPP, растворенного в четырех различных ИЖ ([Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆, [Bmmim]BF₄, [Bmmim]PF₆) при температурах 100 и 200 К (Рисунок 22). ВР ЭПР спектр триплетного состояния ZnTPP в С2-метилированных ИЖ более узкий, а канонические триплетные пики сильнее выражены по сравнению с С2-протонированными ИЖ. Был проведен численный анализ полученных спектров, определены параметры расщепления в нулевом поле (Таблица 1). Для сравнения, в Таблице 1 также приведены параметры расщепления в нулевом поле для ZnTPP, растворенного в органических растворителях. Можно заметить, что значения параметров *D* и *E* для ZnTPP в С2-протонированных ИЖ довольно близки к параметрам, полученным ранее в смесях толуола с хлороформом и этанолом. Однако для С2-метилированных ИЖ видно систематическое уменьшение параметра *D* и увеличение параметра *E* в сравнении с С2-протонированными аналогами ИЖ. Из общих соображений, параметр *E* описывает ромбичность тензора расщепления в нулевом поле, которая коррелирует с распределением спиновой плотности триплетной молекулы. Поэтому было сделано предположение, что описанный эффект связан с

деформацией молекулы ZnTPP, а именно с выходом атома цинка из плоскости порфиринового кольца и сопутствующим изгибом молекулы. Подобный эффект был ранее описан для соединения меди(II) с семихиноновыми радикалами, где было обнаружено стимулированное лигандами вытеснение центрального атома меди из плоскости молекулы [156].

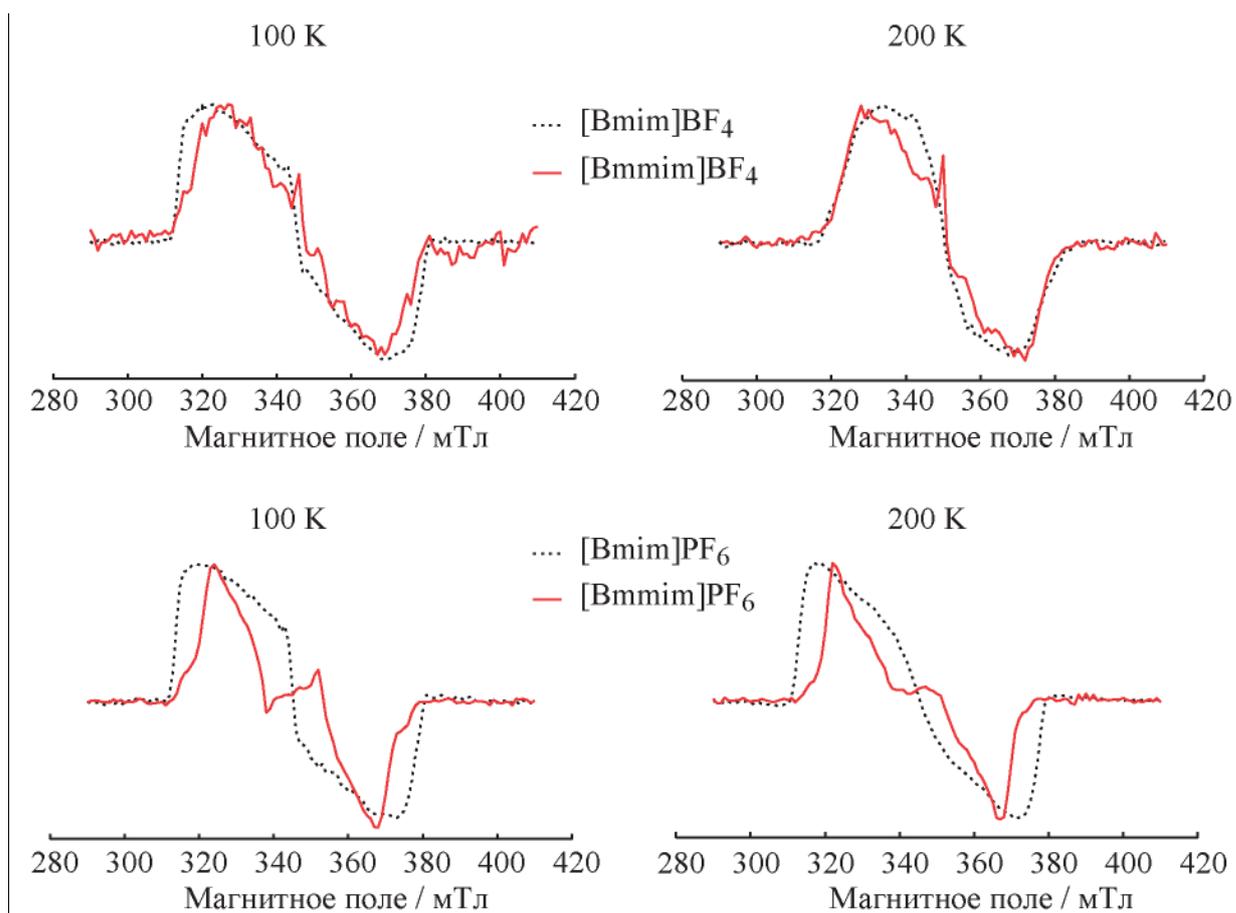


Рисунок 22. ВР ЭПР спектры ZnTPP, растворенного в серии ИЖ, при температурах 100 К и 200 К. Спектры получены при интегрировании в во временном окне шириной 1 мкс после лазерного импульса.

Таблица 1. Параметры расщепления в нулевом поле, полученные в результате моделирования ВР ЭПР спектров ZnTRP на временной задержке $\tau_{DAF} = 0$ нс при разных температурах. Для количественного сравнения приведены данные из литературы. При моделировании относительная заселенность триплетных подуровней задавалась как $\frac{(P_z - P_x)}{(P_z - P_y)} = 1$. Точность расчета параметров D и E составляет ± 10 МГц.

| Растворитель | T / К | D / МГц | E / МГц | Источник |
|--------------------------|-------|-----------|-----------|---------------|
| [Bmmim]PF ₆ | 100 | 685 | 350 | Данная работа |
| | 200 | 671 | 311 | Данная работа |
| [Bmmim]BF ₄ | 100 | 812 | 275 | Данная работа |
| | 200 | 762 | 255 | Данная работа |
| [Bmim]PF ₆ | 100 | 895 | 2488 | Данная работа |
| | 200 | 906 | 290 | Данная работа |
| [Bmim]BF ₄ | 100 | 910 | 257 | Данная работа |
| | 200 | 893 | 188 | Данная работа |
| Толуол | 40 | 906 | 284 | [157] |
| | 110 | 919 | 291 | [158] |
| Толуол : хлороформ (1:1) | 10-20 | 920 | 292 | [111] |
| Толуол : этанол (1:1) | 100 | 894 | 294 | [150] |
| ZLI-1167 | 135 | 918 | 306 | [159] |
| E-7 | 100 | 894 | 294 | [150] |
| NR ₄ TFSI | 298 | 924 | 0 | [125] |

Следующим важным шагом был анализ спектра ZnTRP в выбранных ИЖ при различных задержках времени после лазерного импульса при температурах 100, 200 и 240 К (Рисунок 23). При описании спектров был предположен триплетный механизм формирования поляризации с относительной заселенностью триплетных подуровней $\frac{(P_z - P_x)}{(P_z - P_y)} = 1$. Вариация населенности подуровней не приводила к существенному изменению результатов компьютерного моделирования, поэтому параметры P_z , P_x , P_y

были зафиксированы. Варьировались параметры расщепления в нулевом поле, D и E , и изотропный g -фактор, указаны оптимальные параметры моделирования (Таблица 1).

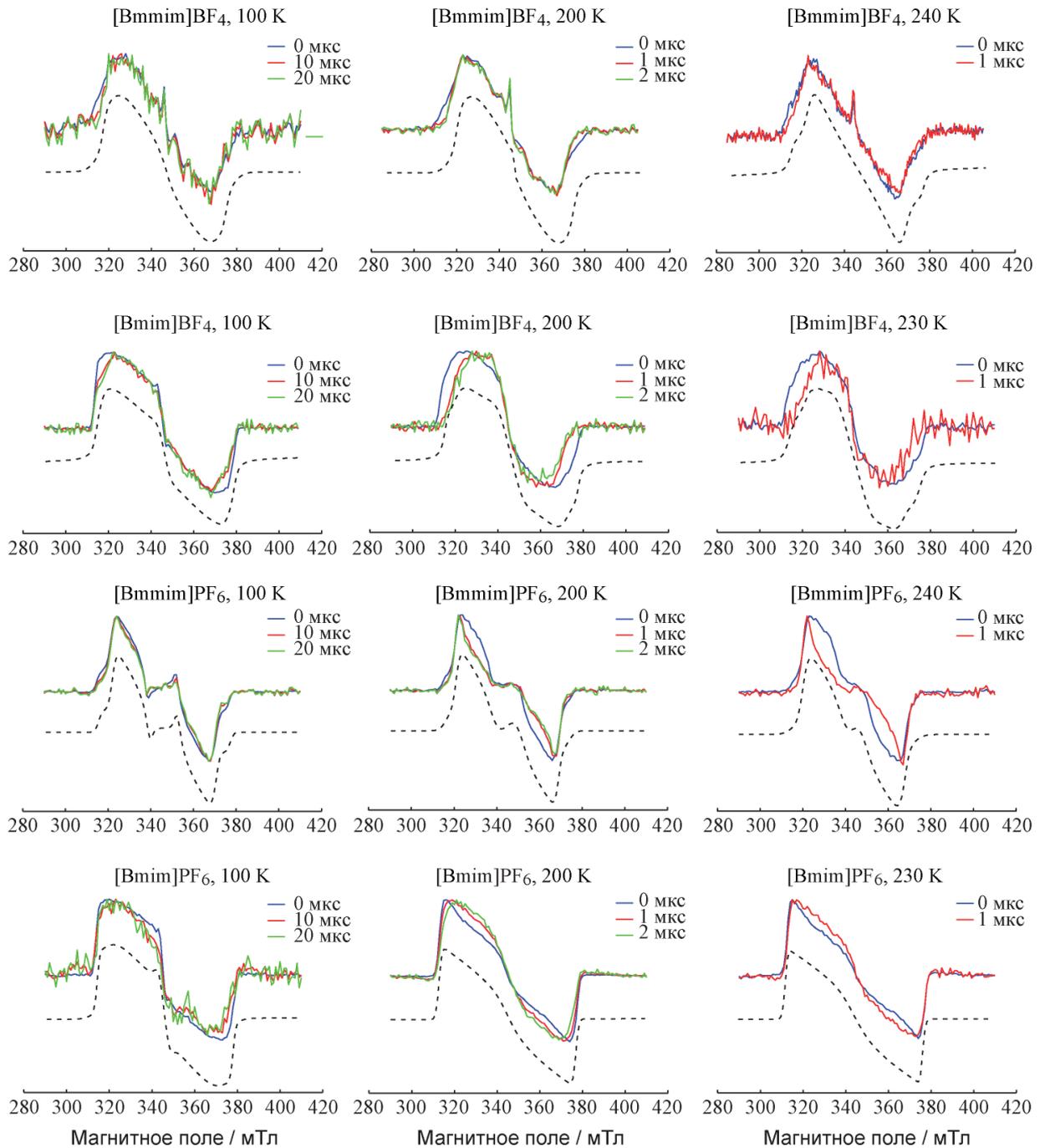


Рисунок 23. Нормированные ВР ЭПР спектры ZnTPP в серии ИЖ при различных τ_{DAF} и температурах. Все спектры получены на указанных временах задержки без интегрирования. Моделирование выполнено для спектра $\tau_{DAF} = 0$ мкс и показано пунктирной черной линией.

ВР ЭПР спектр для $[\text{Vmmim}]\text{BF}_4$ слабо зависит от значения задержки по времени после лазерного импульса τ_{DAF} при всех исследованных значениях температуры, в то время как С2-протонированный аналог, $[\text{Vmim}]\text{BF}_4$, демонстрирует существенную зависимость спектра от τ_{DAF} , особенно при 200 К. Таким образом, в $[\text{Vmmim}]\text{BF}_4$ спектр не дает информации о существовании различных микроокружений растворенного ZnTPP . В то же время ВР ЭПР спектр ZnTPP в $[\text{Vmmim}]\text{PF}_6$ существенно зависит от τ_{DAF} при 200 и 240 К, но в сравнении с $[\text{Vmim}]\text{PF}_6$ наблюдаемая тенденция по спектру противоположна. В целом, можно заключить, что в С2-протонированных ИЖ острые пики, соответствующие каноническим ориентациям, наблюдаются на коротких временах τ_{DAF} , и весь спектр постепенно приобретает более изотропную форму при длинных τ_{DAF} . Однако для С2-метилированных ИЖ канонические пики становятся более интенсивными при долгих задержках τ_{DAF} . Поведение в С2-протонированной ИЖ $[\text{Vmim}]\text{PF}_6$ было объяснено наличием фракции ZnTPP , в которой молекулы имеют интенсивную мобильность (предположительно, вращательное движение) и локализованы в мицеллоподобных полостях, сформированных замерзшей ИЖ. Противоположная тенденция в $[\text{bmmim}]\text{PF}_6$ может быть объяснена моделью либрационного движения молекул ZnTPP , так как известно, что либрации приводят к анизотропной релаксации, которая выражается в сужении канонических пиков на больших временах задержки τ_{DAF} .

Таким образом, спектр ВР ЭПР в С2-метилированных ИЖ не указывает на то, что молекулы ZnTPP окружены полостями, которые бы сделали возможным вращательное движение молекул зонда. Вопрос о том, существуют ли различные микроокружения для ZnTPP в С2-метилированных ИЖ, может быть дополнительно изучен путем анализа кинетики ВР ЭПР.

С этой целью были измерены кинетики ВР ЭПР для релаксации населенности триплетных подуровней ZnTPP в четырех упомянутых ИЖ при температурах 100 и 200 К (

Рисунок 24). Известно, что время жизни триплетного состояния ZnTPP составляет порядка 25 мс в органических стеклах [152,160]. Поэтому приведенные кинетические кривые, спадающие на временах порядка 100 мкс, описывают исключительно релаксационные свойства населенности триплетных подуровней, а не релаксацию самого триплетного состояния. Наблюдается значительное увеличение времени релаксации в С2-метилированных ИЖ по сравнению с С2-протонированными аналогами.

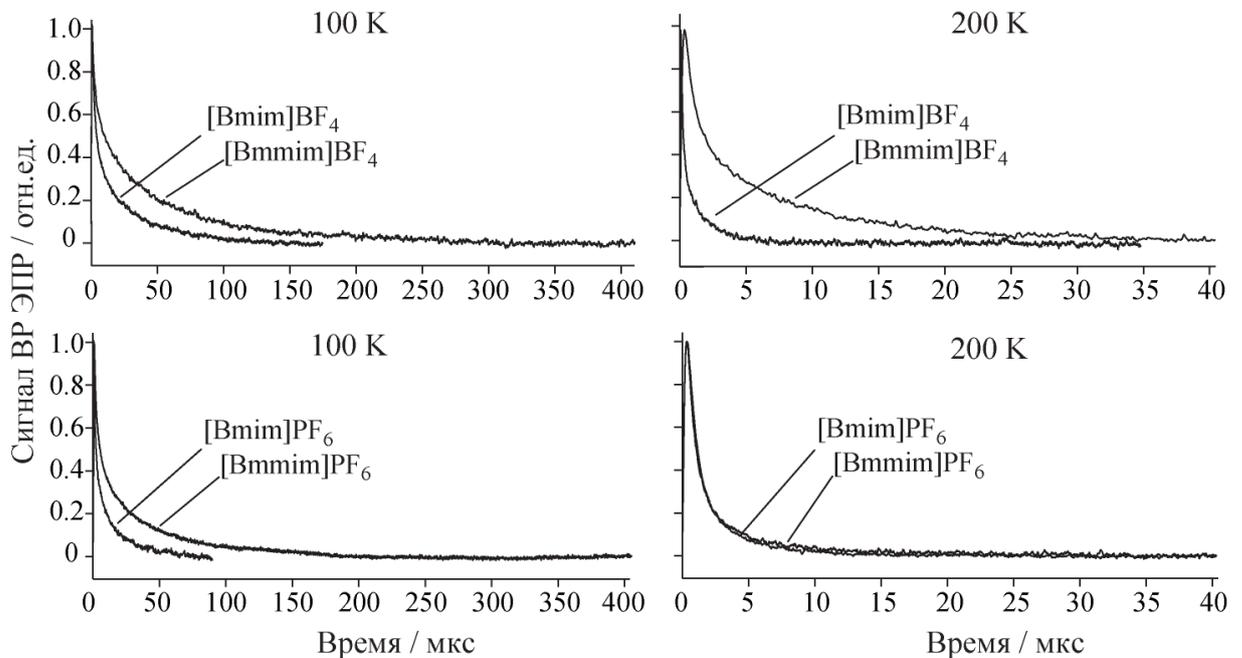


Рисунок 24. Кинетика ВР ЭПР ZnTPP в серии ИЖ при температурах 100 К и 200 К. Все кривые получены в результате интегрирования спектра в диапазоне 317 – 333 мТл, соответствующем максимуму абсорбции сигнала. Важно отметить, что сходство кинетик для [Bmim]PF₆ и [Bmmim]PF₆ при 200 К хорошо воспроизводимо, и является абсолютно случайным при данной температуре.

Для количественного анализа кинетики ВР ЭПР ZnTPP в ИЖ было использовано численное решение системы уравнений Блоха. В работах соискателя [143,161,162], а также в работе [155], где исследовалось

возбужденное состояние молекулы CuTRP, показано, что кинетическая кривая ВР ЭПР является биэкспоненциальной в стеклообразных растворителях. Начальное распределение заселенностей было предположено одинаковым для двух компонент во всех ИЖ, то есть $\frac{(P_z - P_x)}{(P_z - P_y)} = 1$. Для С2-метилированных ИЖ параметры расщепления в нулевом поле были предположены одинаковыми для обеих компонент, потому что форма ВР ЭПР спектра демонстрирует тенденцию со временем задержки τ_{DAF} аналогичную тенденции в органических растворителях. Это, вероятно, обусловлено либрационным движением ZnTRP. Однако для случая С2-протонированных ИЖ две компоненты спектра имеют различные параметры расщепления в нулевом поле, поэтому декомпозиция ВР ЭПР спектра и кинетики в этом случае более сложна и описана в деталях в [143] и в предыдущем разделе.

Была измерена температурная зависимость продольных времен релаксации $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$, а также относительной доли (k) медленно релаксирующей фракции ZnTRP в указанных ИЖ (Рисунок 25). Можно заметить, что абсолютные величины вычисленных параметров и их температурные тенденции практически идентичны для всех рассмотренных ИЖ. Однако при температуре 100 К времена $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$ существенно выше в С2-метилированных ИЖ, что проявляется в более длинных кинетиках ВР ЭПР в этих ИЖ. Особое внимание стоит обратить на температурную зависимость параметра k . В С2-протонированных ИЖ этот параметр может быть вычислен только при температурах ниже 200 К по причине достаточно низкой температуры плавления этих ИЖ [143]. Однако для С2-метилированных ИЖ параметр k может быть исследован вплоть до комнатных температур; в итоге была обнаружена монотонная линейная зависимость доли медленно релаксирующей фракции зонда от температуры. Предполагая, что два типа микроокружения ZnTRP сосуществуют при низких температурах как в С2-метилированных ИЖ, так и в их С2-протонированных

аналогах, обнаруженная зависимость говорит о том, что медленно релаксирующая фракция ZnTPP плавно исчезает при повышении температуры, и в точках, близких к температуре плавления C2-метилированных ИЖ, растворитель имеет однородную структуру.

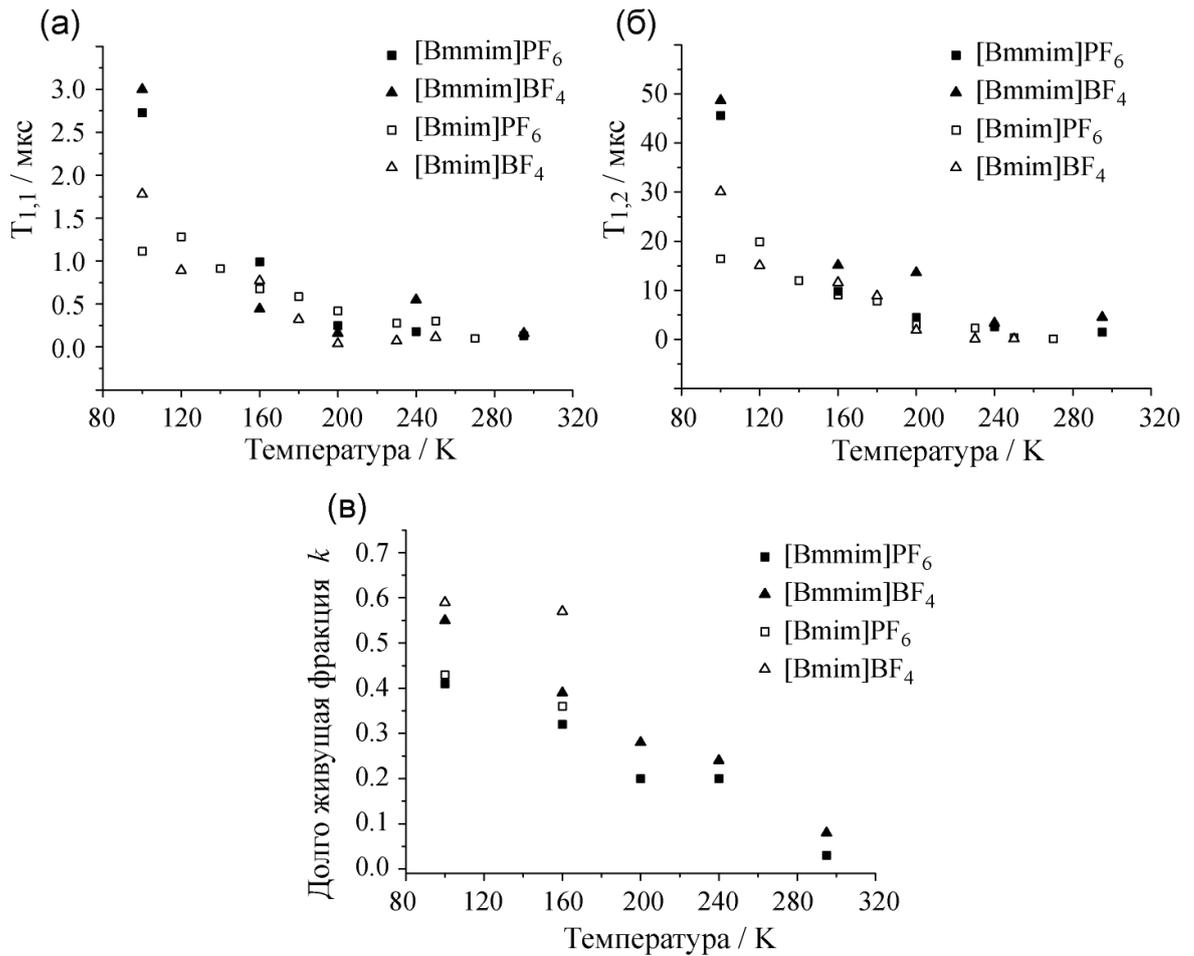


Рисунок 25. (а),(б) – Температурная зависимость времен релаксации $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$, соответственно, полученная в результате моделирования ВР ЭПР кинетик. (в) – доля медленно релаксирующей фракции.

4.3.2 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основные закономерности, полученные методом ВР ЭПР при исследовании C2-метилированных ИЖ, могут быть объяснены различными масштабами скоростей и амплитуд движений молекулы ZnTPP в двух типах ИЖ. В C2-протонированных ИЖ наблюдается интенсивное вращательное движение молекулы зонда на микросекундной шкале, что выражается в изотропизации спектра на длинных временных задержках. В C2-метилированных ИЖ наиболее вероятно реализуется модель малоуглового либрационного движения молекулы ZnTPP. В случае ИЖ [Bmmim]PF₆ амплитуда либраций выше, так как для данной ИЖ спектр ВР ЭПР зависит от времени задержки τ_{DAF} . Для ИЖ [Bmmim]BF₄ амплитуда либраций меньше, так как зависимость спектра от задержки не проявляется. Важно, что указанное предположение подтверждается температурными зависимостями времен продольной релаксации в обеих ИЖ. Так, если при температуре 100 К скорость релаксации поляризации сравнима для указанных ИЖ, то при температуре 200 К кинетика ZnTPP в [Bmmim]PF₆ спадает на порядок быстрее, чем в [Bmmim]BF₄, что указывает на существование более эффективного механизма релаксации: интенсивных либраций ZnTPP в [Bmmim]PF₆.

4.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ИЖ С ПОМОЩЬЮ ТРИПЛЕТНОГО ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

4.4.1 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было упомянуто в разделе, посвященном исследованию гетерогенной структуры C2-протонированных ИЖ методом ВР ЭПР с применением зонда ZnTPP (раздел 4.2), мицеллоподобная морфология гетерогенностей в ИЖ требует уточнения и независимого подтверждения с помощью использования различных фотовозбужденных зондов, отличных от ZnTPP.

Для исследований было выбрано два типа фуллеренов: C₆₀ и его производная РСВМ (Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) (Рисунок 11). C₆₀ является одним из наиболее удобных зондов для поставленной цели изучения гетерогенностей в ИЖ, так как ввиду высокой симметрии молекулы, распределение спиновой плотности может быть крайне чувствительно к возможным деформациям в микроокружении ИЖ. Однако C₆₀ - достаточно труднорастворимое вещество, даже для ИЖ [163]. Например, автору не удалось растворить C₆₀ в концентрациях, приемлемых для проведения ВР ЭПР экспериментов, в таких распространенных ИЖ как [Bmim]BF₄ и [Bmim]PF₆. Однако использование ИЖ с длинной алкильной цепью катиона [C₁₀mim]BF₄ позволило достичь необходимой концентрации и успешно зарегистрировать спектр ВР ЭПР.

Спектр ВР ЭПР C₆₀ в [C₁₀mim]BF₄ существенно отличается от спектров C₆₀ в традиционных органических стеклюющихся растворителях (толуол и ортерфенил) при той же температуре 100 К. Предыдущие исследования C₆₀ в толуоле показали, как псевдовращение и эффект Яна-Теллера проявляются в температурно-зависимой форме спектра ВР ЭПР [109]. При температурах, близких к точке кипения жидкого гелия (4 – 20 К), канонические Z-ориентации хорошо разрешены, однако при температурах выше 60 К они постепенно сглаживаются и более не разрешаются. В то же время, спектр C₆₀ в [C₁₀mim]BF₄ при 100 К имеет четко разрешенные Z-ориентации,

идентичные измеренным в толуоле при температуре 4 К. Таким образом, наблюдение как перпендикулярных (X,Y – ориентации), так и продольных (Z – ориентация) канонических компонент тензора расщепления в нулевом поле для фуллерена в $[C_{10}mim]BF_4$ при 100 К говорит о подавлении псевдовращения зонда. В этом случае деформация структуры к эллипсоидной за счет эффекта Яна-Теллера является, по существу, статической в молекулярной системе координат. Это наблюдение означает, что молекулы C_{60} испытывают существенное влияние матрицы окружающих их молекул ИЖ, которая препятствует даже таким тонким структурным изменениям, как псевдовращение. Действительно, моделирование спектра ВР ЭПР C_{60} в $[C_{10}mim]BF_4$ позволило получить хорошее согласие с экспериментом без учета каких-либо динамических эффектов псевдовращения (Рисунок 26 слева, красная кривая).

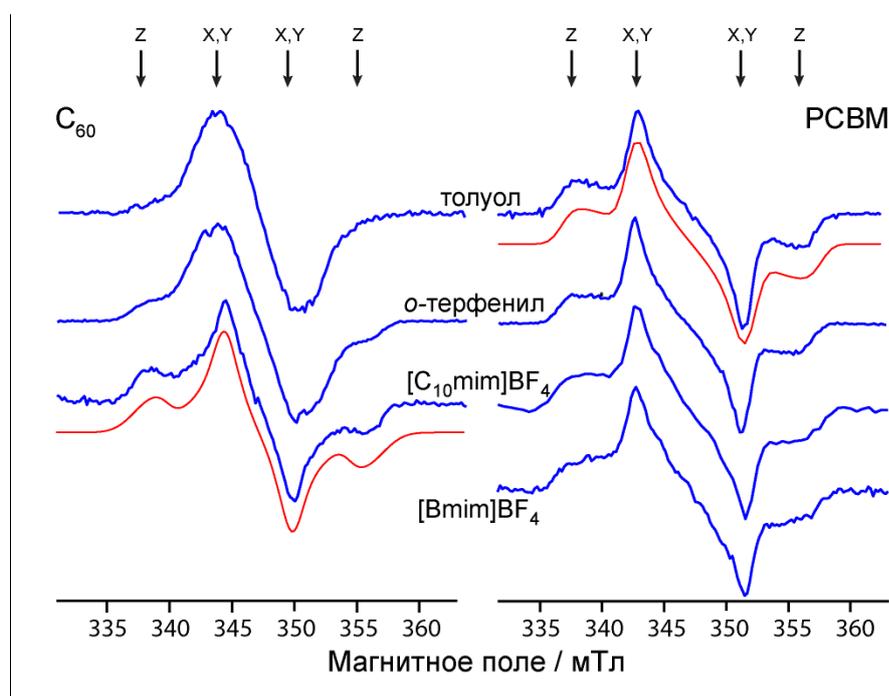


Рисунок 26. Спектры ВР ЭПР для C_{60} и PCBM при 100 К в различных стеклообразных растворителях и ИЖ. Все спектры измерялись при временных задержках, соответствующих максимуму кинетической кривой. Красные кривые показывают моделирование с использованием параметров, описанных в тексте.

В то же время спектр ВР ЭПР C_{60} в толуоле или о-терфениле не может быть хорошо описан в отсутствие псевдовращения. Следует отметить, что экспериментальный спектр ВР ЭПР C_{60} в толуоле (Рисунок 26, слева) очень близок к эхо-детектированному спектру в толуоле при 80 К, представленному на рисунке 6 из [109], который был успешно промоделирован тензором расщепления в нулевом поле с параметрами $|D| = 307$ МГц и $|E| = 0$ [109]. При этом, примечательно, что моделирование спектра ВР ЭПР C_{60} в $[C_{10}mim]BF_4$ дало значения $|D| = 278$ МГц и $|E| = 42$ МГц (при заселенности триплетных подуровней в нулевом поле $\frac{(P_z - P_x)}{(P_z - P_y)} = 0.7$) [109]. Полученная ромбичность тензора расщепления в нулевом поле ($E \neq 0$) значительна, и это также видно из формы ВР ЭПР спектра, а именно из уменьшенного расстояния между абсорбционными и эмиссионными пиками для X, Y - ориентаций в $[C_{10}mim]BF_4$ по сравнению с традиционными растворителями (Рисунок 26, слева). Значение $|E| = 42$ МГц значительно выше ранее опубликованных значений $|E| = 15$ МГц [109] и $|E| = 20$ МГц в стекле толуола при 4-5 К, когда псевдовращение практически полностью подавлено [164]. Таким образом, в дополнение к значительно подавленному псевдовращению C_{60} в $[C_{10}mim]BF_4$, молекулярная геометрия зонда является гораздо более искаженной при растворении в ИЖ. К сожалению, при температурах выше 100 К интенсивность ВР ЭПР спектра C_{60} в $[C_{10}mim]BF_4$ быстро падает, и дальнейшее исследование становится проблематичным. Это связано с низкой растворимостью C_{60} в ИЖ и ускорением релаксации при более высоких температурах.

РСВМ был выбран в качестве второго зонда для применения ВР ЭПР, поскольку его растворимость в ИЖ намного выше по сравнению с C_{60} из-за присутствия функциональных групп: фенильной и метилового эфира масляной кислоты. Будучи преимуществом для растворения, в то же время такая функционализация снижает присущую фуллерену симметрию, являясь, таким образом, нежелательным побочным явлением для поставленных целей.

Действительно, ВР ЭПР спектр РСВМ даже в обычных органических растворителях, толуоле и о-терфениле (Рисунок 26, справа), четко указывает на два факта: понижение симметрии и отсутствие изотропного псевдовращения. Спектр достаточно хорошо описывается без использования модели псевдовращения с параметрами $|D| = 293$ МГц, $|E| = 11$ МГц и населенностью $\frac{(P_z - P_x)}{(P_z - P_y)} = 0.7$. Полученные значения параметров близки к известным в литературе [118]. Некоторое проявление псевдовращения все же возможно в плоскости, перпендикулярной большой оси молекулы, но такое движение должно быть значительно менее эффективным по сравнению с изотропным псевдовращением S_{60} .

Спектры ВР ЭПР РСВМ в ИЖ очень похожи на соответствующие спектры, измеренные в традиционных органических растворителях (Рисунок 26, справа). Однако более детальный анализ показывает, что пики при канонических Z-ориентациях несколько шире в ИЖ по сравнению с толуолом и о-терфенилом. Это говорит о том, что подвижность зонда увеличивается в ИЖ по сравнению с обычными растворителями. Чтобы лучше понять эти тенденции, был проведен анализ кинетических зависимостей ВР ЭПР.

Для анализа кинетических кривых (Рисунок 27) была использована биэкспоненциальная модель спада:

$$I(t) = ke^{-\frac{t}{\tau_{медл.}}} + (1 - k)e^{-\frac{t}{\tau_{быстр.}}} + const, \quad (22)$$

которая была применена на временах, больших, чем время начального роста сигнала кинетики ВР ЭПР. Можно заметить, что данный подход в анализе кинетики отличается от упомянутого выше решения уравнения Блоха при рассмотрении релаксации молекулы ZnTPP. Это связано прежде всего с тем, что для фуллереновых зондов время спада кинетики более чем на три порядка больше по сравнению с временем нарастания. Таким образом, для

упрощения анализа, можно пренебречь вкладом нарастания сигнала кинетики в итоговое время релаксации, что отличается от случая ZnTPP, где приходилось учитывать оба участка кривой релаксации.

В формуле (22) указаны обозначения $\tau_{\text{медл.}}$ и $\tau_{\text{быстр.}}$, которые соответствуют временам спада «быстрой» и «медленной» экспонент, k – доля медленной экспоненты в результирующем сигнале.

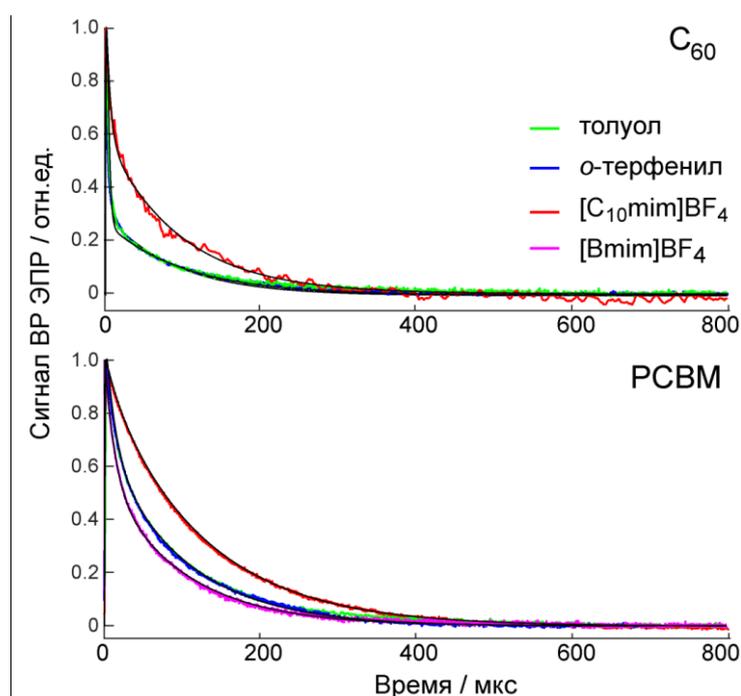


Рисунок 27. Кинетика ВР ЭПР для C_{60} (сверху) и PCBM (внизу), измеренная при 100 К в стеклообразных растворителях и в ИЖ. Кривые в толуоле и о-терфениле настолько хорошо совпадают, что различия трудно увидеть. Черной линией показано моделирование с использованием параметров, приведенных в Таблица 2. Все кривые измерялись в максимуме поглощения ($B \approx 343$ мТл).

Для C_{60} в органических растворителях вклад быстрой экспоненты максимален, а время его спада $\tau_{\text{быстр.}}$ является самым коротким, что приводит к результирующему быстрому спаду кинетики ВР ЭПР (Таблица 2).

Таблица 2. Параметры биэкспоненциального моделирования кинетических кривых при 100 К (Рисунок 27).

| Зонд | Растворитель | k | $\tau_{медл.}/мкс$ | $\tau_{быстр.}/мкс$ |
|-----------------|--------------------------------------|------|--------------------|---------------------|
| C ₆₀ | [C ₁₀ mim]BF ₄ | 0.57 | 90 | 4.7 |
| | толуол | 0.29 | 90 | 2.6 |
| | о-терфенил | 0.24 | 100 | 2.7 |
| PCBM | [Bmim]BF ₄ | 0.54 | 100 | 13 |
| | [C ₁₀ mim]BF ₄ | 0.91 | 120 | 15 |
| | толуол | 0.64 | 100 | 13 |
| | о-терфенил | 0.59 | 110 | 15 |

Наиболее вероятной причиной последнего является эффект Яна–Теллера (псевдовращения), который ранее был продемонстрирован в стеклах при аналогичных температурах [109]. Следует отметить, что вклад этих процессов значительно меньше в [C₁₀mim]BF₄ (k больше, Таблица 2), что согласуется с выводом, предложенным выше: подавление псевдовращения C₆₀ в [C₁₀mim]BF₄.

Увеличение времени спада ВР ЭПР кинетики в [C₁₀mim]BF₄ по сравнению с органическими растворителями наблюдается также и для PCBM (Рисунок 27). Однако этот эффект наблюдается только для [C₁₀mim]BF₄, тогда как спад в [Bmim]BF₄ близок к наблюдаемому в обычных растворителях. Сравнивая абсолютные значения (Таблица 2), можно заметить, что $\tau_{медл.}$ примерно одинаково для обоих зондов (C₆₀ и PCBM) в любом растворителе; вероятно, это достаточно большое время (~100 мкс) определяется влиянием СВЧ мощности, искусственно укорачивающим наблюдаемую кинетику. Систематически меньшее значение $\tau_{быстр.}$ для C₆₀ по сравнению с PCBM объясняется наличием псевдовращения, которое менее эффективно в PCBM (опять же, в соответствии с выводами предыдущего раздела). Наконец, более высокие значения k в [C₁₀mim]BF₄, наблюдаемые

для обоих триплетов, могут быть обусловлены подавлением псевдовращения, а также эффектом длинных неполярных алкильных цепей катиона ИЖ.

Тот факт, что C_{60} плохо растворим в $[Bmim]BF_4$, но смог быть успешно растворен в $[C_{10}mim]BF_4$, подчеркивает роль длинных алкильных цепей катиона. Поэтому растворенные молекулы C_{60} , вероятно, локализованы в неполярных нанодоменах сегрегированных алкильных цепей. Однако нельзя исключать и другие виды локализации молекул зонда при растворении. Разумно предполагать те же тенденции и для РСВМ. Действительно, наблюдается более медленная кинетика в $[C_{10}mim]BF_4$ по сравнению с $[Bmim]BF_4$. Похожие тенденции наблюдались и для нитроксильных радикалов, растворенных в серии ИЖ, где самое высокое время поперечной релаксации (T_2) было обнаружено в $[C_{10}mim]BF_4$, по-видимому, из-за более удаленной локализации радикала относительно заряженных фрагментов [165]. Для анализа возможности существования нескольких типов сольватации фуллереновых зондов и локальных неоднородностей ниже представлен анализ двумерных данных ВР ЭПР при различных температурах для РСВМ.

Как показано в предыдущем разделе, анализ зависимости формы спектра от времени после лазерного импульса τ_{DAF} в ИЖ позволяет выделить два вклада, тогда как в обычных органических растворителях такого не наблюдается. Два вклада в ИЖ были отнесены к двум локальным микроокружениям зонда $ZnTPP$, определяющим подвижность молекулы. Одна из сред относится к локализации в мицелло-подобных полостях, образованных алкильными цепями. Далее будет выполнен аналогичный анализ в случае зондов-фуллеренов и проверена возможность разделения спектров ВР ЭПР на две составляющие в ИЖ.

Кинетика ВР ЭПР для C_{60} и РСВМ является биэкспоненциальной как в обычных органических растворителях, так и в двух исследованных ИЖ (Рисунок 27 и Таблица 2.). Причина биэкспоненциальности кинетики в органических растворителях, особенно в случае C_{60} , неясна. Интерпретация

одной экспоненты как релаксации поляризации, а другой как релаксации триплетного состояния - маловероятна, так как время жизни триплетных состояний фуллеренов при криогенных температурах достигает $\sim 0.4\text{--}50$ мс (для C_{60} и C_{70} при 9 К, соответственно [164]), т. е. заметно больше наблюдаемой кинетики. Кроме того, как будет описано ниже, спектр ВР ЭПР остается поляризованным и при больших временах задержки τ_{DAF} . Другое объяснение может следовать из особенностей электронной релаксации в трехуровневой системе [166]. Действительно, аналитические решения кинетических уравнений указывают на возможность биэкспоненциальной релаксации с характерными временами спада, отличающимися в 3 раза [166]. Однако данное соотношение не совпадает с наблюдаемым в эксперименте (Таблица 2). Более того, наиболее распространенные механизмы формирования поляризации, приводящие к симметричному сигналу типа эмиссия/абсорбция (E/A) или абсорбция/эмиссия (A/E), подразумевают, что только одна экспонента вносит вклад в релаксацию [166]. Еще одной возможностью объяснить биэкспоненциальное поведение является рассмотрение низко лежащих возбужденных состояний, приводящих к релаксационному механизму Орбаха-Аминова в дополнение к прямой релаксации. Однако для C_{60} такие состояния неизвестны. Таким образом, происхождение биэкспоненциальности кинетики ВР ЭПР, наблюдаемой для C_{60} и РСВМ, неочевидно. В качестве рабочей гипотезы предположено, что длинная экспонента может быть искусственно укорочена за счет СВЧ, поэтому все значения $\tau_{медл.}$ очень близки между собой (Таблица 2).

В то же время определенные тенденции могут быть получены путем анализа двумерных данных ВР ЭПР на относительно коротких временах τ_{DAF} при различных температурах. Как отмечалось выше, низкая растворимость C_{60} в ИЖ не позволяет проводить такие измерения, однако для РСВМ удалось получить спектры и кинетику ВР ЭПР в $[C_{10}mim]BF_4$ в широком диапазоне температур. Для сравнения были также получены и

проанализированы данные для РСВМ в о-терфениле, поскольку о-терфенил, являясь обычным органическим растворителем, сохраняет свое стеклообразное состояние до температур ~ 243 К.

Получена зависимость формы спектра для РСВМ в $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ при различных временах τ_{DAF} (Рисунок 28). Время роста кинетики ВР ЭПР при всех температурах было значительно короче характерного времени спада, поэтому для простоты обозначим $\tau_{DAF} = 0$ как время достижения абсолютного максимума каждой кинетической кривой. Низкотемпературный (90 К) спектр при $\tau_{DAF} = 0$ проявляет хорошо разрешенные параллельные (Z) и перпендикулярные (X, Y) компоненты тензора расщепления в нулевом поле. Однако на больших временах задержки $\tau_{DAF} = 0$ пики, соответствующие Z – ориентации, релаксируют быстрее, чем пики для X и Y - ориентаций (Рисунок 28, верхний ряд). Это также проявляется в более быстром спаде кинетик ВР ЭПР в положении Z-ориентаций (Рисунок 28, нижний ряд). Такое поведение можно отнести к анизотропной релаксации, вызванной модуляцией тензора расщепления в нулевом поле, которая должна быть более эффективной для Z - ориентаций по сравнению с X, Y - ориентациями.

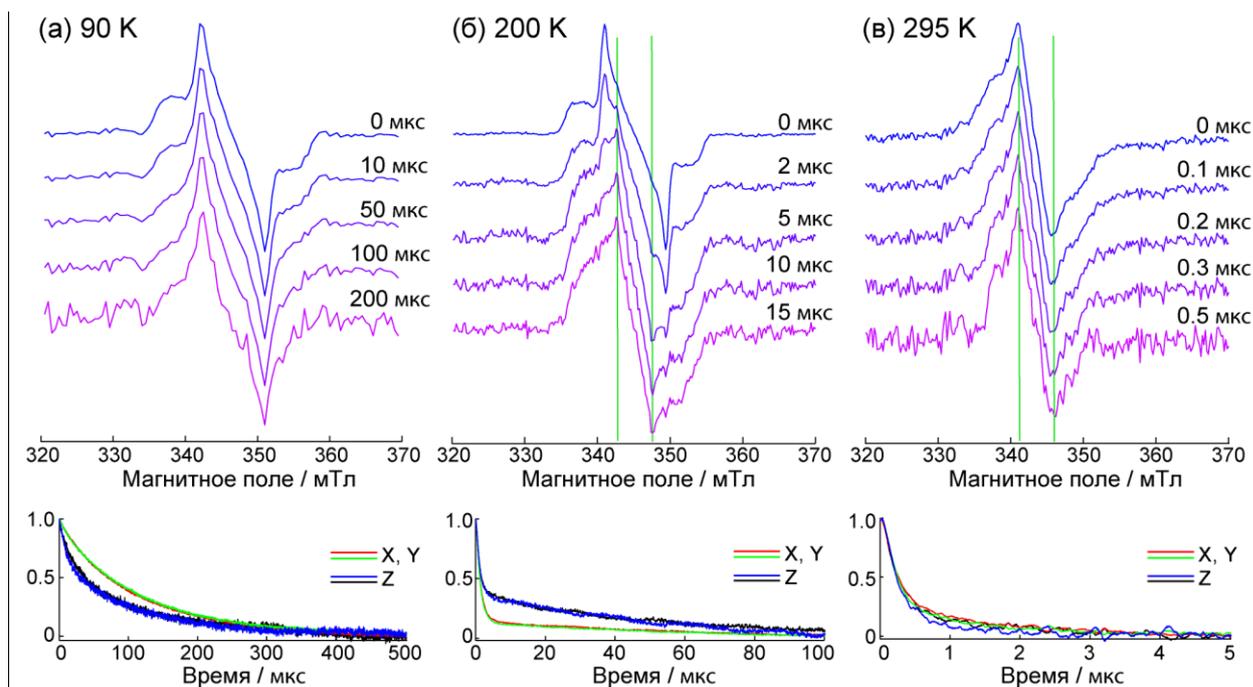


Рисунок 28. Спектры ВР ЭПР (верхний ряд) и кинетика ВР ЭПР (нижний ряд) РСВМ в $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$, измеренные при 90 К (а), 200 К (б) и 295 К (в). Время задержки τ_{DAF} для спектров ВР ЭПР показаны для каждого спектра; зеленые вертикальные линии приведены для удобства визуального отслеживания дополнительной спектральной компоненты. Кинетики ВР ЭПР приведены для X-, Y- и Z - положений как абсорбционной, так и эмиссионной компонент спектра (снизу).

По мере роста температуры, эта тенденция для кинетики ВР ЭПР постепенно меняется на противоположную, и при $T = 200$ К кинетика, измеренная в X, Y – позициях, спадает быстрее, чем в Z-положениях (Рисунок 28б, нижний ряд). Кроме того, при больших задержках τ_{DAF} появляется дополнительное расщепление в спектре (отмечено зелеными вертикальными линиями - Рисунок 28б, верхний ряд), в то время как остальная часть спектра принимает изотропно уширенный вид. При комнатной температуре (295 К) это расщепление доминирует в спектре даже при коротких значениях τ_{DAF} , а остальные спектральные особенности становятся сильно сглаженными (Рисунок 28в, верхний ряд). Соответствующие кинетики ВР ЭПР становятся практически одинаковыми в любом положении по спектру (Рисунок 28в, нижний ряд). В итоге, в

пределах температурного диапазона 90-295 К характерное время спада кинетики изменяется примерно на два порядка (Таблица 3).

Таблица 3. Параметры моделирования кинетических кривых для РСВМ в $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ (Рисунок 28). Экспериментальные данные были описаны уравнением (22). Точность каждого значения задана в указанных диапазонах.

| Температура / К | Позиция по спектру | k | $\tau_{\text{модл.}}/\text{мкс}$ | $\tau_{\text{быстр.}}/\text{мкс}$ |
|-----------------|--------------------|-----------|----------------------------------|-----------------------------------|
| 90 | X,Y | 0.80-0.90 | 125-140 | 30-40 |
| | Z | 0.50-0.60 | 120-180 | 10-30 |
| 200 | X,Y | 0.10-0.15 | 70-75 | 1.2-1.4 |
| | Z | 0.30-0.40 | 55-60 | 1.1-1.2 |
| 295 | X,Y* | 0.15-0.25 | 2-3 | 0.24-0.27 |
| | Z | 0.10-0.20 | 3-7 | 0.24-0.27 |

Как было показано выше методом стационарного ЭПР нитроксильных зондов, матрица ИЖ, включая $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$, становится достаточно размягченной около $T \approx 200$ К. При более высоких температурах зонд испытывает изотропное вращение с временами корреляции порядка несколько наносекунд, что аналогично наблюдаемому в вязких жидких растворителях. РСВМ значительно больше по размеру в сравнении с используемым нитроксильным радикалом, однако размягчение локального окружения РСВМ также должно приводить к некоторому повышению его подвижности. По-видимому, именно это и происходит при температуре 200 К (Рисунок 28). Во-первых, форма спектра ВР ЭПР при длительных задержках τ_{DAF} становится более изотропной по сравнению с $\tau_{DAF} = 0$, что следует ожидать, когда вращение (или псевдовращение) молекулы происходит во время записи кинетической кривой. Во-вторых, биэкспоненциальность кинетики ВР ЭПР при 200 К выражена достаточно сильно: характерные времена спада двух экспонент отличаются более, чем на порядок (Таблица 3). Изотропная составляющая ВР ЭПР спектра проявляется

на длинных временах, поэтому предполагается, что этот долгоживущий вклад относится к медленно вращающейся молекуле.

Интересно, что дополнительное расщепление в спектре проявляется на длинных задержках τ_{DAF} также в районе температуры 200 К. Это расщепление примерно в два раза меньше, чем между линиями абсорбции и эмиссии в X, Y-положениях при $\tau_{DAF} = 0$. При 295 К $[C_{10}mim]BF_4$ находится уже не в чистом стеклообразном состоянии, а скорее в аморфном расплавленном состоянии. В спектрах ВР ЭПР преобладает новое расщепление уже при $\tau_{DAF} = 0$, а весь спектр становится более изотропным при больших τ_{DAF} . Это наблюдение позволяет отнести дополнительное расщепление к расплавленной фазе ИЖ, которая уже присутствует при ~ 200 К и является основным состоянием при 295 К. Таким образом, наблюдение двухкомпонентного спектра ВР ЭПР при 200 К подтверждает наличие двух микроокружений, допускающих высокую и низкую подвижность в ИЖ.

Для подтверждения полученных результатов, были проведены эксперименты с РСВМ, растворенном в о-терфениле. Данный органический растворитель достаточно хорошо растворяет РСВМ и качественно стеклует при температурах ниже ~ 243 К [167]. При температурах выше 243 К о-терфенил переходит в состояние очень вязкой жидкости, которая кристаллизуется на временах порядка десятка минут даже при комнатных температурах.

Были проведены эксперименты при различных температурах: 80 К, 200 К, 295 К (Рисунок 29). При 80 К поведение РСВМ в о-терфениле и поведение $[C_{10}mim]BF_4$ аналогично (Рисунок 28 и Рисунок 29). Однако при 200 К не обнаружено дополнительного расщепления в спектре, и в целом временная эволюция спектра ВР ЭПР аналогична таковой при 80 К (Рисунок 29б). Некоторые тенденции к изотропизации формы спектра наблюдаются на больших задержках τ_{DAF} (Рисунок 29б, верхний ряд), но в гораздо меньшей степени по сравнению с РСВМ в $[C_{10}mim]BF_4$ при 200 К; при этом кинетики

в X, Y и Z-положениях достаточно близки друг к другу (Рисунок 29б, нижний ряд). Только при 295 К наблюдаемые тенденции для спектров и кинетики РСВМ в о-терфениле становятся подобными тем, которые обнаружены в $[C_{10}mim]BF_4$ при 200 К. Таким образом, кинетика в X, Y и Z - положениях демонстрирует ту же тенденцию в расплавленном о-терфениле при 295 К, что и в $[C_{10}mim]BF_4$ при 200 К, который частично находится в расплавленном состоянии (Таблица 4).

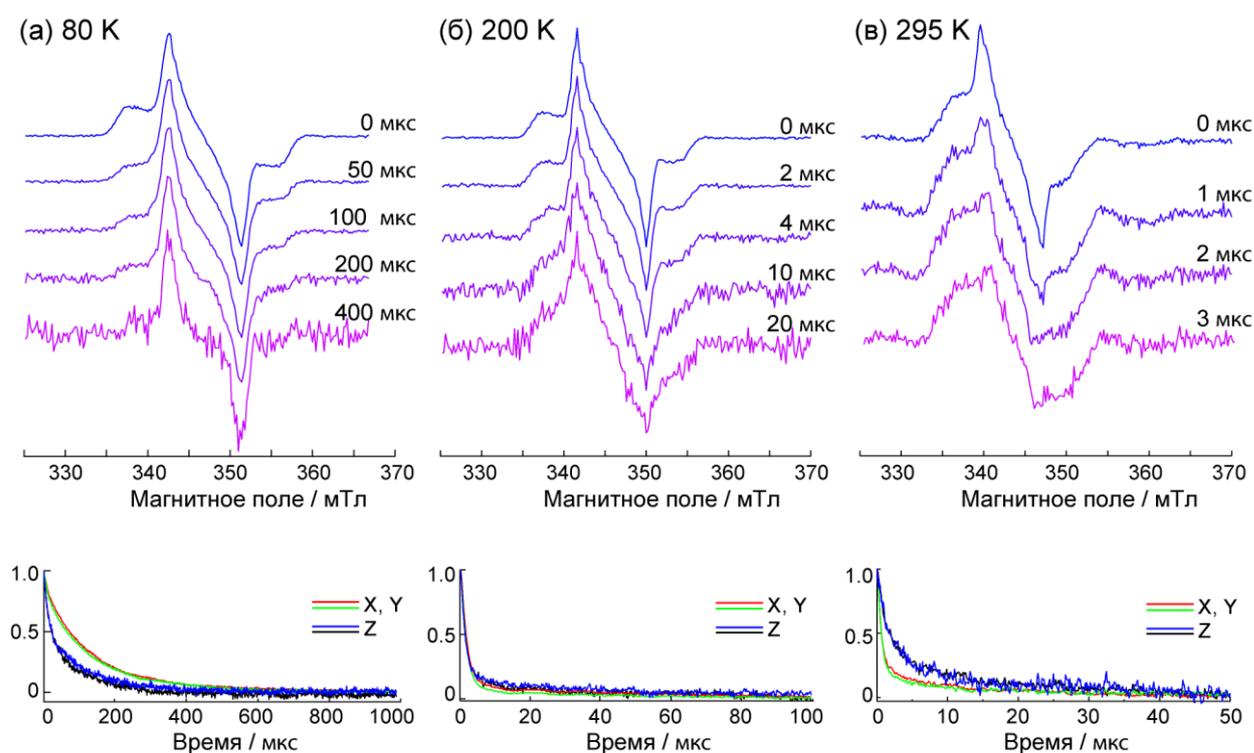


Рисунок 29. Спектры ВР ЭПР (верхний ряд) и кинетика ВР ЭПР (нижний ряд) РСВМ в о-терфениле, измеренные при 80 К (а), 200 К (б) и 295 К (в). Время задержки τ_{DAF} для спектров ВР ЭПР показаны для каждого спектра. Кинетика ВР ЭПР приведены для X-, Y- и Z - положений как абсорбционной, так и эмиссионной компонент спектра (снизу).

Таблица 4. Параметры моделирования кинетических кривых для РСВМ в о-терфениле (Рисунок 29). Экспериментальные данные были описаны уравнением (22). Точность каждого значения задана в указанных диапазонах.

| Температура / К | Позиция по спектру | k | $\tau_{медл.}/мкс$ | $\tau_{быстр.}/мкс$ |
|-----------------|--------------------|-----------|--------------------|---------------------|
| 90 | X,Y | 0.55-0.60 | 180-185 | 50-65 |
| | Z | 0.45-0.50 | 110-125 | 12-17 |
| 200 | X,Y | 0.05-0.08 | 55-80 | 1.8-1.9 |
| | Z | 0.10-0.12 | 50-90 | 1.6-1.7 |
| 295 | X,Y | 0.10-0.15 | 20-30 | 0.7-0.8 |
| | Z | 0.20-0.35 | 15-35 | 1.5-2.5 |

4.4.2 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в данном разделе исследований установлено, что трансформация спектра ВР ЭПР в изотропную форму на больших задержках τ_{DAF} является признаком повышенной подвижности (вращения или псевдовращения) РСВМ, возникающей в результате размягчения или плавления окружающей матрицы ИЖ. Таким образом, для РСВМ наблюдаются тенденции, которые уже были описаны выше для зонда ZnTPP. Эти два зонда, ZnTPP и РСВМ, имеют различные размеры и форму, но предоставляют непротиворечивую информацию о локальном микроокружении в ИЖ. Следовательно, можно полагать, что размеры мицелло-подобных полостей в $[C_{10}mim]BF_4$ должны быть не меньше, чем каждый из используемых зондов. Поскольку развернутая алкильная цепь C_{10} больше диаметра молекулы C_{60} , это предложение вполне правдоподобно. Таким образом, метод ВР ЭПР для производной фуллерена РСВМ обеспечивает аналогичный тип информации, что и для ZnTPP, и, имея разные размеры/формы, эти два зонда могут плодотворно дополнять друг друга в исследованиях неоднородностей в ИЖ.

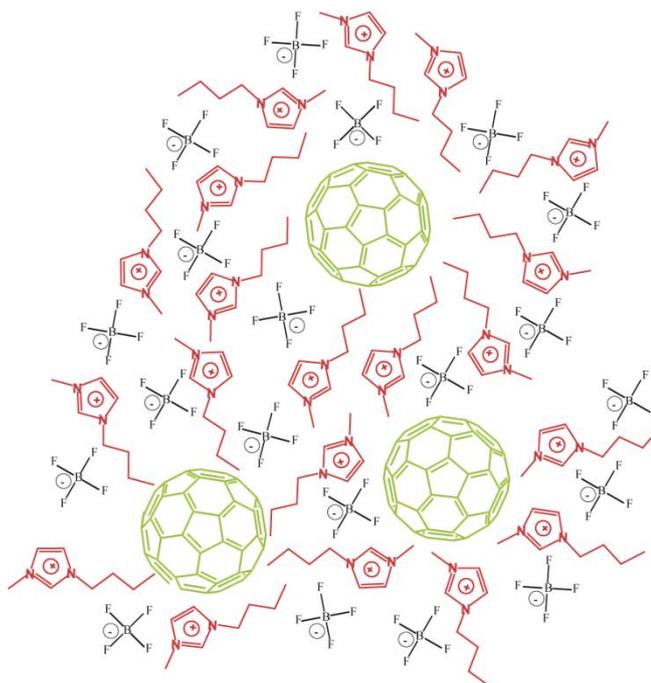


Рисунок 30. Схематическое изображение мицеллоподобной гетерогенной структуры ИЖ с растворенными фуллеренными зондами.

Глава 5. ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЕЙ В ИЖ

5.1. ВВЕДЕНИЕ

Методы стационарного ЭПР и ЭПР с временным разрешением дают важную информацию о неоднородностях в ИЖ путем наблюдения крупномасштабных движений (диффузионного вращения) соответствующих спиновых зондов. Однако, как показано выше, такие движения возникают при относительно высоких температурах, близких к температурам стеклования ИЖ, в то время как низкотемпературные области с меньшей подвижностью зонда остаются неисследованными. При низких температурах методика импульсного ЭПР успешно дополняет методы стационарного ЭПР.

5.2. ГЕТЕРОГЕННОСТИ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ И ОСОБЕННОСТИ ЛИБРАЦИЙ НИТРОКСИЛЬНЫХ ЗОНДОВ

Для изучения характера либрационного движения парамагнитного зонда в стеклообразной матрице, была измерена температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для всех исследованных ИЖ (Рисунок 31). Показано, что ниже 80 К либрации в ИЖ малоинтенсивны, а при 50 К отсутствуют вовсе. Все зависимости могут быть описаны линейной аппроксимацией в диапазоне температур 80-150 К. Как отмечалось в литературном обзоре, подобная линейная зависимость достаточно типична, как видно из предыдущих исследований стохастических либраций в органических стеклах и модельных биологических мембранах [134,138,139]. В температурном диапазоне 80 – 150 К абсолютное значение параметра либраций $L(T)$ в ИЖ выше по сравнению со стеклами органических растворителей. Были использованы глицерин, о-терфенил, сквалан и октаацетат сахарозы (ОАС) как наиболее подходящие органические растворители, потому что они образуют достаточно стабильное стекло в

широком температурном диапазоне. Так, либрации в глицерине и о-терфениле не наблюдаются вплоть до 150 К. Однако в менее жестком сквалане, чья структура напоминает длинную алкильную цепь ИЖ $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$, существенные либрации наблюдаются выше примерно 100 К, но абсолютное значение либрационного параметра $\langle \alpha^2 \rangle \tau_c$ меньше, чем в остальных ИЖ при тех же температурах.

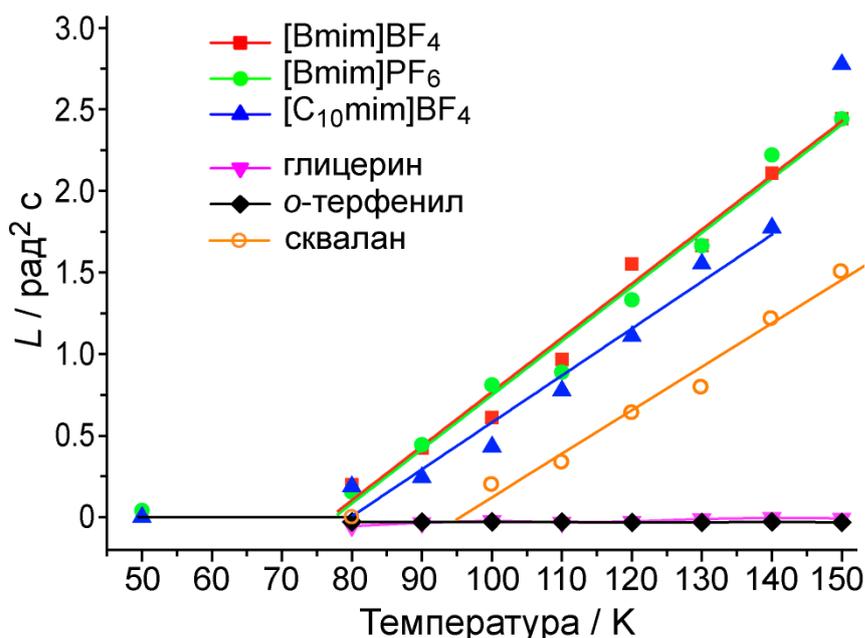


Рисунок 31. Температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для радикала в серии ИЖ и стандартных растворителях. Сплошные линии указывают линейный тренд зависимости.

Значительно более интенсивные стохастические либрации в замороженных ИЖ объясняются локализацией зондов в нанодоменах низкой плотности, скорее всего в неполярных областях, образованных алкильными цепями катиона ИЖ. Было выдвинуто предположение, что более интенсивные либрации в ИЖ вызваны не только локализацией радикала внутри алкильных цепей, но и с наличием неполярных неоднородностей, более рыхлых, чем структура сквалана, который является примером «чистой» углеводородной алкильной цепи. Таким образом, наиболее сильное проявление гетерогенностей в либрационном движении спинового зонда имеет место, когда характерные размеры полярной и неполярной частей ИЖ сравнимы. Для ИЖ $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ и $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ это условие практически

выполняется, а с увеличением длины алкильной цепи катиона характер структуры замороженной ИЖ все более приближается к однородному, как в органических растворителях. В неоднородных мицеллоподобных структурах движение радикала гораздо менее ограничено по сравнению с локализацией радикала в объеме однородного растворителя. Дополнительным подтверждением данного предположения является хорошее соответствие абсолютных значений $L(T)$, полученных в ИЖ и в биологических мембранах ненасыщенных липидов [134].

5.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ АНОМАЛИЯ ПЛОТНОСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

При дальнейшем анализе температурной зависимости либраций спиновых зондов в ИЖ был зафиксирован новый и крайне необычный эффект, связанный со структурной перестройкой ИЖ (Рисунок 32). Для каждой ИЖ полученная кривая $L(T)$ может быть условно разбита на три области, обозначенные как {а}, {б} и {в}. Рост зависимости $L(T)$ в районе 80 К (область {а}) указывает на начало стохастических либрационных движений в ИЖ при температурах, существенно меньших, чем в стеклообразных органических растворителях. Дальнейшее увеличение амплитуды стохастических либраций $L(T)$ в ИЖ наблюдается вплоть до температур ~140 К. Далее наблюдается аномальное подавление либраций в области ~140-200 К (область {б}), что никогда не наблюдалось для органических растворителей или биологических мембран. При дальнейшем повышении температуры ($T > 200$ К) выше точки стеклования ИЖ, амплитуда либраций вновь растет (область {в}), что говорит о начале диффузионного вращения радикала в размягченной ИЖ. Линейный рост $L(T)$ в области {а} описан в предыдущем разделе.

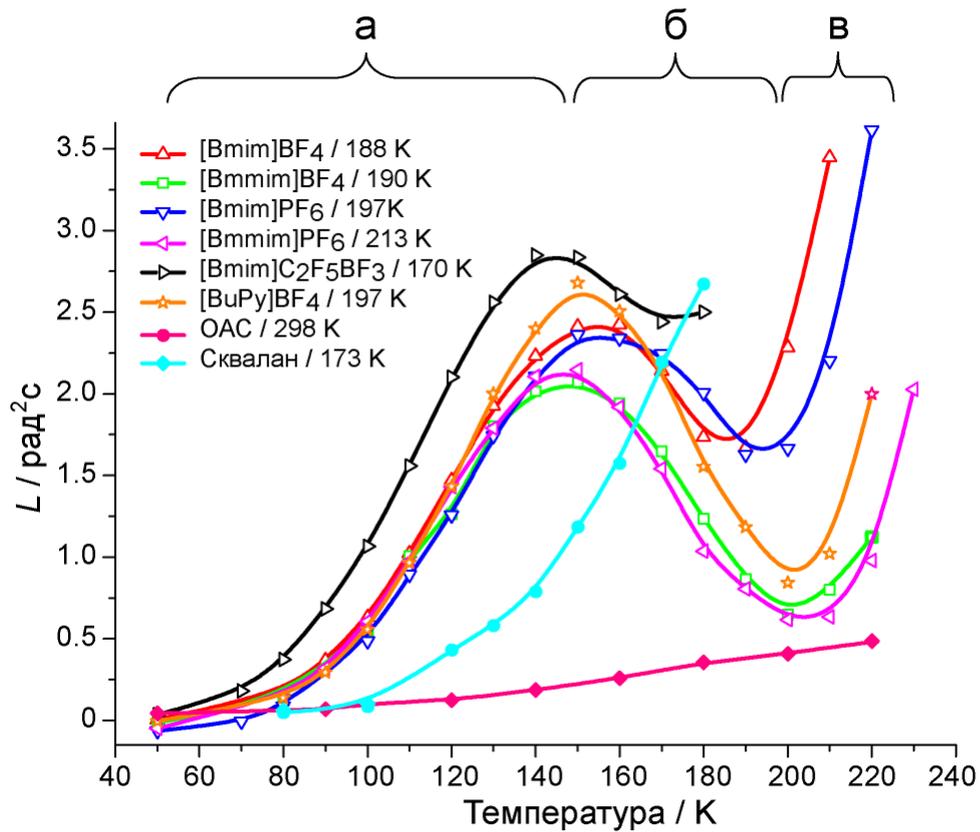


Рисунок 32. Температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для нитроксильного радикала в серии ИЖ и стандартных растворителей. Температура стеклования T_g для каждого растворителя указана в легенде. Области {а}, {б} и {в} обозначают режимы движения радикала, описанные в тексте.

Нелинейная область {б} представляет наибольший интерес. Падение $L(T)$ означает, что жесткость локальной среды спинового зонда постепенно увеличивается с температурой в области $\sim 150-200$ К. Предполагается, что данная аномалия может возникнуть только из-за специфических структурных перестроек ИЖ, окружающей радикал. Была обнаружена четкая корреляция между положением локального минимума кривой $L(T)$ (граница областей {б} и {в}) и значением температуры стеклования для каждой ИЖ. Аномалия систематически воспроизводится при температурах на $\sim 40-60$ К ниже точки стеклования и не зависит от направления и темпа изменения температуры в ходе эксперимента. Насколько известно автору, подобное локальное сжатие стеклообразной среды с повышением температуры никогда ранее не наблюдалось ни в одном из известных растворителей. Важно отметить, что

положение аномальной области {б} по температуре хорошо коррелирует с данными, полученными методом стационарного ЭПР, в частности с температурной зависимостью доли мобильной фракции спиновых зондов ($M(T)$), описанной выше (глава 3).

Крайне полезно сравнение на одной температурной шкале кривой $L(T)$, полученной методом импульсного ЭПР, и кривой $M(T)$, полученной методом стационарного ЭПР (Рисунок 33). Можно заметить, что начало подъема кривой $M(T)$ происходит в районе 160 К, что совпадает с локальным минимумом кривой $L(T)$, в то время как полный переход в жидкую фазу происходит при температуре около 270 К. В стационарном ЭПР детектируется относительная доля микроокружения, где зонд испытывает медленное диффузионное вращение ($M(T)$). В то же время, эта доля становится невидимой для импульсного ЭПР, потому что электронное спиновое эхо не может быть обнаружено для вращающегося нитроксильного радикала. В то же время, стохастические молекулярные либрации, обнаруженные импульсным ЭПР, проявляются в другой фракции спиновых меток ($1 - M(T)$), которая выглядит "неподвижной" для стационарного ЭПР.

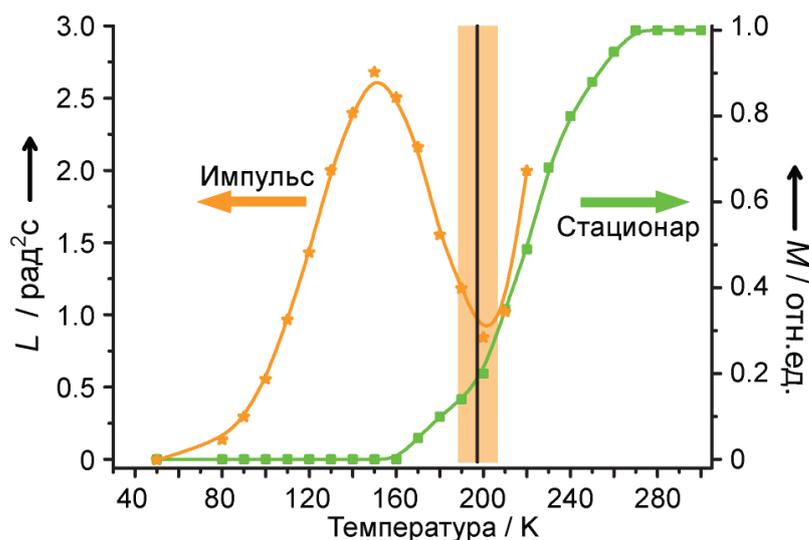


Рисунок 33. Левая шкала - температурная зависимость параметра либраций $L(T)$, правая шкала – температурная зависимость доли мобильной фракции для радикала в $[\text{BuPy}]\text{PF}_6$. Вертикальная линия указывает температуру стеклования T_g , измеренную автором. Оранжевый прямоугольник иллюстрирует разброс значений T_g , известный из литературы.

Таким образом, можно предположить следующую картину локальной перестройки ИЖ в области наблюдаемой аномалии (Рисунок 34). Весь ансамбль радикалов, первоначально локализованных в твердой стеклообразной матрице ИЖ, делится на два подансамбля. Один из них состоит из радикалов, оказавшихся в области пониженной плотности матрицы ИЖ; в результате эти радикалы начинают испытывать диффузионное вращение, детектируемое стационарным ЭПР (кривая $M(T)$). Однако другой ансамбль радикалов, детектируемый импульсным ЭПР (кривая $L(T)$), оказывается локализованным в областях повышенной плотности матрицы. Таким образом, средняя плотность растворителя остается постоянной, однако благодаря специфической селективности выбранных ЭПР методик, удастся обнаружить локальные неоднородности плотности, эволюционирующие с температурой вплоть до фазового перехода в точке стеклования. Выяснение основных факторов, которыми определяется температура начала структурного перехода (температура точки локального максимума $L(T)$) и влияние на нее структуры ИЖ (Рисунок 32), остается задачей будущих исследований.

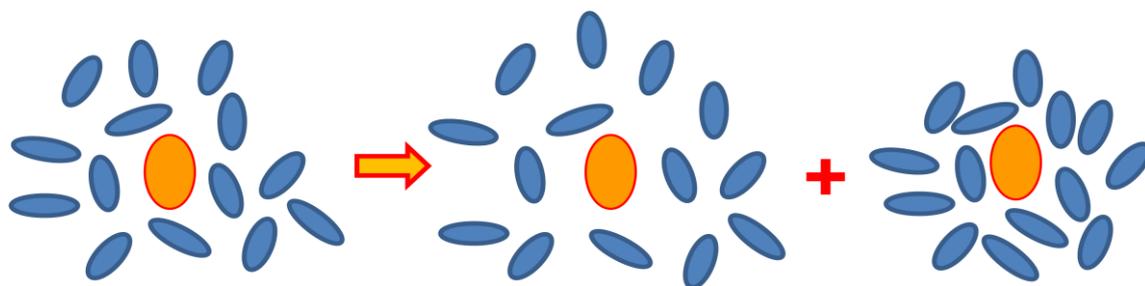


Рисунок 34. Схематическое изображение структурной перестройки ИЖ в области аномалии. Оранжевый овал изображает область локализации спинового зонда. Синие овалы изображают молекулы матрицы растворителя.

Автором была проверена гипотеза о влиянии структуры радикала на наблюдаемый характер либрационных движений [168]. Показано, что температурная зависимость параметра $\langle \alpha^2 \rangle \tau_c$ не изменятся для различных замещающих фрагментов вокруг NO группы радикала, а также

для другого типа радикала – тритильного, кардинального отличающегося составом и свойствами от нитроксильных радикалов (Рисунок 35).

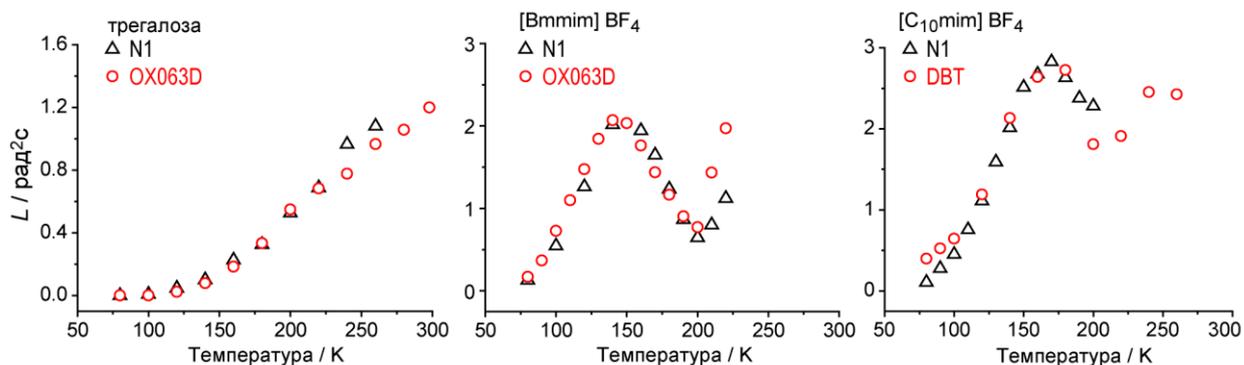


Рисунок 35. Температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для тритильных радикалов и нитроксильных радикалов в трегалозе и в ИЖ.

Таким образом показано, что наблюдаемая аномалия не зависит от структуры спиновой метки и поэтому наблюдаемый эффект является истинным свойством ионной жидкости.

5.4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном разделе диссертации описан и проверен новый экспериментальный подход для исследования локальной жесткости и неоднородности ИЖ на нанометровом масштабе. Показано, что стохастические молекулярные либрации растворенного нитроксильного радикала, используемого в качестве зонда, свидетельствуют о гораздо меньшей жесткости в неполярных областях ИЖ по сравнению с традиционными органическими растворителями. В диапазоне температур $T=80-150$ К параметр либраций $L(T)$ примерно на два порядка больше для ИЖ по сравнению с обычными органическими растворителями, такими как глицерин и о-терфенил, что наиболее правдоподобно объясняется локализацией зондов в областях низкой плотности сегрегированных неполярных алкильных цепей катионов ИЖ.

Установлено, что наклон кривой $L(T)$ в ИЖ качественно и количественно близок к результатам предыдущих исследований в биологических мембранах [134,169]. Мембраны, безусловно, гетерогенные системы, где либрационная

подвижность зондов может быть более или менее ограничена в зависимости от локализации зонда. Подобная микроскопическая жесткость предполагает, что, возможно, в некоторых случаях стеклообразные ИЖ могут использоваться для моделирования биологически значимых сред.

Впервые была обнаружена аномалия плотности для стеклообразных ИЖ. В диапазоне $T \approx 150-200$ К подвижность молекул зонда прогрессивно уменьшается с ростом температуры, что противоречит всем известным тенденциям и общим ожиданиям. Такое поведение было описано наноразмерными структурными перестройками. При температурах выше точки стеклования аномальное состояние исчезает, подавляясь типичным размягчением и постепенным переходом стекла в жидкое состояние.

Таким образом, методы стационарного и импульсного ЭПР плодотворно дополняют друг друга при изучении локальных сред и неоднородностей в ИЖ и вместе представляют собой универсальный экспериментальный подход.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом стационарного ЭПР с использованием нитроксильных спиновых зондов исследована температурная динамика гетерогенностей в ионных жидкостях (ИЖ) $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$, $[\text{Bmmim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmmim}]\text{PF}_6$, $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmim}]\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3$ и $[\text{BuPy}]\text{BF}_4$ в диапазоне $T=80\div 300$ К. Продемонстрировано сосуществование двух микроокружений, обуславливающих различную подвижность спинового зонда при $T\sim 160\text{-}260$ К. Показаны существенные различия значений микро- и макроскопической вязкости в ИЖ в широком диапазоне температур.
2. Развита подходы ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) с использованием фотовозбужденных триплетных молекул к исследованию гетерогенной структуры ионных жидкостей. На примере $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$ и $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$ показано, что зондовые молекулы тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP), C_{60} и производной фуллерена РСВМ позволяют детектировать гетерогенности в стеклах ИЖ и изучать их температурную динамику путем комплексного анализа спектров и кинетики ВР ЭПР. При низких температурах показана большая чувствительность ВР ЭПР к гетерогенностям в ИЖ по сравнению со стационарным ЭПР.
3. Исследовано влияние С2-метилирования катиона имидазолия ИЖ на формирование гетерогенностей и их проявления в ВР ЭПР. Продемонстрирована чувствительность параметров расщепления в нулевом поле (D, E) фотовозбужденного триплетного состояния ZnTPP к взаимодействиям между ИЖ и зондовой молекулой.
4. Методом импульсного ЭПР исследована молекулярная подвижность в серии ИЖ $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmim}]\text{PF}_6$, $[\text{Bmmim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmmim}]\text{PF}_6$, $[\text{C}_{10}\text{mim}]\text{BF}_4$, $[\text{Bmim}]\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3$ и $[\text{BuPy}]\text{BF}_4$ в стеклообразном состоянии. Путем анализа стохастических молекулярных либраций спинового зонда

(нитроксильного или триарилметильного радикала) в зависимости от температуры установлено, что стекла ИЖ включают наноразмерные гетерогенности низкой жесткости и плотности. Показано, что молекулярная подвижность в данных гетерогенностях существенно выше, чем в органических стеклах.

5. Впервые обнаружены структурные аномалии в серии ИЖ вблизи температур стеклования (T_g). В температурном диапазоне между $\sim T_g - 60$ К и T_g наблюдается подавление молекулярной подвижности с ростом температуры. Такое поведение является аномальным, не наблюдается для обычных органических стекол и связано с наноразмерными структурными перестройками в двух подансамблях ИЖ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids // *Chem. Rev.* -2015. -Vol. 115. -P. 6357.
2. Castner E.W. et al. Ionic Liquids: Structure and Photochemical Reactions // *Annu. Rev. Phys. Chem.* -2011. -Vol. 62. -P. 85.
3. Wasserscheid P., Keim W. Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis // *Angew. Chem.* -2000. -Vol. 39. -P. 3772.
4. Gutowski K.E. et al. Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids: Aqueous Biphasic Systems of Water-Miscible Ionic Liquids and Water-Structuring Salts for Recycle, Metathesis, and Separations // *J. Am. Chem. Soc.* -2003. -Vol. 125. -P. 6632.
5. Mele A., Tran C.D., De Paoli Lacerda S.H. The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C \square H \cdot · · O and C \square H \cdot · · F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate // *Angew. Chem.* -2003. -Vol. 115. -P. 4500.
6. Kashin A.S. et al. Direct observation of self-organized water-containing structures in the liquid phase and their influence on 5-(hydroxymethyl)furfural formation in ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2016. -Vol. 55. -P. 2161.
7. Wang Y., Voth G.A. Unique Spatial Heterogeneity in Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* -2005. -Vol. 127. -P. 12192.
8. Russina O. et al. Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room Temperature Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. Lett.* -2012. -Vol. 3. -P. 27.
9. Russina O., Triolo A. New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids // *Faraday Discuss.* -2012. -Vol. 154. -P. 97.
10. Santos C.S. et al. Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide: X ray scattering

- and simulations // *J. Chem. Phys.* -2011. -Vol. 134.
11. Triolo A. et al. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids † // *J. Phys. Chem. B.* -2007. -Vol. 111. -P. 4641.
 12. Triolo A. et al. Thermodynamics, Structure, and Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -Vol. 110. -P. 21357.
 13. Hayes R. et al. Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2011. -Vol. 13. -P. 3237.
 14. Seitkalieva M.M. et al. Nanoscale organization of ionic liquids and their interaction with peptides probed by ¹³C NMR spectroscopy // *Tetrahedron. Elsevier Ltd*, -2014. -Vol. 70. -P. 6075.
 15. Khudozhitkov A.E. et al. Characterization of Doubly Ionic Hydrogen Bonds in Protic Ionic Liquids by NMR Deuteron Quadrupole Coupling Constants: Differences to H-bonds in Amides, Peptides, and Proteins // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2017. -Vol. 56. -P. 14310.
 16. Sani M.-A. et al. Probing Ionic Liquid Electrolyte Structure via the Glassy State by Dynamic Nuclear Polarization NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. Lett.* -2018. -Vol. 9. -P. 1007.
 17. Forse A.C. et al. NMR Study of Ion Dynamics and Charge Storage in Ionic Liquid Supercapacitors // *J. Am. Chem. Soc.* -2015. -Vol. 137. -P. 7231.
 18. Stassen H.K. et al. Imidazolium salt ion Pairs in solution // *Chem. - A Eur. J.* -2015. -Vol. 21. -P. 8324.
 19. Cha S. et al. Structures of ionic liquid-water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2014. -Vol. 16. -P. 9591.
 20. Khudozhitkov A.E. et al. Dynamical heterogeneities in ionic liquids as revealed from deuteron NMR // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry*, -2018. -Vol. 54. -P. 3098.
 21. Heimer N.E. et al. Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids // *J. Mol. Liq.* -2006. -Vol. 124. -P. 84.

22. Ong S.P. et al. Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations // *Chem. Mater.* -2014. -Vol. 23. -P. 1.
23. Watanabe H. et al. Hydrogen bond in imidazolium based protic and aprotic ionic liquids // *J. Mol. Liq.* Elsevier B.V., -2016. -Vol. 217. -P. 35.
24. Paschoal V.H., Faria L.F.O., Ribeiro M.C.C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids // *Chem. Rev.* -2017. -Vol. 117. -P. 7053.
25. Weingärtner H. Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2008. -Vol. 47. -P. 654.
26. Bordignon E. EPR Spectroscopy of Nitroxide Spin Probes // *eMagRes.* Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, -2017. -Vol. 6. -P. 235.
27. Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis // *Chem. Rev.* -1999. -Vol. 99. -P. 2071.
28. Hallett J.P., Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2 // *Chem. Rev.* -2011. -Vol. 111. -P. 3508.
29. Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A.Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis // *Chem. Rev.* -2002. -Vol. 102. -P. 3667.
30. Reichardt C. Solvents and solvent effects: An introduction // *Org. Process Res. Dev.* -2007. -Vol. 11. -P. 105.
31. Zhang S. et al. Nanoconfined Ionic Liquids // *Chem. Rev.* -2017. -Vol. 117. -P. 6755.
32. Murray S.M. et al. The fluid-mosaic model, homeoviscous adaptation, and ionic liquids: Dramatic lowering of the melting point by side-chain unsaturation // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2010. -Vol. 49. -P. 2755.
33. Greaves T.L., Drummond C.J. Protic ionic liquids: Properties and applications // *Chem. Rev.* -2008. -Vol. 108. -P. 206.
34. Angell C.A., Byrne N., Belieres J.P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications // *Acc. Chem. Res.* -2007. -Vol. 40. -P. 1228.

35. Greaves T.L. et al. Nanostructured protic ionic liquids retain nanoscale features in aqueous solution while precursor Brønsted acids and bases exhibit different behavior // *J. Phys. Chem. B.* -2011. -Vol. 115. -P. 2055.
36. Hayes R. et al. How water dissolves in protic ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2012. -Vol. 51. -P. 7468.
37. Greaves T.L. et al. Nanostructure changes in protic ionic liquids (PILs) through adding solutes and mixing PILs // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2011. -Vol. 13. -P. 13501.
38. Greaves T.L., Drummond C.J. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.* -2013. -Vol. 42. -P. 1096.
39. Giernoth R. Task-Specific Ionic Liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2010. -Vol. 49. -P. 2834.
40. Chen Z. et al. Long-range ordered lyotropic liquid crystals in intermediate-range ordered protic ionic liquid used as templates for hierarchically porous silica // *J. Mater. Chem.* -2012. -Vol. 22. -P. 10069.
41. Watanabe M. et al. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices // *Chem. Rev.* -2017. -Vol. 117. -P. 7190.
42. Atkin R., Warr G.G. The smallest amphiphiles: Nanostructure in protic room-temperature ionic liquids with short alkyl groups // *J. Phys. Chem. B.* -2008. -Vol. 112. -P. 4164.
43. Triolo A. et al. Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids // *Chem. Phys. Lett.* -2008. -Vol. 457. -P. 362.
44. Greaves T.L. et al. Diversity observed in the nanostructure of protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* -2010. -Vol. 114. -P. 10022.
45. Hardacre C. et al. Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ([C_n mim] [PF₆], n=4, 6, and 8) // *J. Chem. Phys.* -2010. -Vol. 133.
46. Annapureddy H.V.R. et al. What is the origin of the prepeak in the x-ray

- scattering of imidazolium-based room-temperature ionic liquids? // *J. Phys. Chem. B.* -2010. -Vol. 114. -P. 16838.
47. Canongia Lopes J.N.A., Pádua A.A.H. Nanostructural organization in ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -Vol. 110. -P. 3330.
 48. Ji Y. et al. Effect of the Chain Length on the Structure of Ionic Liquids: from Spatial Heterogeneity to Ionic Liquid Crystals // *J. Phys. Chem. B.* -2013. -Vol. 117. -P. 1104.
 49. Puttick S. et al. NMR as a probe of nanostructured domains in ionic liquids: Does domain segregation explain increased performance of free radical polymerisation? // *Chem. Sci.* -2011. -Vol. 2. -P. 1810.
 50. Russina O. et al. Mesoscopic structural organization in triphilic room temperature ionic liquids // *Faraday Discuss.* -2013. -Vol. 167. -P. 499.
 51. Strehmel B., Strehmel V., Younes M. Fluorescence probes for investigation of epoxy systems and monitoring of crosslinking processes // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* -1999. -Vol. 37. -P. 1367.
 52. Mladenova B.Y., Kattnig D.R., Grampp G. Room-temperature ionic liquids discerned via nitroxyl spin probe dynamics // *J. Phys. Chem. B.* -2011. -Vol. 115. -P. 8183.
 53. Strehmel V. et al. Mobility of spin probes in ionic liquids // *J. Phys. Org. Chem.* -2006. -Vol. 19. -P. 318.
 54. Van Doorslaer S. Understanding heme proteins with hyperfine spectroscopy // *J. Magn. Reson. Elsevier Inc.*, -2017. -Vol. 280. -P. 79.
 55. Meyer V. et al. Room-Temperature Distance Measurements of Immobilized Spin-Labeled Protein by DEER/PELDOR // *Biophys. J.* -2015. -Vol. 108. -P. 1213.
 56. Maly T. et al. New pulsed EPR methods and their application to characterize mitochondrial complex I // *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg. Elsevier B.V.*, -2009. -Vol. 1787. -P. 584.
 57. Georgieva E.R. et al. Effect of freezing conditions on distances and their distributions derived from Double Electron Electron Resonance (DEER): A

- study of doubly-spin-labeled T4 lysozyme // *J. Magn. Reson.* Elsevier Inc., -2012. -Vol. 216. -P. 69.
58. Andersen H.C. Molecular dynamics studies of heterogeneous dynamics and dynamic crossover in supercooled atomic liquids // *Proc. Natl. Acad. Sci.* -2005. -Vol. 102. -P. 6686.
59. Biroli G., Garrahan J.P. Perspective: The glass transition // *J. Chem. Phys.* -2013. -Vol. 138. -P. 12A301.
60. Grzybowska K. et al. Ionic liquids and their bases: Striking differences in the dynamic heterogeneity near the glass transition // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, -2015. -Vol. 5. -P. 1.
61. Fletcher S.I. et al. Physical properties of selected ionic liquids for use as electrolytes and other industrial applications // *J. Chem. Eng. Data.* -2010. -Vol. 55. -P. 778.
62. Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Viscosity and density relationships in ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data.* -2007. -Vol. 52. -P. 2425.
63. Sangoro J.R. et al. Diffusion in ionic liquids: the interplay between molecular structure and dynamics // *Soft Matter.* -2011. -Vol. 7. -P. 1678.
64. Sangoro J.R., Kremer F. Charge transport and glassy dynamics in ionic liquids // *Acc. Chem. Res.* -2012. -Vol. 45. -P. 525.
65. Iacob C. et al. Charge transport and glassy dynamics in imidazole-based liquids // *J. Chem. Phys.* -2008. -Vol. 129. -P. 234511.
66. Ramos J.J.M. et al. Glass Transition Relaxation and Fragility in Two Room Temperature Ionic Liquids // *J. Therm. Anal. Calorim.* -2003. -Vol. 71. -P. 659.
67. Sangoro J.R. et al. Universal scaling of charge transport in glass-forming ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2009. -Vol. 11. -P. 913.
68. Yamamuro O. et al. Heat capacity and glass transition of an ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // *Chem. Phys. Lett.* -2006. -Vol. 423. -

- P. 371.
69. Russina O. et al. Emerging Evidences of Mesoscopic-Scale Complexity in Neat Ionic Liquids and Their Mixtures // *J. Phys. Chem. Lett.* -2017. -Vol. 8. -P. 1197.
 70. Ngai K.L., Yamamuro O. Thermodynamic fragility and kinetic fragility in supercooling liquids: A missing link in molecular liquids // *J. Chem. Phys.* -1999. -Vol. 111. -P. 10403.
 71. Ediger M.D. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. // *Annu. Rev. Phys. Chem.* -2000. -Vol. 51. -P. 99.
 72. Adam G., Gibbs J.H. On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids // *J. Chem. Phys.* -1965. -Vol. 43. -P. 139.
 73. Stoesser R. et al. Microviscosity and micropolarity effects of imidazolium based ionic liquids investigated by spin probes their diffusion and spin exchange // *Z. Phys. Chem.* -2006. -Vol. 220. -P. 1309.
 74. Endo T. et al. Effects of Methylation at Position 2 of Cation Ring on Rotational Dynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Investigated by NMR Spectroscopy: [C 4 mim]Br vs [C 4 C 1 mim]Br // *J. Phys. Chem. A.* -2011. -Vol. 115. -P. 2999.
 75. Bonhôte P. et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts [†] // *Inorg. Chem.* -1996. -Vol. 35. -P. 1168.
 76. McLean A.J. et al. Bimolecular rate constants for diffusion in ionic liquids // *Chem. Commun.* -2002. -Vol. 8. -P. 1880.
 77. Okoturo O.O., VanderNoot T.J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids // *J. Electroanal. Chem.* -2004. -Vol. 568. -P. 167.
 78. Izgorodina E.I., Maganti R., Armel V. Understanding the Effect of the C2 Proton in Promoting Low Viscosities and High Conductivities in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Part I. Weakly Coordinating Anions - The Journal of Physical Chemistry B (ACS Publications) // *J.* -2011. -P.

- 14688.
79. Zhang Y., Maginn E.J. The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: Insights from molecular dynamics simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2012. -Vol. 14. -P. 12157.
 80. Hooper J.B. et al. Molecular dynamics simulation studies of the influence of imidazolium structure on the properties of imidazoliumazide ionic liquids // *J. Chem. Phys.* -2012. -Vol. 136. -P. 1.
 81. Prabhu S.R., Dutt G.B. Rotational diffusion of nondipolar and charged solutes in alkyl-substituted imidazolium triflimides: Effect of C2 methylation on solute rotation // *J. Phys. Chem. B.* -2014. -Vol. 118. -P. 9420.
 82. Van Der Est A. Continuous-wave EPR // *eMagRes.* -2016. -Vol. 5. -P. 1411.
 83. Forbes M.D.E. et al. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy // *Advances in Physical Organic Chemistry*. 1st ed. Elsevier Ltd., -2013. -Vol. 47. -P. 1.
 84. Schneider D.J., Freed J.H. Calculating Slow Motional Magnetic Resonance Spectra // *Biological Magnetic Resonance*. 1st ed. Springer US, -1989. -Vol. 28. -P. 1.
 85. Gränz M. et al. Dynamics of Nucleic Acids at Room Temperature Revealed by Pulsed EPR Spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2018. -P. 10540.
 86. Bordignon E., Bleicken S. New limits of sensitivity of site-directed spin labeling electron paramagnetic resonance for membrane proteins // *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* Elsevier, -2018. -Vol. 1860. -P. 841.
 87. McHaourab H.S., Steed P.R., Kazmier K. Toward the fourth dimension of membrane protein structure: Insight into dynamics from spin-labeling EPR spectroscopy // *Structure*. Elsevier Ltd, -2011. -Vol. 19. -P. 1549.
 88. Zou P., Bortolus M., Mchaourab H.S. Conformational Cycle of the ABC Transporter MsbA in Liposomes: Detailed Analysis Using Double Electron-Electron Resonance Spectroscopy // *J. Mol. Biol.* Elsevier Ltd, -2009. -Vol. 393. -P. 586.

89. Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* -2006. -Vol. 178. -P. 42.
90. Earle K.A., Budil D.E. Calculating Slow-Motion ESR Spectra of Spin-Labeled Polymers // *Advanced ESR Methods in Polymer Research.* Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., -2006. -P. 53.
91. Akdogan Y. et al. The solvation of nitroxide radicals in ionic liquids studied by high-field EPR spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2010. -Vol. 12. -P. 7874.
92. Stoesser R. et al. ESR spin probes in ionic liquids // *ChemPhysChem.* -2006. -Vol. 7. -P. 1106.
93. Strehmel V. Radicals in Ionic Liquids // *ChemPhysChem.* -2012. -Vol. 13. -P. 1649.
94. Kattinig D.R. et al. Spin probing of supramolecular structures in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate/water mixtures // *Mol. Phys.* -2013. -Vol. 111. -P. 2723.
95. Kattinig D.R., Hinderberger D. Temperature-dependent formation and transformation of mesostructures in water-ionic liquid mixtures // *Chem. - An Asian J.* -2012. -Vol. 7. -P. 1000.
96. Mladenova B.Y. et al. Rotational and translational diffusion of spin probes in room-temperature ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* -2012. -Vol. 116. -P. 12295.
97. Chumakova N.A. et al. Rotational and Translational Mobility of Nitroxide Spin Probes in Ionic Liquids and Molecular Solvents // *Appl. Magn. Reson.* -2010. -Vol. 39. -P. 409.
98. Kattinig D.R. et al. High-field EPR spectroscopic characterization of spin probes in aqueous ionic liquid mixtures // *Z. Phys. Chem.* -2012. -Vol. 226. -P. 1363.
99. Strehmel V. et al. Temperature Dependence of Interactions Between Stable Piperidine-1-yloxyl Derivatives and a Semicrystalline Ionic Liquid //

- ChemPhysChem. -2010. -Vol. 11. -P. 2182.
100. Strehmel V. et al. Temperature dependence of interactions between stable piperidine-1-yloxy derivatives and an ionic liquid // ChemPhysChem. -2008. -Vol. 9. -P. 1294.
 101. Weber S. Transient EPR // eMagRes. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, -2017. -Vol. 6. -P. 255.
 102. Barskaya I.Y. et al. Photoswitching of a thermally unswitchable molecular magnet Cu(hfac) 2Li-Pr evidenced by steady-state and time-resolved electron paramagnetic resonance // J. Am. Chem. Soc. -2014. -Vol. 136. -P. 10132.
 103. Fedin M. V. et al. W-band time-resolved electron paramagnetic resonance study of light-induced spin dynamics in copper-nitroxide-based switchable molecular magnets // J. Am. Chem. Soc. -2012. -Vol. 134. -P. 16319.
 104. Caregnato P. et al. Electrostatic Control of Spin Exchange Between Mobile Spin-Correlated Radical Pairs Created in Micellar Solutions // Langmuir. - 2011. -Vol. 27. -P. 5304.
 105. Krumkacheva O.A. et al. Supramolecular Photochemistry in β -Cyclodextrin Hosts: A TREPR, NMR, and CIDNP Investigation // Langmuir. -2010. -Vol. 26. -P. 8971.
 106. White R.C. et al. Photoredox chemistry of AOT: Electron transfer and hydrogen abstraction in microemulsions involving the surfactant // Langmuir. -2007. -Vol. 23. -P. 4183.
 107. Santiso-Quinones G. et al. Simple One-Pot Syntheses of Water-Soluble Bis(acyl)phosphane Oxide Photoinitiators and Their Application in Surfactant-Free Emulsion Polymerization // Macromol. Rapid Commun. - 2015. -Vol. 36. -P. 553.
 108. Griesser M. et al. Photoinitiators with β -Phenylogous Cleavage: An Evaluation of Reaction Mechanisms and Performance // Macromolecules. - 2012. -Vol. 45. -P. 1737.
 109. Bennati M., Grupp A., Mehring M. Electron paramagnetic resonance lineshape analysis of the photoexcited triplet state of C 60 in frozen solution.

- Exchange narrowing and dynamic Jahn–Teller effect // *J. Chem. Phys.* -1995. -Vol. 102. -P. 9457.
110. HEDBERG K. et al. Bond Lengths in Free Molecules of Buckminsterfullerene, C₆₀, from Gas-Phase Electron Diffraction // *Science* (80-.). -1991. -Vol. 254. -P. 410.
111. Ishii K., Abiko S., Kobayashi N. Time-resolved electron spin resonance of gallium and germanium porphyrins in the excited triplet state // *Inorg. Chem.* -2000. -Vol. 39. -P. 468.
112. Closs G.L. et al. Steady-state and time-resolved direct detection EPR spectra of fullerene triplets in liquid solution and glassy matrixes: evidence for a dynamic Jahn-Teller effect in triplet C₆₀ // *J. Phys. Chem.* -1992. -Vol. 96. -P. 5228.
113. Terazima M. et al. Dynamics of fullerene C₇₀ in the lowest excited triplet state at low temperatures // *J. Phys. Chem.* -1993. -Vol. 97. -P. 5447.
114. Ceola S., Franco L., Corvaja C. Time Resolved EPR of Excited Triplet C₆₀ Aligned in Nematic Liquid Crystals † // *J. Phys. Chem. B.* -2004. -Vol. 108. -P. 9491.
115. Uvarov M.N. et al. Anisotropic Pseudorotation of the Photoexcited Triplet State of Fullerene C₆₀ in Molecular Glasses Studied by Pulse EPR // *J. Phys. Chem. A.* -2008. -Vol. 112. -P. 2519.
116. Uvarov M.N., Kulik L. V., Dzuba S.A. Spin relaxation of fullerene C₇₀ photoexcited triplet in molecular glasses: Evidence for onset of fast orientational motions of molecules in the matrix near 100 K // *J. Chem. Phys.* -2009. -Vol. 131. -P. 12.
117. Filidou V. et al. Probing the C₆₀ triplet state coupling to nuclear spins inside and out // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* -2013. -Vol. 371.
118. Franco L. et al. Time-resolved EPR of photoinduced excited states in a semiconducting polymer/PCBM blend // *J. Phys. Chem. C.* -2013. -Vol. 117. -P. 1554.
119. Matsuoka H., Kotaki T., Yamauchi S. Influence of C₆₀ aggregation on

- pseudorotation in the excited triplet state probed by multifrequency time-resolved EPR // *Appl. Magn. Reson.* -2014. -Vol. 45. -P. 901.
120. Kraffert F. et al. Charge separation in PCPDTBT:PCBM blends from an EPR perspective // *J. Phys. Chem. C.* -2014. -Vol. 118. -P. 28482.
121. Bortolus M. et al. Full Determination of Zero Field Splitting Tensor of the Excited Triplet State of C₆₀ Derivatives of Arbitrary Symmetry from High Field TREPR in Liquid Crystals // *J. Phys. Chem. B.* -2006. -Vol. 110. -P. 3220.
122. Agostini G., Corvaja C., Pasimeni L. EPR studies of the excited triplet states of C₆₀O and C₆₀C₂H₄N(CH₃) fullerene derivatives and C₇₀ in toluene and polymethylmethacrylate glasses and as films // *Chem. Phys.* -1996. -Vol. 202. -P. 349.
123. Bortolus M. et al. Time-resolved EPR study of fullerene C₆₀ adducts at 240 GHz // *Chem. Phys. Lett.* -2004. -Vol. 398. -P. 228.
124. Bennati M. et al. Triplet-EPR spectroscopy on the Diels-Alder adduct of C₆₀ and 4,5-dimethoxy-o-quinodimethane in frozen solution // *Chem. Phys. Lett.* -1995. -Vol. 240. -P. 622.
125. Kawai A., Hidemori T., Shibuya K. Electron spin dynamics of triplet and doublet molecules in room temperature ionic liquids studied by a time-resolved EPR method // *Mol. Phys.* -2006. -Vol. 104. -P. 1573.
126. Schweiger A., Jeschke G. Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance. 1st ed. Oxford: Oxford University Press, -2001.
127. Stoll S. Pulse EPR // *eMagRes.* -2017. -Vol. 6. -P. 23.
128. Dzuba S.A. Libration motion of guest spin probe molecules in organic glasses: CW EPR and electron spin echo study // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* -2000. -Vol. 56. -P. 227.
129. Isaev N.P., Dzuba S.A. Fast Stochastic Librations and Slow Rotations of Spin Labeled Stearic Acids in a Model Phospholipid Bilayer at Cryogenic Temperatures // *J. Phys. Chem. B.* -2008. -Vol. 112. -P. 13285.
130. Erilov D.A. et al. Librational motion of spin-labeled lipids in high-

- cholesterol containing membranes from echo-detected EPR spectra // *Biophys. J.* -2004. -Vol. 87. -P. 3873.
131. Erilov D.A. et al. Echo-Detected Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Spin-Labeled Lipids in Membrane Model Systems // *J. Phys. Chem. B.* -2004. -Vol. 108. -P. 4501.
132. Isaev N.P., Fedin M. V., Dzuba S.A. X- and Q-Band Electron Spin Echo Study of Stochastic Molecular Librations of Spin Labels in Lipid Bilayers // *Appl. Magn. Reson.* -2013. -Vol. 44. -P. 133.
133. Huang S. et al. Synthesis and Electron Spin Relaxation of Tetracarboxylate Pyrroline Nitroxides // *J. Org. Chem.* -2017. -Vol. 82. -P. 1538.
134. Syryamina V.N., Dzuba S.A. Dynamical Transitions at Low Temperatures in the Nearest Hydration Shell of Phospholipid Bilayers // *J. Phys. Chem. B.* -2017. -Vol. 121. -P. 1026.
135. Kuzhelev A.A. et al. Room-Temperature Electron Spin Relaxation of Triarylmethyl Radicals at the X- and Q-Bands // *J. Phys. Chem. B.* -2015. -Vol. 119. -P. 13630.
136. Akhmetzyanov D. et al. Pulsed EPR dipolar spectroscopy at Q- and G-band on a trityl biradical // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2015. -Vol. 17. -P. 24446.
137. Kuzhelev A.A. et al. Room-temperature electron spin relaxation of nitroxides immobilized in trehalose: Effect of substituents adjacent to NO-group // *J. Magn. Reson. Elsevier Inc.*, -2016. -Vol. 266. -P. 1.
138. Paschenko S. V. et al. Temperature dependence of amplitudes of libration motion of guest spin-probe molecules in organic glasses // *J. Chem. Phys.* -1999. -Vol. 110. -P. 8150.
139. Bartucci R. et al. Backbone Dynamics of Alamethicin Bound to Lipid Membranes: Spin-Echo Electron Paramagnetic Resonance of TOAC-Spin Labels // *Biophys. J. Elsevier*, -2008. -Vol. 94. -P. 2698.
140. Kirilyuk I.A. et al. Synthesis of 2,5-bis(spirocyclohexane)-substituted nitroxides of pyrroline and pyrrolidine series, including thiol-specific spin label: An analogue of MTSSL with long relaxation time // *J. Org. Chem.* -

2012. -Vol. 77. -P. 8016.
141. Dupont J. et al. PREPARATION OF 1-BUTYL-3-METHYL IMIDAZOLIUM-BASED ROOM TEMPERATURE IONIC LIQUIDS // *Org. Synth.* -2002. -Vol. 79. -P. 236.
 142. Ivanov M.Y., Fedin M. V. Nanoscale heterogeneities in ionic liquids: insights from EPR of spin probes // *Mendeleev Commun.* -2018. -Vol. 28. -P. 565.
 143. Ivanov M.Y. et al. Probing Microenvironment in Ionic Liquids by Time-Resolved EPR of Photoexcited Triplets // *J. Phys. Chem. B.* -2015. -Vol. 119. -P. 13440.
 144. Andreozzi L. et al. Jump reorientation of a molecular probe in the glass transition region of o -terphenyl // *J. Phys. Condens. Matter.* -1996. -Vol. 8. -P. 3795.
 145. Andreozzi L. et al. Evidence of a fractional Debye-Stokes-Einstein law in supercooled o-terphenyl // *Europhys. Lett.* -1997. -Vol. 38. -P. 669.
 146. Peric I. et al. Rotation of four small nitroxide probes in supercooled bulk water // *J. Phys. Chem. Lett.* -2013. -Vol. 4. -P. 508.
 147. Zhang S. et al. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* -2006. -Vol. 35. -P. 1475.
 148. Kundu K. et al. Electron spin-lattice relaxation mechanisms of nitroxyl radicals in ionic liquids and conventional organic liquids: Temperature dependence of a thermally activated process // *J. Phys. Chem. B.* -2015. -Vol. 119. -P. 4501.
 149. Levanon H. Laser photolysis of zinc porphyrin dissolved in cyanohexylbiphenyl liquid crystal // *Chem. Phys. Lett.* -1982. -Vol. 90. -P. 465.
 150. Gonen O., Levanon H. Time-resolved EPR spectroscopy of electron spin polarized ZnTPP triplets oriented in a liquid crystal // *J. Phys. Chem.* -1985. -Vol. 89. -P. 1637.
 151. Aota H., Morishima Y., Kamachi M. COMPARTMENTALIZATION OF

- ZINQII) TETRAPHENYLPORPHYRIN IN A HYDROPHOBIC MICRODOMAIN OF AN AMPHIPHILIC POLYELECTROLYTE: A PHYSICOCHEMICAL MODEL OF BIOLOGICAL METALLOPORPHYRIN SYSTEMS // *Photochem. Photobiol.* -1993. -Vol. 57. -P. 989.
152. Morishima Y., Saegusa K., Kamachi M. Photophysical Behavior of Zinc(II) Tetraphenylporphyrin in Highly Constraining Microenvironments. Anomalous Long-Lived Excited-Triplet in the Hydrophobic Clusters of Amphiphilic Polysulfonates // *J. Phys. Chem.* -1995. -Vol. 99. -P. 4512.
153. Ishii K., Ishizaki T., Kobayashi N. Time-resolved EPR studies on magnetic interactions between excited triplet (tetraphenylporphinato) zinc and doublet nitroxide radical // *Appl. Magn. Reson.* -2003. -Vol. 23. -P. 369.
154. Yamauchi S. et al. Time-Resolved High-Frequency EPR Studies on Magnesium and Zinc Tetraphenylporphines in Their Lowest Excited Triplet States † // *J. Phys. Chem. B.* -2010. -Vol. 114. -P. 14559.
155. Rozenshtein V. et al. Light-induced electron spin polarization in the ground state of water-soluble copper porphyrins // *Isr. J. Chem.* -2004. -Vol. 43. -P. 373.
156. Veber S.L. et al. EPR study of ligand effects in spin triads of bis(o-semiquinonato)copper(II) complexes // *Appl. Magn. Reson.* -2010. -Vol. 37. -P. 693.
157. Yamauchi S. et al. Shifts of g values in the excited triplet states of metal complexes studied by time-resolved W-band EPR // *Appl. Magn. Reson.* -2010. -Vol. 37. -P. 317.
158. Gnezdilov O.I. et al. Time-Resolved EPR Study of Electron Spin Polarization and Spin Exchange in Mixed Solutions of Porphyrin Stable Free Radicals // *Appl. Magn. Reson.* -2003. -Vol. 25. -P. 157.
159. Regev A., Galili T., Levanon H. Effect of mesophase structure on the intermolecular triplet quenching of photoexcited ZnTPP and CuTPP mixtures // *J. Phys. Chem.* -1996. -Vol. 100. -P. 18502.

160. Álvaro M. et al. Screening of an ionic liquid as medium for photochemical reactions // *Chem. Phys. Lett.* -2002. -Vol. 362. -P. 435.
161. Kurganskii I. V., Ivanov M.Y., Fedin M. V. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Photoexcited Fullerenes in Ionic Liquids: research-article // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, -2018. -Vol. 122. -P. 6815.
162. Ivanov M.Y. et al. Influence of C2-Methylation of Imidazolium Based Ionic Liquids on Photoinduced Spin Dynamics of the Dissolved ZnTPP Studied by Time-Resolved EPR // *Z. Phys. Chem.* -2017. -Vol. 231. -P. 391.
163. Martins S. et al. Fluorescence of fullerene C70 in ionic liquids // *Chem. Phys. Lett. Elsevier B.V.*, -2010. -Vol. 497. -P. 43.
164. Wasielewski M.R. et al. Triplet states of fullerenes C60 and C70. Electron paramagnetic resonance spectra, photophysics, and electronic structures // *J. Am. Chem. Soc.* -1991. -Vol. 113. -P. 2774.
165. Ivanov M.Y. et al. Microscopic rigidity and heterogeneity of ionic liquids probed by stochastic molecular librations of the dissolved nitroxides // *Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry*, -2017. -Vol. 19. -P. 26158.
166. Sèidel H., Mehring M., Stehlik D. Room-temperature kinetics of the photoexcited triplet state of acridine in fluorene crystals as obtained from electron spin echo studies // *Chem. Phys. Lett.* -1984. -Vol. 104. -P. 552.
167. Greet R.J., Turnbull D. Glass Transition in o -Terphenyl // *J. Chem. Phys.* -1967. -Vol. 46. -P. 1243.
168. Kuzhelev A.A. et al. Pulse EPR of Triarylmethyl Probes: A New Approach for the Investigation of Molecular Motions in Soft Matter // *J. Phys. Chem. B.* -2018. -Vol. 122.
169. Surovtsev N. V. et al. Low-temperature dynamical and structural properties of saturated and monounsaturated phospholipid bilayers revealed by raman and spin-label EPR spectroscopy // *J. Phys. Chem. B.* -2012. -Vol. 116. -P. 8139.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю профессору РАН, д.ф.-м.н. Федину Матвею Владимировичу за научное руководство, за всестороннюю помощь в освоении профессии научного сотрудника и поддержку при выполнении диссертационной работы.

Автор признателен коллегам – сотрудникам лаборатории ЭПР спектроскопии МТЦ СО РАН: к.ф.-м.н. С.Л. Веберу, аспирантам А.С. Порываеву, Д.М. Полухову, С.В. Туманову и И.О. Тимофееву за плодотворные дискуссии и моральную поддержку.

Автор также выражает благодарность коллегам соавторам д.х.н. Н.Ю. Адонину и к.х.н. С.А. Приходько из ИК СО РАН; д.ф.-м.н., профессору РАН, чл.-кор. РАН Н.В. Суровцеву и к.ф.-м.н. С.В. Адищеву из ИАиЭ СО РАН; д.ф.-м.н., профессору РАН Багрянской Е.Г. из НИОХ СО РАН, а также профессору, заведующему кафедрой химической и биологической физики Физического факультета НГУ д.ф.-м.н. С.А. Дзюбе из ИХКиГ СО РАН.

Автор выражает признательность всем сотрудникам международного томографического центра СО РАН за создание дружественной атмосферы.

Автор глубоко благодарен своей семье за поддержку.