

На правах рукописи



Янкова Татьяна Сергеевна

Распределения ориентационных осей
СПИНОВЫХ ЗОНДОВ

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва - 2013

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Андрей Харлампович Воробьев

Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, профессор
Александр Анатольевич Дубинский
Институт химической физики имени
Н.Н. Семёнова РАН

доктор химических наук, профессор
Владимир Исаевич Фельдман
Химический факультет МГУ имени
М.В. Ломоносова

Ведущая организация: **Институт проблем химической физики
РАН**

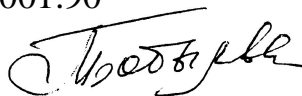
Защита состоится 7 июня 2013 года в 15.00 в аудитории 446 Химического факультета МГУ на заседании диссертационного совета Д 501.001.90 при МГУ имени М.В. Ломоносова (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, Ломоносовский проспект, д. 27.

Автореферат диссертации размещен на сайте ВАК Министерства образования и науки РФ: vak.ed.gov.ru.

Автореферат разослан 6 мая 2013 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 501.001.90
кандидат химических наук



Бобылева М.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Ориентационная упорядоченность молекул определяет свойства многих синтетических и природных материалов: жидких кристаллов, полимеров, биологических мембран и т.д. Наиболее полной характеристикой ориентационной упорядоченности является ориентационная функция распределения. Величины моментов этой функции (параметров порядка) могут быть определены с помощью различных физических методов исследования.

Наиболее адекватно упорядоченность материалов отражают параметры порядка, относящиеся к ориентационной оси молекулы – направлению в молекуле, которое упорядочивается в образце в наибольшей степени. Известные методы дают возможность определять упорядоченность различных молекулярных осей, не связанных непосредственно с молекулярной осью ориентации. Так, измерения оптического дихроизма или флуоресценции в поляризованном свете позволяют находить параметры порядка вектора дипольного момента оптического перехода, с помощью спектроскопии ЯМР можно получать информацию об упорядоченности главных осей тензора химического сдвига или тензора квадрупольного взаимодействия и т.д. Пересчёт таких характеристик в параметры порядка ориентационной оси требует дополнительных экспериментальных или расчётных данных. В настоящее время не существует общепринятой и удобной методики определения ориентационной функции распределения осей ориентации молекул.

Для правильного описания ориентационной упорядоченности молекул в сильно анизотропных системах необходимо знание параметров порядка высших рангов (четвёртого, шестого и т.д.). Большинство методов исследования имеют теоретические ограничения на определение параметров порядка выше второго, некоторые методы (флуоресценция и комбинационное рассеяние в поляризованном свете), дают значения параметров порядка второго и четвёртого рангов. Ряд методов (ЭПР, ЯМР, рентгеновское и нейтронное рассеяние) не имеет теоретических ограничений на определение высших параметров порядка. Ранее, с использованием спектроскопии ЭПР, был разработан метод определения ориентационной функции распределения для магнитных осей парамагнитных зондов¹.

Настоящая работа посвящена разработке метода, позволяющего из спектров ЭПР устанавливать направление ориентационной оси парамагнитной молекулы и определять для этой оси ориентационную функцию распределения, включающую высшие параметры порядка.

¹ Vorobiev A.Kh., Chumakova N.A. J. Magn. Reson. 2005. V. 175. P. 146-157.

Цели работы

(1) На основе существующей методики разработать метод определения ориентационной оси спиновых зондов и распределений этих осей.

(2) Применить разработанный метод к реальным системам. Получить характеристики ориентационной упорядоченности различных парамагнитных молекул в упорядоченных материалах различной природы.

(3) Сравнить величины второго параметра порядка, полученные с помощью предложенного метода, с результатами измерений оптического дихроизма.

(4) Сопоставить ориентационные распределения осей ориентации молекул-зондов, полученные с помощью разработанного метода, с ориентационными распределениями молекулярных осей вращения.

Научная новизна

Разработан новый метод определения характеристик ориентационной упорядоченности. Полученные ориентационные распределения характеризуют упорядоченность главной оси ориентации парамагнитной молекулы, введённой в качестве зонда в исследуемую матрицу.

Определены ориентационные функции распределения ряда новых спиновых зондов в различных ориентационно-упорядоченных средах – жидких кристаллах и деформированных полимерах. Определены направления главных осей ориентации молекул спиновых зондов в молекулярной системе координат.

Из анализа экспериментально определённых ориентационных распределений молекул сделаны выводы о природе молекулярных взаимодействий, ответственных за ориентацию примесных молекул в различных анизотропных средах.

Практическая значимость

Разработанный метод даёт количественную информацию об ориентационном распределении молекул, необходимую для исследования и направленного создания новых материалов – жидких кристаллов, полимеров и композитных материалов на их основе.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на Международной конференции «Modern development of magnetic resonance» (Казань, 2007), IV Всероссийской конференции-школе «Высокорекционные интермедиаты химических реакций» (ChemInt2009), (Московская область, 2009), 5-й Международной научной конференции по нитроксильным радикалам «Spin 2008» (Анкона, Италия, 2008), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011» (Москва, 2011), XIV Международной молодежной научной школе «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» (Казань, 2011), Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии» (Москва, 2011),

XXX Всероссийском симпозиуме молодых учёных по химической кинетике (Московская область, 2012).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано шесть статей и восемь тезисов докладов.

Структура диссертации

Диссертационная работа состоит из шести глав (введение, обзор литературы, методика эксперимента, методика моделирования спектров ЭПР, результаты, обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 143 страницах, содержит 45 рисунков и 25 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 174 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении рассмотрена актуальность разработки метода определения ориентационных функций распределения осей ориентации спиновых зондов, сформулированы цели работы.

1. Методы исследования ориентационной упорядоченности (обзор литературы)

Обзор литературы состоит из двух частей. В первой части описаны способы математического описания ориентационной упорядоченности, вводится понятие ориентационного тензора молекулы. Во второй части даётся обзор физических методов исследования ориентационной упорядоченности молекул в частично-ориентированных средах (жидких кристаллах, полимерах, биологических структурах). Охарактеризована применимость различных методов для определения высших параметров порядка, а также указаны молекулярные оси, ориентированность которых может быть исследована с помощью каждого из методов. Подробно описано применение спектроскопии ЭПР к исследованию ориентационной упорядоченности. Рассмотрены модель-зависимое и модель-независимое представления ориентационной функции распределения при моделировании спектров ЭПР. Отмечено, что широко распространенный метод моделирования спектров ЭПР в условиях вращательной подвижности молекул,² является модель-зависимым. С помощью этого метода определяют, как правило, только вторые параметры ориентационного порядка. Методы, в которых используется модель-независимое разложение ориентационной функции распределения по сферическим гармоникам, способны давать величины высших параметров порядка. Их основной недостаток состоит в том, что они непосредственно характеризуют упорядоченность магнитных осей спиновых зондов.

² Freed J.H. In *Spin Labeling*, L.J. Berliner, Ed., Academic Press: New York.,1976, p. 53.

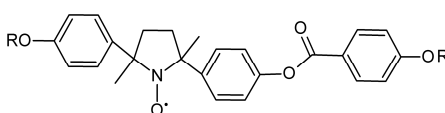
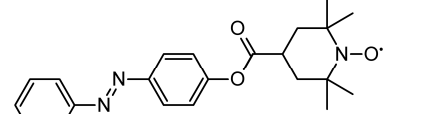
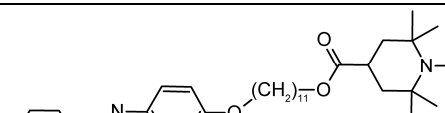
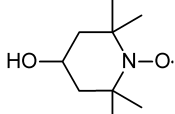
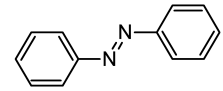
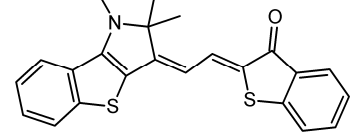
2. Методика эксперимента

Структуры использованных в работе молекул-зондов показаны в Таблице 1.

Спиновые зонды под номером 1 имеют жёсткий центральный фрагмент, в котором содержится нитроксильная группа, и поэтому они хорошо отражают упорядоченность жидкокристаллических материалов.

Зонды под номерами 2 и 3 имеют в своей структуре нитроксильный фрагмент и азобензольную группу, которая способна к *транс-цис* фотоизомеризации. Таким образом, имеется возможность изменять форму молекул-зондов S1, S2 и азобензола (зонд номер 5) с помощью облучения светом.

Табл. 1. Используемые молекулы-зонды

№	Структурная формула	Обозначение
1		C4 (R=C ₄ H ₉) C11 (R=C ₁₁ H ₂₃) C15 (R=C ₁₅ H ₃₁)
2		S1
3		S2
4		ТЕМПОЛ
5		азобензол
6		ASh253a

Зонд под номером 4 (ТЕМПОЛ) является стандартным и широко используемым спиновым зондом.

Зонд под номером 6 представляет собой краситель мероцианинового ряда. Этот зонд применяется для определения ориентационной упорядоченности образцов с помощью поляризационной спектроскопии в видимом диапазоне.

В Таблице 2 приведены исследованные в настоящей работе системы. В качестве матриц использованы: жидкий кристалл 4-н-пентил-4'-цианобифенил (5CB), растянутый полиэтилен (ПЭ), ориентированный гребнеобразный нематический ЖК-полимер фенолбензоатного ряда (температуры переходов: T_{N-I} = 388–390 К, T_g = 298–303 К). Также были рассмотрены две модельные

системы: гидропероксильные радикалы в матрице стеклообразного пероксида водорода и анион-радикалы дихлорида в стеклообразном растворе хлорида лития.

Спиновые зонды вводили в матрицы в концентрации порядка 10^{-3} М. Парамагнитные частицы в неорганических стеклообразных матрицах зарождали с помощью облучения замороженных образцов (77 К) светом с длиной волны 254 нм.

Табл. 2. Исследованные системы.

<i>матрица</i>	<i>зонд</i>	<i>способ ориентации</i>	<i>T изм., К</i>	<i>методы исследования</i>
H ₂ O ₂ , 80%	HO ₂ •	фотоориентация		ЭПР
LiCl, 5М	Cl ₂ • ⁻			ЭПР, UV-vis.
растянутый полиэтилен	C4	растяжение	77	ЭПР
	C11			
	C15			
5CB	ТЕМПОЛ	магнитное поле		
	C11			
	C11	пористый ПЭ	77, 295	
ЖК-полимер	C4 + ASh253a	анизотропная подложка	77, 295, 318, 326	
5CB	S1	магнитное поле	77	ЭПР, UV-vis.
	S2			
	S1	пористый ПЭ	77, 295	
	S2			

Гидропероксильные радикалы и анион-радикалы дихлорида упорядочивали с помощью облучения светом. Жидкий кристалл 5CB с примесью спиновых зондов ориентировали действием магнитного поля ЭПР спектрометра (0.5 Т) в течение 5 минут и затем быстро охлаждали до 77 К в магнитном поле. Жидкий кристалл 5CB ориентировали, также, путем введения в плёнку пористого полиэтилена, имеющего удлиненные поры, преимущественно ориентированные в одном направлении. Жидкокристаллический полимер был ориентирован путем длительного отжига при температуре 363 К на одноосно натёртой поверхности полиимида (анизотропной подложке) и последующего медленного охлаждения до 295 К. Все образцы, исследованные в рамках настоящей работы, имели аксиальную симметрию ориентационной упорядоченности.

Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра X-диапазона Varian E3. При регистрации угловой зависимости спектра ЭПР изменяли угол между осью симметрии образца и направлением магнитного поля.

Спектры оптического поглощения регистрировали в поляризованном свете при помощи спектрофотометров SPECORD M40 и Shimadzu UV-2401PC

с поляризационной призмой Глана. Величины оптического дихроизма рассчитывали по формуле:

$$d = \frac{A_{par} - A_{per}}{A_{par} + 2A_{per}}, \quad (1)$$

где A_{par} и A_{per} – оптическая плотность образца при параллельном и перпендикулярном взаимных направлениях оси анизотропии образца и поляризации зондирующего света, соответственно.

3. Методика моделирования спектров ЭПР

В настоящей работе расчёт спектров ЭПР осуществлялся с учётом анизотропных g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) спинового зонда, ядерным зеемановским взаимодействием пренебрегали. Форма резонансной линии задавалась в виде функции Фойгта, которая представляет собой конволюцию гауссовой и лоренцевой функций. Численное моделирование спектров ЭПР осуществлялось путем минимизации отклонений расчётного спектра от экспериментального с помощью нелинейного метода наименьших квадратов.

Моделирование спектров неупорядоченных образцов

С помощью моделирования спектров ЭПР неупорядоченных образцов определялись магнитнорезонансные параметры парамагнитных зондов в исследуемых средах (главные значения g -тензора и тензора СТВ, а также ширины резонансных линий). Спектры большинства образцов моделировали в предположении отсутствия молекулярной подвижности (жёсткий предел). В случае зонда С4 в ЖК-полимере спектры моделировали в предположении либрационных движений молекул спиновых зондов. При моделировании спектра ЭПР анион-радикалов дихлорида учитывалось, что хлор состоит из смеси изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl , а ширина линии представлялась в виде квадратичной зависимости от проекции магнитного момента ядра. Спектр ЭПР гидропероксильных радикалов моделировали с учётом несовпадения направлений главных осей g -тензора и тензора СТВ.

Моделирование спектров ЭПР ориентированных образцов

Ориентационная функция распределения магнитных осей частиц представлялась в виде разложения по сферическим гармоникам:

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

где $P_j(\cos \beta)$ – полиномы Лежандра, $P_{jm}(\cos \beta)$ – присоединённые полиномы Лежандра, углы (β, γ) характеризуют положение оси симметрии образца в системе координат, связанной с магнитными осями частицы.

В настоящей работе моделировались спектры парамагнитных частиц, магнитные свойства которых обладают различной симметрией:

(1) Аксиальная симметрия. Главные оси g-тензора и тензора СТВ совпадают, эти тензоры аксиально-симметричны. В ряду (2) не равны нулю в этом случае только коэффициенты a_{j0} с чётными j . Аксиальной симметрией обладают частицы анион-радикала дихлорида.

(2) Орторомбическая симметрия. Главные оси g-тензора и тензора СТВ совпадают, тензоры имеют три различных главных значения. Функция распределения таких частиц обладает орторомбической симметрией (группа симметрии D_{2h}). В случае орторомбической симметрии в ряду (2) отличны от нуля только a_{jm} с чётными j и m . Орторомбической симметрией магнитных свойств обладают все нитроксильные радикалы, использованные в настоящей работе.

(3) Суборторомбическая симметрия (симметрия ниже орторомбической). Функция распределения имеет симметрию ниже орторомбической в случае несовпадения главных осей тензоров g-фактора и СТВ. При такой симметрии отличны от нуля коэффициенты a_{jm}, b_{jm} с чётными j и любыми индексами m . В настоящей работе этой симметрии соответствует гидропероксильный радикал.

Ориентационная функция распределения главной оси ориентации парамагнитной частицы представляется следующим образом:

$$\rho(\beta) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2j+1}{2} \langle P_j \rangle P_j(\cos \beta), \quad (3)$$

где β – угол между главной осью ориентации парамагнитной молекулы и осью анизотропии образца, $\langle P_j \rangle$ – параметры порядка главной оси ориентации, угловые скобки означают усреднение по всему ансамблю молекул.

Для определения ориентационной функции распределения осуществлялось численное моделирование угловой зависимости спектра ЭПР. При определении функции распределения магнитных осей молекул варьируемыми параметрами являются коэффициенты (a_{jm}, b_{jm}) разложения (2), для определения функции распределения ориентационной оси варьировались параметры порядка $\langle P_j \rangle$ в разложении (3) и углы (θ, φ), задающие направление оси ориентации молекулы зонда относительно его магнитных осей. При моделировании учитывалось требование неотрицательности ориентационной функции распределения.

Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР с учётом броуновской вращательной диффузии молекул

Для моделирования спектров в условиях вращательной подвижности молекул, использовался метод, развитый в группе Дж. Фрида.² (метод ориентирующего потенциала). Метод основан на решении стохастического уравнения Лиувилля для броуновской вращательной диффузии молекул зондов в поле ориентирующего потенциала. Ориентационная функция распределения представлялась в виде экспоненты больцмановского типа:

$$\rho(\Omega) = \frac{e^{-U(\Omega)/k_B T}}{\int e^{-U(\Omega)/k_B T} d\Omega}, \quad (4)$$

где $U(\Omega)$ – потенциальная энергия взаимодействия молекул с окружением, также называемая ориентирующим потенциалом.

Варьируемыми параметрами являлись коэффициенты разложения ориентирующего потенциала c_{jk} , коэффициенты вращательной диффузии спинового зонда R_x , R_y , R_z и углы между главными осями тензора вращательной диффузии и магнитными осями частицы (θ', φ') .

Все ориентационные функции распределения в настоящей работе представлены графически как распределения оси анизотропии образца в системе координат осей g-тензора парамагнитной молекулы. При таком представлении направление, проходящее через максимум ориентационного распределения, совпадает с главной осью ориентации спинового зонда в системе координат главных осей g-тензора.

4. Результаты

4.1. Метод определения ориентационной оси парамагнитного зонда

В случае аксиальной симметрии ориентационного тензора парамагнитной молекулы направление главной оси ориентации Z' в магнитной системе координат задается посредством двух углов Эйлера (θ, φ) : ось Z' составляет угол θ с осью g_z , и проекция оси Z' на плоскость $g_x g_y$ составляет угол φ с осью g_x . В работе показано, что коэффициенты разложения ориентационного распределения магнитных осей частицы (2) связаны с коэффициентами разложения (3) функции распределения ориентационной оси следующими формулами:

$$\begin{aligned} a_{jm} &= \langle P_j \rangle \frac{(2j+1)(-1)^m (j-m)!}{(j+m)!} \cos m\varphi P_{jm}(\cos \theta) \\ b_{jm} &= \langle P_j \rangle \frac{(2j+1)(-1)^{m+1} (j-m)!}{(j+m)!} \sin m\varphi P_{jm}(\cos \theta) \end{aligned} \quad (5)$$

4.2. Применение метода на реальных системах

4.2.1. Замороженные образцы

В этом разделе рассмотрены примеры определения характеристик ориентационной упорядоченности частично ориентированных сред в отсутствие молекулярной подвижности.

Ориентационные функции распределения анион-радикалов дихлорида и гидропероксильных радикалов

Главной ориентационной осью молекулы в случае фотоиндуцированной ориентации является направление вектора дипольного момента оптического перехода. Сплюснутая форма функции распределения анион-радикалов дихлорида (Рис. 1(а)) означает, что в результате облучения поляризованным светом анион-радикалы дихлорида ориентируются преимущественно перпендикулярно направлению вектора поляризации света.

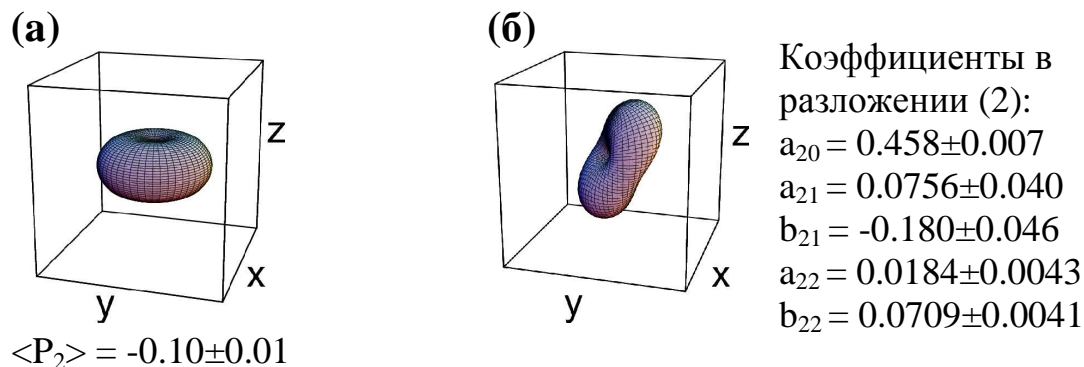


Рис. 1. Ориентационные функции распределения (а) радикалов $\text{Cl}_2\cdot^-$ в 5М стеклообразном хлориде лития; (б) радикалов $\text{HO}_2\cdot$ в стеклообразном растворе пероксида водорода

На Рисунке 1(б) представлена ориентационная функция распределения гидропероксильных радикалов. Главные оси g-тензора и тензора СТВ не совпадают в случае гидропероксильного радикала, поэтому распределение магнитных осей не обладает орторомбической симметрией. В связи с этим, в случае гидропероксильного радикала из функции распределения однозначно определяется направление главной ориентационной оси молекулы. Угол $\theta = 26^\circ \pm 1^\circ$, угол $\varphi = 93^\circ \pm 1^\circ$. Зная угол θ и коэффициент a_{20} , можно рассчитать второй параметр порядка ориентационной оси $\langle P_2 \rangle$.

Ориентационные функции распределения зондов S1, S2, ТЕМПОЛ и С11 в 5СВ при 77 К

На Рисунке 2 показаны угловые зависимости спектров ЭПР зондов С11, ТЕМПОЛ и зондов S1 и S2 в *транс*- и в *цис*- конфигурациях в 5СВ, упорядоченном магнитном поле и замороженном при 77 К. Видно, что в случае зонда S1 конфигурация азобензольного фрагмента влияет на форму спектров ЭПР (см. Рис. 2(а),(г)). Напротив, спектры зонда S2 практически не изменяются при переходе молекулы из *транс*- в *цис*- конфигурацию (Рис. 2(б), (д)). В результате моделирования этих спектров были определены ориентационные функции распределения (Рис. 3). Величины оптического дихроизма образцов 5СВ с добавкой зондов S1, S2 и азобензола близки и уменьшаются примерно в 2 раза при переходе из *транс*- в *цис*-изомер (Табл. 3). Моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР образцов, упорядоченных в плёнках пористого ПЭ, показало, что функции ориентационного распределения в этих системах подобны таковым для образцов 5СВ, упорядоченных магнитным полем, однако они менее анизотропны (Табл. 4).

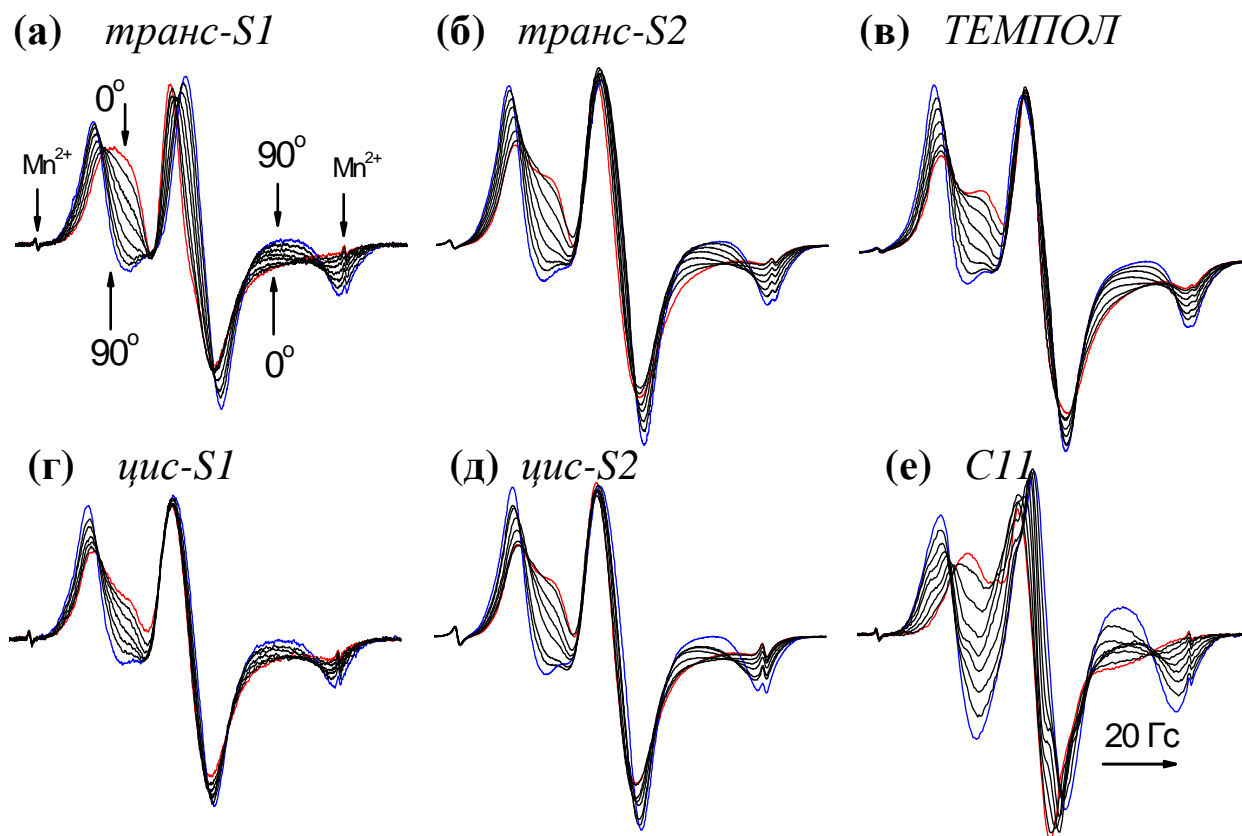


Рис. 2. Угловые зависимости спектра ЭПР (77К) образцов 5СВ, упорядоченных магнитным полем, содержащих в качестве примеси зонды: (а) *транс-S1*; (б) *транс-S2*; (в) ТЕМПОЛ; (г) *цис-S1*; (д) *цис-S2*; (е) C11.

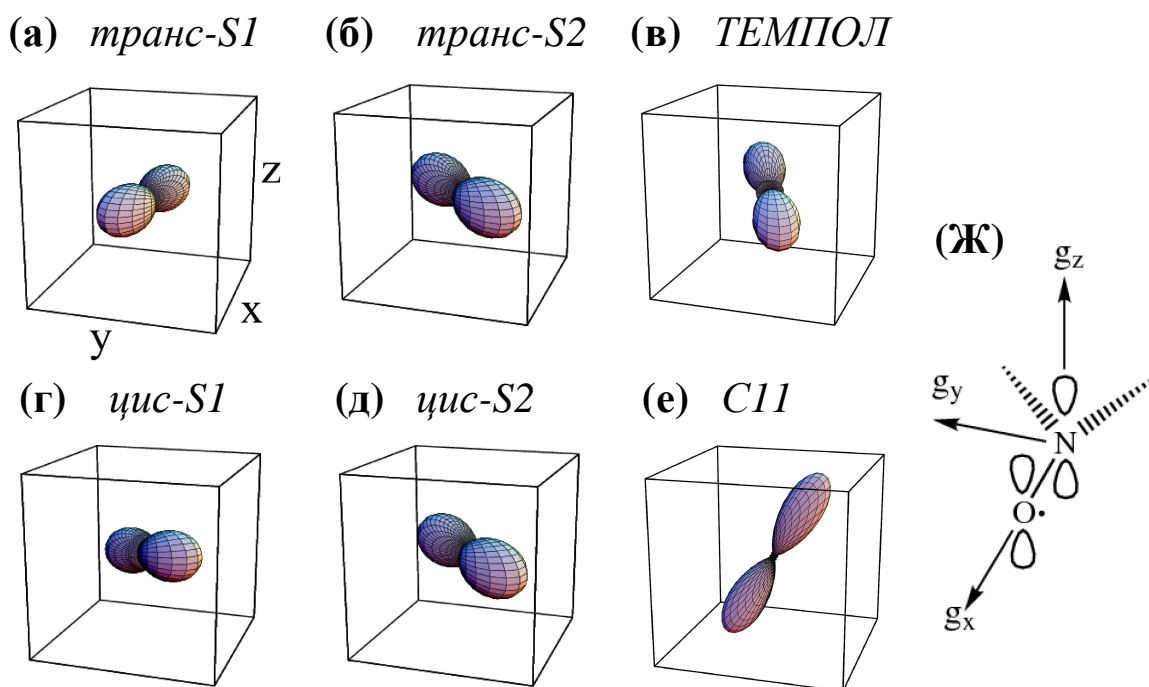


Рис. 3. Ориентационные функции распределения (77 К) спиновых зондов в 5СВ, упорядоченном магнитном полем: (а) *транс-S1*; (б) *транс-S2*; (в) ТЕМПОЛ; (г) *цис-S1*; (д) *цис-S2*; (е) C11; (ж) главные оси g-тензора нитроксила.

Табл. 3. Оптический дихроизм образцов 5СВ, упорядоченных в плёнке пористого полиэтилена, содержащих разные зонды

зонд	транс	цис
S1	0.39±0.02	0.19±0.02
S2	0.36±0.02	0.14±0.02
Азобензол	0.43±0.02	0.18±0.02

Ориентационные функции распределения зондов C4, C11, C15 в растянутом полиэтилене при 77 К

В случае упорядоченности зондов в растянутом полиэтилене, с увеличением длины алкильных фрагментов парамагнитных молекул угловая зависимость становится более выраженной (Рис. 4). Полученные с помощью моделирования этих спектров функции распределения представлены на Рисунке 5.

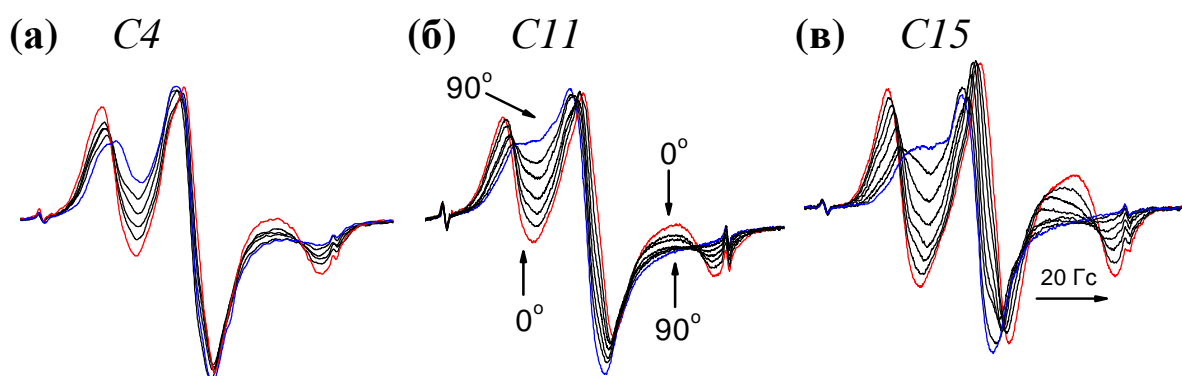


Рис. 4. Угловые зависимости спектров ЭПР при 77 К. Зонды (а) C4; (б) C11; (в) C15 в полиэтилене, растянутом в 5 раз.

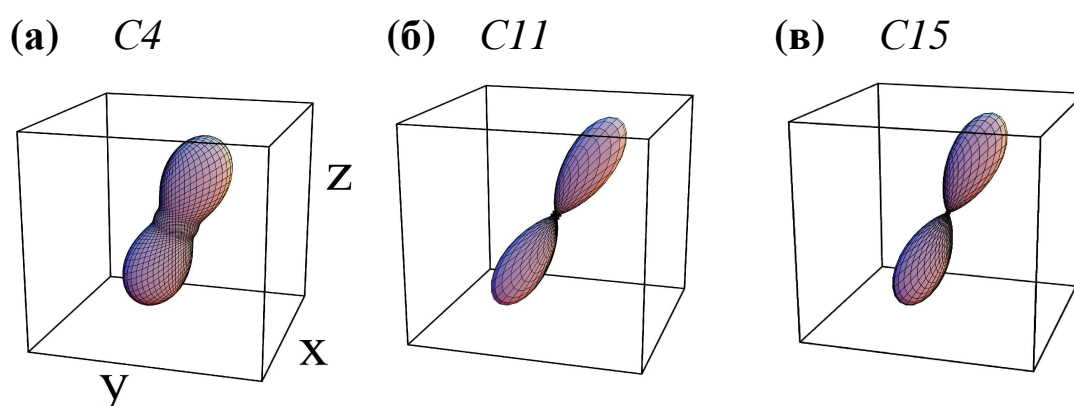


Рис. 5. Ориентационные функции распределения спиновых зондов (а) C4; (б) C11; (в) C15 в полиэтилене, растянутом в 5 раз.

В Таблице 4 представлены параметры ориентационных распределений и значения углов, характеризующих направление ориентационных осей для всех изученных систем.

Табл. 4. Направления главной оси ориентации относительно главных осей g-тензора и параметры порядка осей ориентации исследуемых нитроксильных спиновых зондов в различных средах

Зонд/матрица	Способ ориентации	$\langle P_2 \rangle$	$\langle P_4 \rangle$	$\langle P_6 \rangle$	θ , град	φ , град
$\text{Cl}_2^{\bullet-}/\text{LiCl}$	Свет	-0.10 ± 0.01	-	-	90	любой
$\text{HO}_2^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}_2$		0.10	-	-	26 ± 1	93 ± 1
C4/ЖК-полимер	анизотропная подложка	0.56 ± 0.01	0.28 ± 0.01	0.063 ± 0.006	32 ± 3	90 ± 10
C4/ПЭ	растяжение	0.229 ± 0.004	0.055 ± 0.004	-	22.9 ± 0.5	90.7 ± 3.5
C11/ПЭ		0.383 ± 0.004	0.128 ± 0.009	-	26.0 ± 0.4	89.9 ± 2.2
C15/ПЭ		0.672 ± 0.002	0.356 ± 0.004	0.088 ± 0.003	23.9 ± 0.1	89.4 ± 1.4
C11/5CB	магнитное поле	0.625 ± 0.011	0.341 ± 0.018	0.145 ± 0.014	30 ± 0.4	89 ± 8
транс-S1/5CB		0.470 ± 0.003	0.102 ± 0.003	0.032 ± 0.003	91.5 ± 1.8	7.2 ± 1.2
цис-S1/5CB		0.329 ± 0.007	0.0774 ± 0.007	0.041 ± 0.015	101.7 ± 0.9	49.5 ± 0.3
транс-S2/5CB		0.373 ± 0.002	0.089 ± 0.003	0.022 ± 0.003	89.4 ± 2.6	46.2 ± 0.3
цис-S2/5CB		0.371 ± 0.002	0.074 ± 0.002	0.021 ± 0.00	89.4 ± 2.6	46.5 ± 0.3
ТЕМПОЛ/5CB		0.432 ± 0.002	0.277 ± 0.001	-	75.5 ± 0.1	65.1 ± 0.3
C11/5CB	пористый полиэтилен	0.520 ± 0.001	0.087 ± 0.001	-	33.5 ± 0.5	90 ± 4
транс-S1/5CB		0.375 ± 0.001	0.055 ± 0.001	0.017 ± 0.002	89.2 ± 0.6	9.4 ± 0.8
цис-S1/5CB		0.218 ± 0.001	0.021 ± 0.001	0.0 ± 0.0014	89.9 ± 1.0	47.7 ± 0.2
транс-S2/5CB		0.299 ± 0.014	0.040 ± 0.007	0.007 ± 0.004	83.9 ± 4.0	44.6 ± 0.3
цис-S2/5CB		0.287 ± 0.03	0.035 ± 0.010	0.009 ± 0.009	83.9 ± 8.4	52.5 ± 0.6

4.2.2. Учёт вращательной подвижности молекул

Вращательная подвижность молекул затрудняет определение ориентационных характеристик частично упорядоченных сред. В настоящем разделе рассмотрены осложнения, вызванные вращательной подвижностью молекул и способы их преодоления.

Квазилибрации

Полимеры вблизи и ниже температуры стеклования представляют собой среды, в которых примесные молекулы претерпевают ограниченные вращательные движения (квазилибрации). Квазилибрации приводят к частичному усреднению магнитнорезонансных параметров. Характерные времена этих движений $< 10^{-9}$ с.

Угловые зависимости спектров ЭПР образца С4 в ЖК-полимере, ориентированном на анизотропной подложке, были зарегистрированы при

температурах 77 К, 295 К, 313 К, 326 К. Угловые зависимости при 77 К и 326 К показаны на Рисунке 6а. Видно, что при повышении температуры происходят незначительные изменения в форме линии спектров ЭПР. В основном, эти изменения заключаются в сужении компонент, обусловленном частичным усреднением магнитнорезонансных параметров. Спектры при повышенных температурах удалось хорошо смоделировать с учётом либраций молекулы зонда. Величины амплитуд либраций, а также величины углов (θ_{Libr} , φ_{Libr}), задающих положение длинной оси молекулы относительно главных осей g-тензора, были получены в результате моделирования спектров изотропных образцов при разных температурах ($\theta_{Libr} = 32^\circ \pm 2^\circ$, $\varphi_{Libr} = 90^\circ \pm 22^\circ$). При моделировании предполагалось, что ось либраций совпадает с главной осью ориентации. Поэтому моделирование угловых зависимостей спектров ЭПР осуществлялось при фиксированных значениях углов $\theta = 32^\circ$, $\varphi = 90^\circ$.

Из Таблицы 5 видно, что с увеличением температуры происходит рост полуамплитуд либраций.

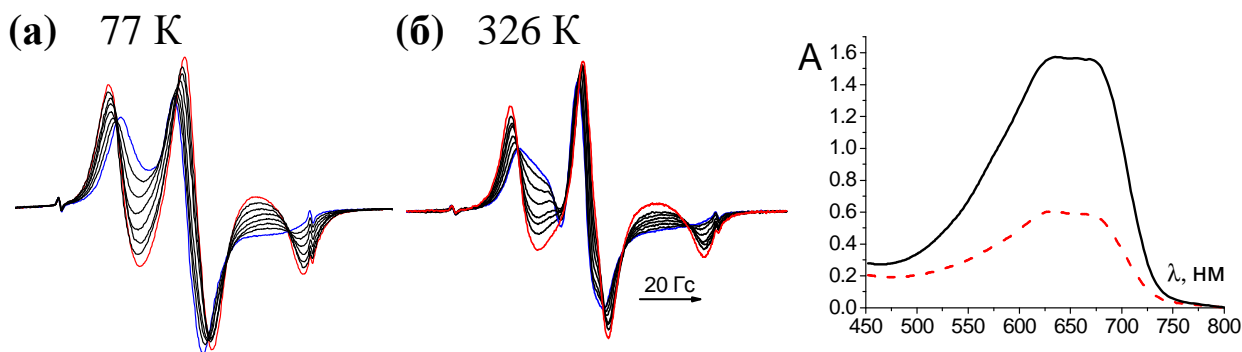


Рис. 6. (а) Угловые зависимости спектров ЭПР (при 77 К и 326 К) образца ЖК-полимера, ориентированного на анизотропной подложке, содержащего зонды С4 и АSh253а; (б) спектры оптического поглощения образца в параллельной (сплошная линия) и перпендикулярной (пунктирная линия) ориентациях оси анизотропии образца и направления поляризации зондирующего луча.

Влияние либраций на величины параметров порядка было учтено посредством умножения полученных параметров порядка на соответствующие факторы разупорядочения, которые определяются как $F_{libr}^{(j)} = P_j(\cos(L_{perp}))$ (см. Табл. 5).

Табл. 5. Полуамплитуды либраций молекулы спинового зонда С4 и разупорядочивающие факторы

T, K	$L_{par}, град$	$L_{perp}, град$	$F_{libr}^{(2)}$	$F_{libr}^{(4)}$	$F_{libr}^{(6)}$
295	29.0 ± 0.5	0.0 ± 0.7	1	1	1
318	35.2 ± 1.0	7.5 ± 1.0	0.97	0.92	0.83
326	35.3 ± 1.0	11.5 ± 0.8	0.94	0.81	0.62

В Таблице 6 представлены величины параметров порядка для образца при разных температурах. Значения параметров порядка для свежеприготовленного образца больше, чем для состаренного. По-видимому, это объясняется процессами релаксации упорядоченности, которые происходят при хранении.

Влияние либраций на ориентационные параметры порядка находится в пределах погрешностей определения параметров порядка, то есть, при увеличении температуры в данном диапазоне температур не происходит существенного изменения ориентационной упорядоченности.

Табл. 6. Параметры порядка спинового зонда С4 в образце ЖК полимера при разных температурах

Т, К	<i>свежеприготовленный образец</i>	<i>состаренный образец</i>			
	77	77	295	318	326
$\langle P_2 \rangle$	0.56±0.01	0.50±0.01	0.56±0.02	0.55±0.03	0.50±0.02
$\langle P_4 \rangle$	0.28±0.01	0.17±0.03	0.16±0.04	0.17±0.07	0.14±0.04
$\langle P_6 \rangle$	0.063±0.006	0.013±0.014	0.016±0.032	0.035±0.030	0.022±0.019

Броуновская вращательная диффузия молекул

В качестве объектов, при исследовании которых необходимо учитывать вращательную подвижность молекул, рассматривали нитроксильные зонды в нематической жидкокристаллической фазе 5СВ.

На Рисунке 7 представлены угловые зависимости спектров ЭПР (при 295 К) зонда С11, и зондов S1 и S2 в *транс*- и в *цис*-конфигурациях. Как и в случае низкотемпературных спектров, имеют место сильные различия угловых зависимостей *транс*-S1 и *цис*-S1 зондов (Рис. 7(а),(г)), а форма спектров зонда S2 не зависит от конфигурации азобензольного фрагмента (Рис. 7(б),(в)). В Таблице 7 представлены параметры моделирования (модель ориентирующего потенциала) спектров при 295 К, а также параметры порядка $\langle P_{jm} \rangle$, характеризующие упорядоченность главных осей вращения молекул зондов. Ориентационные функции распределения зондов С11, *транс*- и *цис*-S1, *транс*-S2, соответствующие температурам 77 К и 295 К показаны на Рисунке 8.

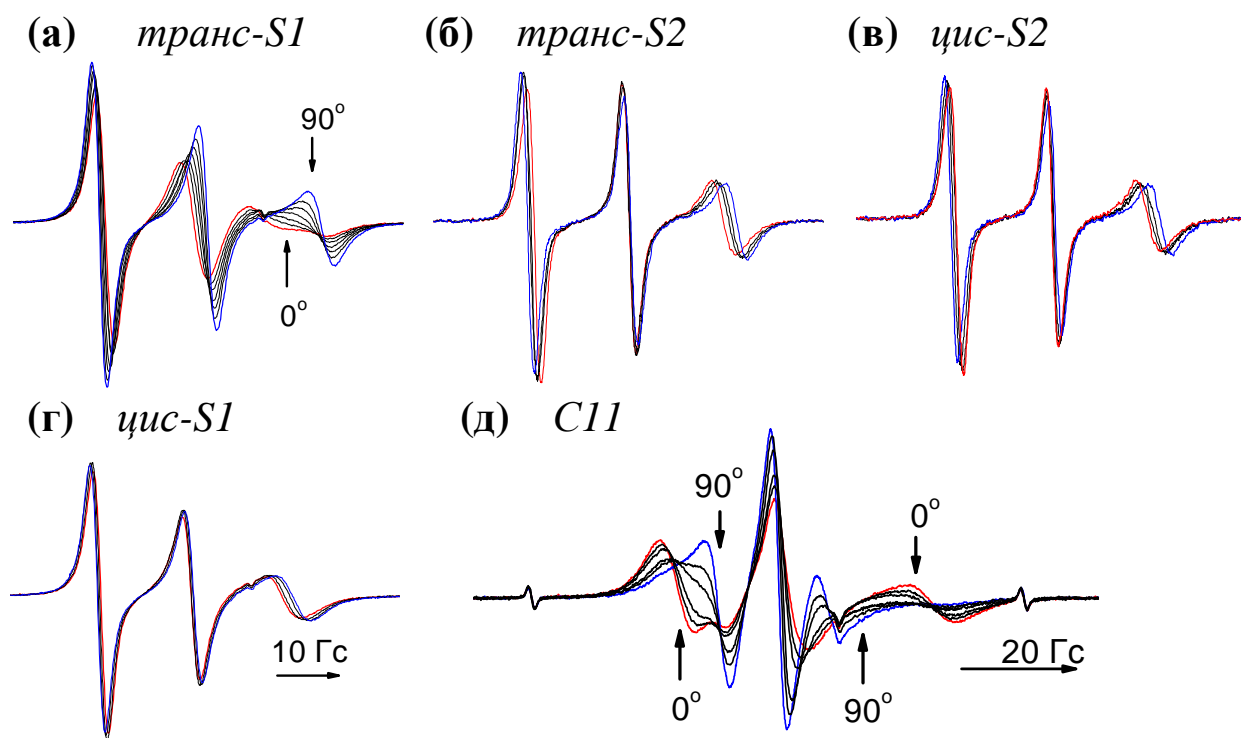


Рис. 7. Угловые зависимости спектров ЭПР (295 К) спиновых зондов в 5CB, упорядоченном в плёнке пористого полиэтилена: (а) *транс-S1*; (б) *транс-S2*; (в) *цис-S2*; (г) *цис-S1*; (д) C11.

Табл. 7. Параметры моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР (295 К) спиновых зондов в 5CB, упорядоченном в плёнке пористого полиэтилена.

<i>транс-S1</i>	<i>цис-S1</i>	<i>транс-S2</i>	<i>цис-S2</i>	C11
$c_{20} = 1.239 \pm 0.007$; $c_{22} = -0.080 \pm 0.002$ $\theta' = 106.4^\circ \pm 0.2^\circ$ $\varphi' = 10.2^\circ \pm 0.3^\circ$ $R_x = R_y =$ $(1.22 \pm 0.02) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ $R_z =$ $(6.47 \pm 0.07) \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$	$c_{20} = 0.231 \pm 0.002$ $c_{22} = -0.121 \pm 0.001$ $c_{40} = 0.22 \pm 0.01$; $c_{42} = 0.17 \pm 0.01$; $c_{44} = 0.26 \pm 0.01$ $\theta' = 90.0^\circ \pm 1.2^\circ$ $\varphi' = 5.4^\circ \pm 0.1^\circ$ $R_x = R_y =$ $(3.95 \pm 0.02) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ $R_z = (5.5 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$	$c_{20} = 0.486$ $\theta' = 91.4^\circ$; $\varphi' = 41.3^\circ$; $R_x = R_y =$ $7.9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ $R_z = 4.9 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$	$c_{20} = 0.474$ $\theta' = 91.0^\circ$; $\varphi' = 39.6^\circ$; $R_x = R_y =$ $7.3 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ $R_z = 6 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$	$c_{20} = 2.22 \pm 0.15$ $c_{22} = 0.32 \pm 0.05$ $\theta' = 40.7^\circ \pm 0.4^\circ$ $\varphi' = 109.3^\circ \pm 1^\circ$ $R_x = R_y <$ $1 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$ $R_z =$ $(2.12 \pm 0.05) \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$
<i>Параметры порядка главной оси вращения</i>				
$\langle P_{20} \rangle = 0.275$ $\langle P_{22} \rangle = -0.010$ $\langle P_{40} \rangle = 0.050$ $\langle P_{42} \rangle = -0.0029$ $\langle P_{60} \rangle = 0.0065$	$\langle P_{20} \rangle = 0.046$ $\langle P_{22} \rangle = -0.026$ $\langle P_{40} \rangle = 0.030$ $\langle P_{42} \rangle = 0.020$ $\langle P_{44} \rangle = 0.028$ $\langle P_{60} \rangle = 0.00005$	$\langle P_{20} \rangle = 0.103$ $\langle P_{22} \rangle = 0$ $\langle P_{40} \rangle = 0.0073$ $\langle P_{42} \rangle = 0$ $\langle P_{60} \rangle =$ 0.00032	$\langle P_{20} \rangle = 0.100$ $\langle P_{22} \rangle = 0$ $\langle P_{40} \rangle = 0.0069$ $\langle P_{42} \rangle = 0$ $\langle P_{60} \rangle = 0.00034$	$\langle P_{20} \rangle = 0.477$ $\langle P_{22} \rangle = 0.024$ $\langle P_{40} \rangle = 0.150$ $\langle P_{42} \rangle = 0.015$ $\langle P_{60} \rangle = 0.035$

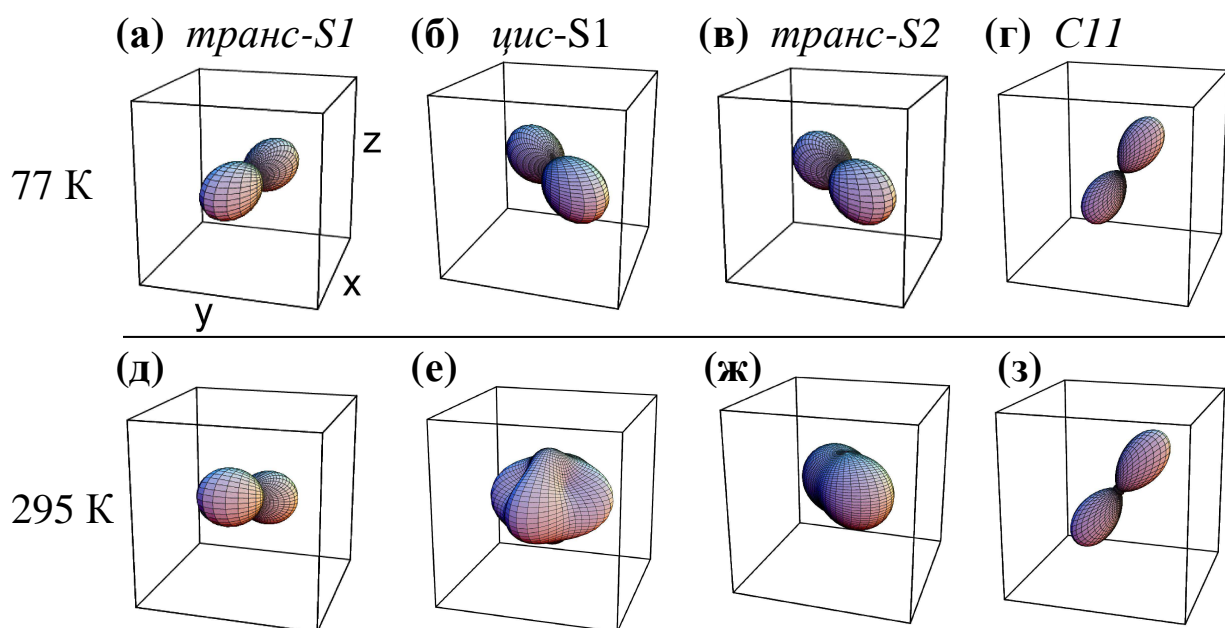


Рис. 8. Ориентационные функции распределения зондов при температурах 77 К и 295 К: (а), (д) транс-S1; (б), (е) цис-S1; (в), (ж) транс-S2; (г), (з) C11.

5. Анализ результатов. Обсуждение

5. 1. Определение осей ориентации парамагнитных молекул

Большинство изученных в настоящей работе зондов имеют орторомбическую магнитную симметрию, которая является причиной неразличимости восьми ориентаций частицы в спектре ЭПР. Эквивалентность этих ориентаций молекулы приводит к тому, что ориентационная функция распределения магнитных осей зонда выглядит как симметричная фигура из восьми “лепестков” (Рис. 9(а)). На приведённых рисунках видны только четыре “лепестка”, в связи с тем, что в данном случае лепестки попарно накладываются друг на друга. Положение максимумов ориентационной функции распределения показывает направление главной оси ориентации спинового зонда в системе координат главных осей g -тензора. В случае, приведённом на Рис. 9(а), величины углов, определяющих направление ориентационной оси, можно оценить визуально. В случае упорядоченности в порах полиэтилена (Рис. 9(б)) максимумы функции не видны вследствие перекрывания “лепестков”. Это обстоятельство не позволяет оценить углы наклона ориентационной оси из ориентационной функции распределения магнитных осей зонда.

Метод определения функции распределения ориентационной оси в явном виде позволяет получать величины углов (θ , φ), задающих направление оси ориентации относительно магнитных осей частицы. Эти углы определяются с точностью до знака или добавления угла π (один из восьми возможных наборов углов). На Рисунке 9(в),(г) показаны функции распределения ориентационной оси.

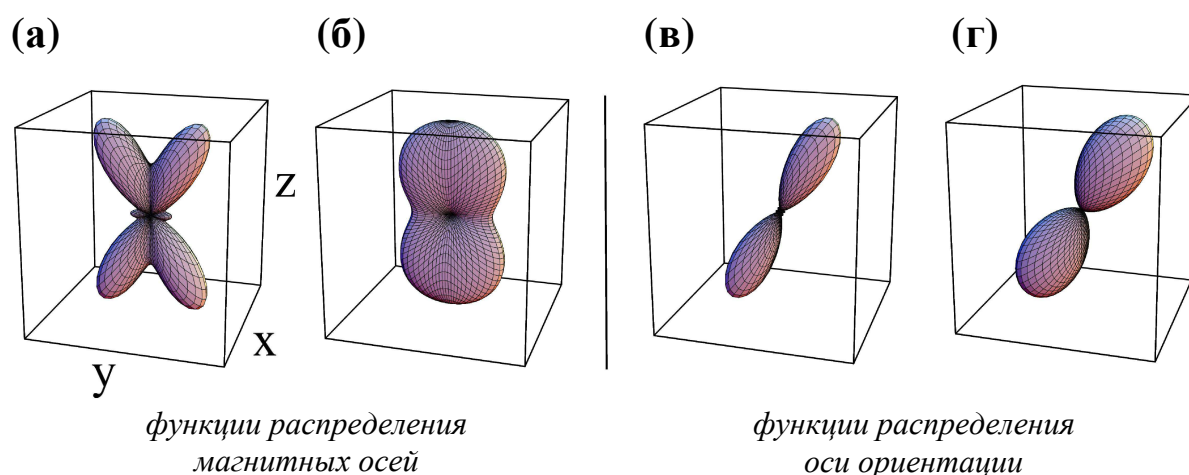


Рис. 9. Ориентационные функции распределения зонда С11 в 5СВ, ориентированном магнитным полем (а, в) и в пористом полиэтилене (б, г); (а, б) распределения магнитных осей; (в, г) распределения оси ориентации.

5.2. Сравнение функций распределения магнитных осей и функций распределения ориентационных осей

В Таблице 8 представлены вторые параметры порядка главных осей g -тензора $f(g_i)$. Видно, что для разных магнитных осей эти величины имеют разные значения. Величины $f(g_i)$ отражают различную упорядоченность осей g -тензора, однако не могут служить характеристикой молекулярной упорядоченности в целом. Более адекватной характеристикой являются параметры порядка ориентационной оси, представленные в Таблице 4. Из Таблицы 4 видно, в частности, что величина второго параметра порядка ориентационной оси для спинового зонда С11 в 5СВ составляет 0.63 ± 0.01 и 0.52 ± 0.001 для упорядоченности в магнитном поле и в пористом полиэтилене, соответственно. Эти значения находятся в хорошем согласии с литературными данными о вторых параметрах порядка нематической фазы 5СВ (0.55 до 0.65).

Табл. 8. Вторые параметры порядка главных осей g -тензора зондов С11 в 5СВ, упорядоченном в магнитном поле и в пористом полиэтилене

	<i>магнитное поле</i>	<i>пористый ПЭ</i>
$f(g_x)$	-0.35 ± 0.07	-0.32 ± 0.05
$f(g_y)$	-0.031 ± 0.006	0.042 ± 0.007
$f(g_z)$	0.38 ± 0.01	0.27 ± 0.02

5.3. Главная ось ориентации и главная ось вращения молекулы-зонда

Сравним распределения ориентационной оси, полученные разработанным методом для замороженного образца, и распределения главной оси вращения, полученные из спектров образца при повышенной температуре, с помощью метода ориентирующего потенциала.

5.3.1. Зонды С11 в 5СВ при 295 К, упорядоченность в пористом ПЭ

Из Рисунка 8(г, з) видно, что ориентационные функции распределения зондов С11 в 5СВ при 295К и при 77 К подобны друг другу. Параметры порядка, соответствующие этим функциям распределения (Таблицы 4 и 7), также близки. Наклон оси функции распределения при 77 К ($\theta = 34^\circ$, $\varphi = 90^\circ$) близок с направлением главной оси вращения при 295 К ($\theta' = 40^\circ$, $\varphi' = 109^\circ$). В данном случае результаты, полученные с помощью двух методов, находятся в согласии.

5.3.2. Зонды S1 и S2 в 5СВ при 295К, упорядоченность в пористом ПЭ

Ориентационные функции распределения для образцов при 77 К, полученные разработанным нами методом, показаны на Рисунке 8(а, б, в). Функции, полученные для этих же образцов при 295 К представлены на Рисунке 8(д, е, ж). Функции распределения зонда *цис*-S2 полностью совпадают с функциями распределения *транс*-S2 и поэтому не показаны.

Из Рисунка 8(а, д) и Таблиц 4 и 7 видно, что функции распределения зонда *транс*-S1 при 77 К и при 295 К качественно подобны. Эти функции, однако, различаются величинами параметров порядка. Параметры порядка для 77 К демонстрируют несколько большую степень ориентированности. Кроме того, величины углов θ и θ' различаются на $\sim 17^\circ$. По-видимому, эти различия отражают расхождение оси ориентации и оси вращения спинового зонда.

Распределения зонда *транс*-S2 при 77 К и при 295 К (Рис. 8(в, ж)) также качественно подобны, однако параметры порядка функции распределения при 295 К значительно ниже, чем при 77 К. Это может объясняться большей, по сравнению с S1, вращательной подвижностью нитроксильного фрагмента, который связан с азобензольной частью молекулы гибкой алкильной цепью.

Функции распределения зонда *цис*-S1 при 77 К и при 295 К кардинально различаются (Рис. 8(б, е)). Распределение зонда *цис*-S1 при 295 К выглядит физически нереалистичным, а значения соответствующих параметров порядка неправдоподобно малы. Такой результат моделирования, по-видимому, объясняется существенным расхождением осей ориентации и вращения в молекуле спинового зонда *цис*-S1. В рамках подхода ориентирующего потенциала определяется ориентационное распределение оси вращения парамагнитной молекулы, поэтому в данном случае полученная функция не отражает реальное ориентационное упорядочение молекул зонда.

5.5. Высшие параметры порядка

Информативность высших параметров порядка ориентационного распределения можно наглядно показать, построив функции распределения ориентационной оси, зависящие от одного угла β между главной осью ориентации молекулы и осью анизотропии образца. На Рисунке 10 ориентационная функция распределения для образца, содержащего С4 в ориентированном ЖК-полимере, построена с учётом параметров до 6-го порядка включительно (сплошная линия), до 4-го порядка (пунктир) и до 2-го

порядка (точки). Видно, насколько сильно различаются эти функции. Функция до 2-го порядка заходит в область отрицательных значений, что не имеет физического смысла. Функция до 4-го порядка имеет два минимума на 60° и 120° , а также локальный максимум при 90° . Такие особенности функции распределения в данном случае необъяснимы. Функция до 6-го порядка имеет область ненулевых постоянных значений между $\sim 50^\circ$ и $\sim 130^\circ$, которая соответствует изотропной ориентации некоторой небольшой части молекул в образце. Наличие неупорядоченных молекул в упорядоченном образце является вполне естественным. Таким образом, параметры высокого порядка несут в себе информацию о важных особенностях ориентационных распределений.

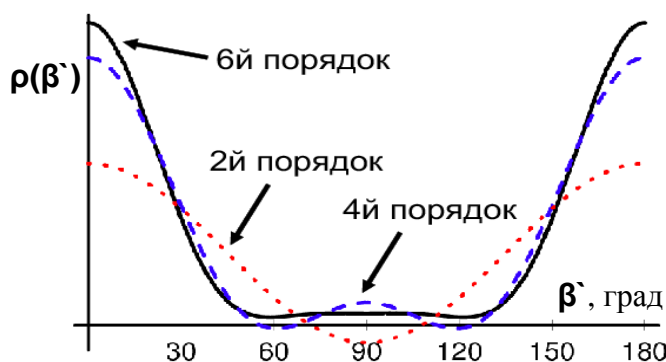


Рис. 10. Функции распределения оси ориентации спинного зонда S4 в ориентированном анизотропной подложкой ЖК-полимере (для свежеприготовленного образца, 77 К); функции построены с использованием усеченного ряда (3) до 2-го порядка (точки), до 4-го порядка (пунктир), до 6-го порядка (сплошная линия).

5.6. Сравнение величин параметра порядка, полученных с помощью метода ЭПР и оптической спектроскопии

Важной стадией тестирования и развития предлагаемого метода является сравнение результатов, полученных с его помощью, с результатами другого метода исследования молекулярной упорядоченности. С помощью оптической спектроскопии в УФ-видимом диапазоне определяют величину оптического дихроизма образца (формула (1)), которая представляет собой второй параметр порядка вектора дипольного момента оптического перехода. В Таблице 8 представлены значения вторых параметров порядка, найденные с помощью разработанного метода, и величины оптического дихроизма для нескольких систем.

В случае анион-радикала дихлорида главная ось ориентации направлена вдоль вектора дипольного момента оптического перехода. Как видно из Таблицы 8, второй параметр порядка, определённый с помощью метода ЭПР, совпадает с величиной оптического дихроизма в пределах погрешности эксперимента.

Типичные значения второго параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ гребнеобразных ЖК-полимеров, определенные различными экспериментальными методами, лежат в интервале от 0.45 до 0.65. Из Таблицы 6 видно, что параметр второго порядка, определённый с помощью метода ЭПР при 295 К, равен $\langle P_2 \rangle = 0.56 \pm 0.02$, то

есть, его величина попадает в интервал литературных значений. Величина оптического дихроизма образца $d = 0.36 \pm 0.01$ несколько меньше литературных значений и ниже, чем определенный по ЭПР параметр порядка примерно на 35%. Мы предполагаем две возможных причины этого несовпадения:

1) молекулы спинового зонда С4 упорядочиваются лучше, чем молекулы красителя ASh253a;

2) направление вектора дипольного момента оптического перехода молекулы красителя не совпадает с направлением его ориентационной оси.

Вторые параметры порядка $\langle P_2 \rangle$, найденные с помощью анализа спектров ЭПР для зонда S1, находятся в хорошем согласии с соответствующими величинами оптического дихроизма образца. Можно заключить, что дипольный момент оптического перехода в данном случае совпадает по направлению с ориентационной осью молекулы зонда S1 в *транс*- и в *цис*-конфигурациях.

В случае зондов S2 нитроксильная и азобензольная группы разделены длинным алкильным фрагментом, вследствие чего наблюдается несовпадение величин второго параметра порядка для нитроксильного фрагмента и оптического дихроизма.

В целом, сравнение параметров упорядоченности, полученных двумя методами, показывает применимость метода ЭПР для количественной оценки ориентационной упорядоченности.

Табл. 8. Сравнение величин $\langle P_2 \rangle$, найденных с помощью анализа спектров ЭПР и оптического дихроизма

Матрица/зонд	Способы ориентации	$\langle P_2 \rangle$, 2-й параметр порядка по ЭПР	d , оптический дихроизм
LiCl/Cl ₂ ⁻	облучение светом	-0.10±0.01	-0.12±0.01
5CB/trans-S1	пористый полиэтилен	0.375±0.001	0.39±0.03
5CB/cis-S1		0.218±0.001	0.19±0.03
5CB/trans-S2		0.30±0.01	0.36±0.03
5CB/cis-S2		0.29±0.03	0.14±0.03
ЖК-полимер/С4, Ash253a	анизотропная подложка	0.56±0.01	0.36±0.01

5.7. Информация о различных системах, полученная с помощью метода определения ориентационных функций распределения осей ориентации спиновых зондов

На основании данных Таблицы 4 можно сделать следующие выводы:

(1) Ориентационные оси в молекулах-зондах С4, С11, С15 (нитроксильных радикалах с жёстким центральным фрагментом), упорядоченных в жидкокристаллических средах 5СВ и ЖК-полимере, направлены примерно одинаково (углы $\theta = 30\text{-}34^\circ$ и $\varphi \sim 90^\circ$). Направление ориентационной оси не зависит от длины алкильных заместителей, присоединенных к центральному фрагменту. По-видимому, упорядоченность этих зондов в нематических

жидких кристаллах обусловлена упорядоченностью жёсткого центрального фрагмента молекулы.

(2) Ориентационные оси в молекулах-зондах С4, С11, С15, упорядоченных в растянутом полиэтилене, направлены примерно одинаково (углы $\theta = 20-24^\circ$ и $\varphi \sim 90^\circ$). Ориентационные функции распределения для трёх зондов качественно подобны, однако отличаются степенью упорядоченности. Параметры порядка возрастают с увеличением длины алкильных заместителей, присоединенных к центральному фрагменту молекул. Можно сделать вывод, что упорядоченность зондов С4, С11 и С15 в растянутом полиэтилене определяется взаимодействием концевых алкильных групп с цепями полиэтилена.

(3) Параметры порядка для зондов С11, а также для зондов S1, S2 в *транс*- и в *цис*-конфигурациях в жидком кристалле 5СВ ниже в случае упорядоченности в пористом полиэтилене, по сравнению с упорядоченностью в магнитном поле. Скорее всего, это объясняется неидеальной упорядоченностью пор в плёнке пористого полиэтилена.

(4) Из анализа вида функций ориентационного распределения и направления осей ориентации для *транс*-S1 и *цис*-S1 можно заключить, что упорядоченность зондов в матрице 5СВ осуществляется в результате взаимодействия ароматических колец азобензола и ароматических колец 5СВ, как это схематически показано на Рисунке 11(а).

(5) В случае зонда S2 наличие в молекуле длинного алкильного спейсера, разделяющего азобензольную и нитроксильную группы, позволяет этим фрагментам ориентироваться независимо. То есть, азобензольный фрагмент ориентируется подобно молекулам чистого азобензола, а нитроксильный фрагмент – подобно молекулам свободного нитроксила.

(6) Ориентационная упорядоченность молекул ТЕМПОЛа, а также нитроксильного фрагмента зонда S2, определяется взаимодействием π -орбиталей связи N-O нитроксила с ароматической системой одного из колец молекулы 5СВ, как это схематически изображено на Рисунке 11(б).

Приведённые данные показывают, что разные пары примесная молекула/ориентирующая анизотропная среда демонстрируют различную природу ориентирующих молекулярных взаимодействий (Табл. 9). Одним из важнейших факторов, определяющих ориентацию примесной молекулы,

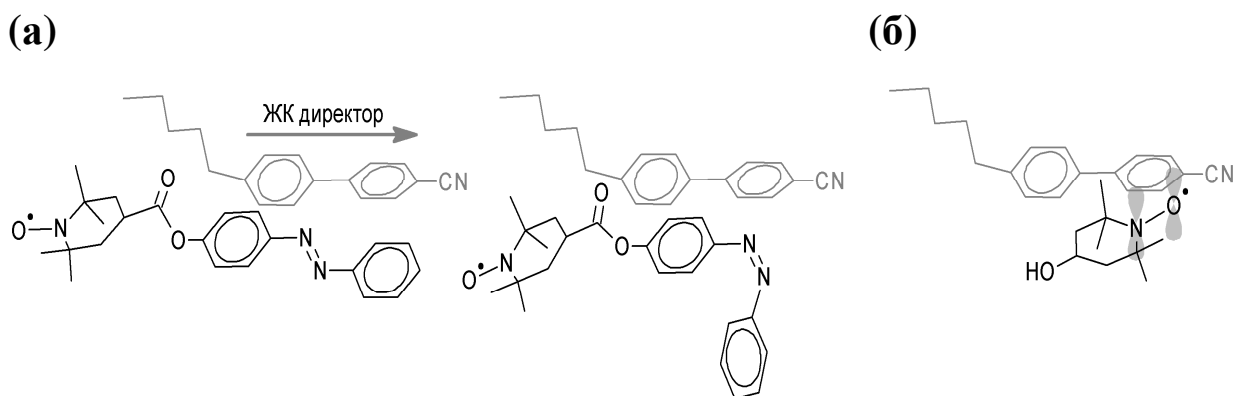


Рис. 11. Схемы взаимной ориентации молекулы жидкого кристалла 5СВ и зондов (а) S1 в *транс*- и в *цис*-конфигурациях; (б) ТЕМПОЛа.

является геометрическое и/или структурное подобие фрагментов примесной молекулы и анизотропной среды.

Приведённые примеры показывают, что полученные нами характеристики ориентационного распределения молекул зонда дают возможность делать выводы о структуре частично упорядоченных сред и природе взаимодействий между ориентирующей средой и примесной молекулой.

Табл. 9. Природа ориентирующего воздействия ориентирующих сред на спиновые зонды

<i>Зонд/матрица</i>	<i>Природа ориентирующего воздействия</i>
C4, C11, C15/ растянутый ПЭ	Структурное (геометрическое) подобие алкильных заместителей примесных молекул и макромолекул
C4/ЖК полимер	Структурное подобие центрального фенолбензоатного фрагмента молекулы зонда и фенолбензоатных боковых цепей жидкокристаллического полимера.
C4/5CB	Геометрическое подобие удлинённых ароматических фрагментов жидкого кристалла и фенолбензоатного центрального фрагмента молекулы зонда
S1/5CB, S2/5CB	Стекинговые взаимодействия ароматических групп азобензольных фрагментов примесной молекулы и ароматических фрагментов ЖК
S2/5CB, ТЕМПОЛ/5CB	Комплексообразование ароматических фрагментов ЖК и π -орбиталей NO групп нитроксильных фрагментов

Основные результаты и выводы

(1) Разработан метод, позволяющий экспериментально устанавливать направление ориентационной оси парамагнитной молекулы и определять ориентационную функцию распределения этой оси в упорядоченной матрице на основании численного анализа угловой зависимости спектра ЭПР.

(2) Разработанный метод позволяет определять величины высших параметров порядка, которые детально описывают ориентационное распределение молекул. Показано, что метод является более информативным по сравнению с известными методами определения ориентационной функции распределения магнитных осей и функции распределения молекулярных осей вращения.

(3) Показано, что разработанный метод применим, в частности, к исследованию неравновесных систем, таких как переохлажденные жидкие кристаллы и стеклообразные среды.

(4) Экспериментально определены ориентационные характеристики 9 парамагнитных молекул в 5 упорядоченных средах различной химической природы. Анализ полученных характеристик позволил выявить молекулярные взаимодействия, ответственные за ориентацию примесных молекул в различных анизотропных средах.

(5) Обнаружено, что рассмотренные парамагнитные зонды нитроксильного ряда демонстрируют в нематических жидких кристаллах и полимерах аксиальную симметрию ориентационного тензора молекулы.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Chumakova N.A., Yankova T.S., Vorobiev A.Kh. ESR study of orientation distribution function of HO₂ radicals ordered by light irradiation // *Appl. Magn. Reson.* 2008. V. 33. P. 117-126.
2. Янкова Т.С., Чумакова Н.А., Воробьев А.Х. Фотоиндуцированная ориентационная упорядоченность анион-радикалов дихлорида // *Ж. Физ. Хим.* 2011. V. 85, № 4. С. 777-783.
3. Yankova T.S., Chumakova N.A., Pomogailo D.A., Vorobiev A.Kh. Spin probe orientation distribution functions in aligned nematic liquid crystal // *Magn. Reson. in Solids. Electronic Journal.* 2011.V. 13. № 2. P. 10-13.
4. Yankova T.S., Bobrovsky A.Yu., Vorobiev A.Kh. Order parameters $\langle P_2 \rangle$, $\langle P_4 \rangle$ and $\langle P_6 \rangle$ of aligned nematic LC-polymer as determined by numerical simulation of EPR spectra // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 6010-6016.
5. Vorobiev A.Kh., Yankova T.S., Chumakova N.A. Orientation distribution function and order parameters of oriented spin probe as determined by EPR spectroscopy // *Chem. Phys.* 2012. V. 409. P. 61–73.
6. Chumakova N.A., Pomogailo D.A., Yankova T.S., Vorobiev A.Kh. The Novel Stable Nitroxide Radicals as Perspective Spin Probes for Study of Orientation Order of Liquid Crystals and Polymers // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2011. V. 540. P. 196–204.
7. Chumakova N.A., Yankova T.S. Application of EPR spectroscopy for study of the photo-orientation of paramagnetic species // Тезисы докладов Международной конференции «Modern development of magnetic resonance», Казань, Россия, 24-29 сентября 2007 г, С. 151.
8. Chumakova N., Vorobiev A., Yankova T., Pomogailo D., Ikuma N., Uchida Y., Tamura R. Orientation distribution function of nitroxide spin probes in aligned liquid crystals and stretched polymers // Book of Abstracts. Spin 2008, 5th International Conference on Nitroxide Radicals, Ancona, Italy, 7-11th September 2008, S24.
9. Янкова Т.С., Чумакова Н.А., Бобровский А.Ю., Воробьев А.Х. Исследование ориентационной упорядоченности парамагнитных молекул методами оптической и ЭПР-спектроскопии // Тезисы докладов IV Всероссийской конференции-школы «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (ChemInt2009), Московская обл., 12-15 октября 2009 г., С. 53-54.

10. Янкова Т.С., Чумакова Н.А. Метод определения ориентационной оси парамагнитного зонда // Тезисы докладов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011», Москва, 11 — 15 апреля 2011 г., С. 462.

11. Yankova T.S., Chumakova N.A., Pomogailo D.A., Vorobiev A. Kh. Spin probe orientation distribution functions in aligned nematic liquid crystal // Тезисы докладов XIV Международной молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», Казань, 20-25 июня 2011 г., С. 89-92.

12. Янкова Т.С., Бобровский А.Ю., Чумакова Н.А., Воробьёв А.Х. Определение параметра порядка ЖК-полимера с помощью ЭПР и УФ-видимой спектроскопии // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии», Москва, 6-10 октября 2011 г., С. 91.

13. Помогайло Д.А., Янкова Т.С., Чумакова Н.А., Воробьев А.Х. Ориентационные функции распределения азобензольных нитроксильных зондов // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Спектроскопия и томография электронного парамагнитного резонанса в химии и биологии», Москва, 6-10 октября 2011 г., С. 90.

14. Янкова Т.С. Ориентационные параметры порядка молекул-зондов, определенные с помощью метода ЭПР и УФ-видимой спектроскопии // Тезисы докладов XXX Всероссийского симпозиума молодых учёных по химической кинетике, Россия, Московская область, 19-22 ноября 2012 г., С. 41.