

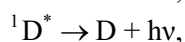
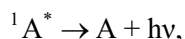
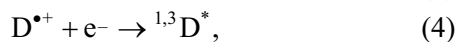
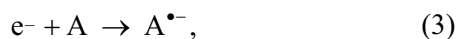
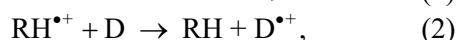
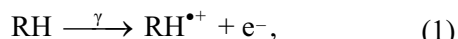
¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: svan@kinetics.nsc.ru**ВРЕМЯРАЗРЕШЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ
В РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ГЕКСАНОВЫХ
РАСТВОРОВ 1,2-ДИФЕНИЛИНДОЛА***

Обнаружено, что при увеличении концентрации 1,2-дифенилиндола в гексане происходит качественная трансформация кривых эффекта микроволнового поля в рекомбинационной флуоресценции. Путем сравнения результатов численного расчета с экспериментом оценены параметры реагирующих частиц.

Ключевые слова: радиационный трек, ион-радикальная пара, спиновое состояние, геминальная рекомбинация, спиновая корреляция, спиновая релаксация, эффект магнитного поля, эффект микроволнового поля.

Введение

В жидких углеводородах (RH) под действием ионизирующих излучений в присутствии акцепторов электронов (A) и акцепторов положительно заряженных дырок (D) происходят следующие основные процессы [1; 2]:



приводящие к образованию различных синглетных спин-коррелированных пар ($\text{RH}^{\bullet+}/e^-$), ($\text{RH}^{\bullet+}/\text{A}^{\bullet-}$), ($\text{D}^{\bullet+}/e^-$), ($\text{D}^{\bullet+}/\text{A}^{\bullet-}$) и их рекомбинации. Образующиеся в результате рекомбинации синглетно возбужденные молекулы (${}^1\text{A}^*$ и ${}^1\text{D}^*$) высвечивают квант света, который фиксируется аппаратурой.

Триплетно возбужденные молекулы (${}^3\text{A}^*$ и ${}^3\text{D}^*$) обладают обычно значительно более низким квантовым выходом люминесценции, нежели синглетно возбужденные, поэтому их вкладом в общее свечение можно пренебречь. Кроме того, триплетно возбуж-

денные молекулы светят в другой спектральной области, чем синглетные. Поэтому можно легко сделать так, что их свечение не воспринимается аппаратурой. Таким образом, интенсивность регистрируемой люминесценции пропорциональна вероятности образования в результате рекомбинации синглетно-возбужденных молекул.

Влияние магнитного поля на рекомбинационную люминесценцию вызвано спиновой эволюцией в геминальных парах и зависимостью выхода люминесценции от мультиплетности возбужденной молекулы, образующейся в результате рекомбинации. Существенной особенностью неполярных растворов является то, что при ионизации начальное расстояние в парах (обычно ~5–6 нм) значительно меньше радиуса Онзагера (~30 нм для алканов при комнатной температуре). Поэтому значительная часть пар рекомбинирует геминально, т. е. со своим материнским противоионом. При ионизации молекулы – реакция (1) – спин выбитого электрона не изменяет своего состояния. А так как в молекуле спины были спарены, то начальное спиновое состояние геминальной пары всегда синглетное. При передаче заряда на акцептор – реакции (2) и (3) – и непосредственно при рекомбинации зарядов – реакции (4), (5) и (6) – также не происходит изменения спинового состояния. Таким образом, мультиплетность образовавшейся в процессе рекомбинации возбужденной молекулы оп-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-32801).

ределяется мультиплетностью пары непосредственно перед рекомбинацией. Следовательно, мультиплетность возбужденной молекулы определяется спиновой эволюцией геминальной ион-радикальной пары с момента ионизации до рекомбинации. Постоянные или переменные магнитные поля оказывают существенное влияние на эту эволюцию. А так как излучают синглетно возбужденные молекулы, то влияние магнитных полей на спиновое состояние пары непосредственно отражается на интенсивности рекомбинационной люминесценции.

Временная зависимость интенсивности рекомбинационной флуоресценции $I(t)$ описывается следующим выражением:

$$I(t) = \frac{1}{\tau_f} \int_{-\infty}^t d\xi \Phi(t-\xi) \int_{-\infty}^{\xi} d\eta e^{\left(\frac{\xi-\eta}{\tau_f}\right)} \times \quad (7)$$

$$\times \int_{-\infty}^{\eta} G(\zeta) f(\eta-\zeta) r_{ss}(\eta-\zeta) d\zeta,$$

где τ_f , $\Phi(t)$, $G(t)$ и $f(t)$ – это время флуоресценции, приборная функция временного разрешения, функция генерации ион-радикальных пар и кинетика рекомбинации соответственно. Временная зависимость населенности синглетного состояния ион-радикальных пар

$$r_{ss}(t) = \frac{1}{4}(1-\theta) + \theta \cdot \rho_{ss}(t),$$

где $\rho_{ss}(t)$ – населенность синглетного состояния спин-коррелированных геминально рекомбинирующих пар; θ – доля спин-коррелированных пар. Зависимость интенсивности рекомбинационной флуоресценции от постоянных или переменных магнитных полей целиком определяется влиянием магнитного поля на $\rho_{ss}(t)$. При перекрестных рекомбинациях в шпоре доля синглетных состояний всегда равна $\frac{1}{4}$, так как при такой рекомбинации отсутствует спиновая корреляция. В работе [3] было показано, что при рекомбинации в многочастичном треке доля геминальных рекомбинаций быстро (за несколько пикосекунд) выходит на плато. Поэтому при анализе магнитных эффектов можно пользоваться только одним числом – долей спин-коррелированных пар θ . На долю спин-коррелированных пар могут влиять также релаксационные процессы.

При облучении жидких неполярных растворов практически все время с момента иони-

зации до рекомбинации партнеры пары находятся на значительном расстоянии друг от друга (десятки нанометров), так как при их сближении до расстояния порядка 1–2 нм происходит практически мгновенная рекомбинация. Поэтому диполь-дипольным и обменным взаимодействием между партнерами пары всегда можно пренебречь. Спиновая эволюция определяется взаимодействием электронного спина со спинами ядер (сверхтонкое взаимодействие), с внешними магнитными полями и процессами спиновой релаксации.

Сверхтонкое взаимодействие с магнитными ядрами приводит к тому, что синглетное состояние становится нестационарным и возникают переходы между S и T_0 состояниями системы с частотой, пропорциональной разности резонансных частот партнеров пары (рис. 1) Это приводит к периодическому изменению населенности синглетного состояния и как следствие к осцилляциям в кинетике рекомбинационной люминесценции. Эти осцилляции носят название квантовых биений и давно уже наблюдаются в эксперименте [4–7].

Наложение резонансного поля СВЧ также приводит к осцилляциям в кинетике люминесценции вследствие вынужденных переходов между T_0 и T_+ , а также T_0 и T_- триплетными состояниями с частотой ω_1 , пропорциональной амплитуде резонансного СВЧ-поля B_1 , как показано на рис. 1. Квантовые осцилляции в кинетике рекомбинационной флуоресценции, возникающие вследствие таких переходов, наблюдались в работах [8; 9].

В работе [10] были выяснены условия для наилучшего наблюдения индуцированных СВЧ квантовых осцилляций. Оказалось, что они наиболее ярко проявляются в случае, когда спектр ЭПР одного из партнеров пары очень широкий, что обеспечивает высокую скорость $S-T_0$ переходов. А спектр ЭПР другого партнера должен быть, наоборот, достаточно узкий. В этом случае появляется возможность при достаточно большой амплитуде микроволнового поля эффективно осуществить T_+-T_0 и T_-T_0 переходы. В этой работе впервые были экспериментально зарегистрированы проявления спин-локинга во время разрешенных эффектах микроволнового поля. Спин-локинг проявляется при больших амплитудах резонансного поля СВЧ торможением $S-T_0$ переходов. Также были выведены аналитические формулы для временной зависимости населенности синглетного состояния пары в

предельных случаях малого и большого расщепления в спектре ЭПР рекомбинирующих ион-радикалов. В работе [11] было получено точное аналитическое решение задачи с учетом спиновой релаксации.

В работе [12] была подробно рассмотрена концентрационная зависимость эффектов СВЧ-поля в растворах, содержащих гексафторбензол. Путем сравнения экспериментальных кривых эффекта СВЧ с теоретическим расчетом были получены данные о маршруте реакции спин-молекулярной перезарядки, численных значениях констант этих реакций. В этом случае не происходит качественной трансформации кривых эффекта СВЧ, так как из-за широкого спектра ЭПР анион-радикалов гексафторбензола всегда выполняется условие большого расщепления, поэтому не происходит качественной трансформации кривых эффекта СВЧ и всегда наблюдаются индуцированные СВЧ квантовые осцилляции при отсутствии эффекта спин-локинга.

Настоящая работа посвящена исследованию эффектов микроволнового поля в случае, когда изменение концентрации акцептора приводит к качественному изменению кривых. А именно, при увеличении концентрации происходит трансформация из режима квантовых осцилляций в режим спин-локинга.

Техника эксперимента и методика расчета

Для проведения экспериментов использовалась установка, изготовленная на основе наносекундного рентгеновского флуориметра [13], работающего в режиме счета отдельных фотонов. Она была подробно описана в работе [10]. Описание СВЧ-системы дано в работе [14]. Основные параметры установки: временное разрешение – 3 нс, магнитное поле B_1 в образце – до 1,2 мТл при неоднородности не более 10 %. Здесь и далее под B_1 подразумевается поле во вращающейся системе координат. Частота колебаний микроволнового поля была около 2,5 ГГц. Резонансное поле во всех экспериментах было около 88,3 мТл, что соответствует g -фактору свободного электрона.

С целью очищения *n*-гексан (99 %, «Реактив») многократно обрабатывался концентрированной серной кислотой, смесью концентрированных серной и азотной кислот, отмывался водой и после перегонки

осушался над CaCl_2 . Затем пропускаться через колонку с активированным Al_2O_3 . Критерием чистоты растворителя служила оптическая плотность, которая на длине волны 200 нм не превышала единицы для всех экспериментов. С помощью газовой хроматографии было установлено, что в очищенном таким образом *n*-гексане содержатся 2-метилпентан и 3-метилпентан в количестве 0,2 и 0,5 % соответственно. Других примесей (вплоть до 0,05 %) обнаружено не было. *n*-Терфенил- d_{14} и 1,2-дифенилиндол (Aldrich) дополнительной очистке не подвергались. Образцы обезгаживались многократными циклами перемораживания и откачки. Все эксперименты проводились при температуре 283 ± 1 К.

В работе [12] был разработан метод численного расчета населенности синглетного состояния радикальной пары с учетом микроволнового поля, сверхтонкого взаимодействия, спиновой релаксации и реакций, приводящих к изменению ядерного окружения, например процессов ион-молекулярной перезарядки между одинаковыми молекулами. Такие процессы могут происходить многократно за время до рекомбинации. Кроме этого, возможны также процессы переноса заряда на молекулу другого вещества. Зачастую такие процессы необратимы, так как происходят с выделением энергии. Поэтому за время эволюции пары такой процесс может произойти лишь однократно.

При использовании расчетных формул из [12] нужно учесть, однако, что в них присутствуют две опечатки. В формуле (25) этой работы вместо $1/F$ должно быть τ_0/F . Также должно быть $q = \omega_1 I_0 (a - s) / \tau_0$ (в работе [12] в этой формуле вместо a ошибочно стоит b).

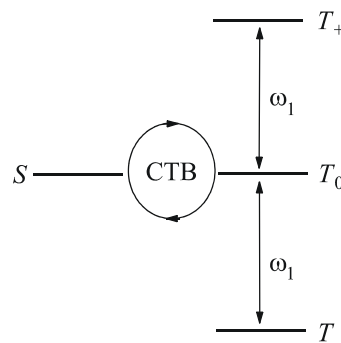


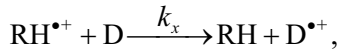
Рис. 1. Спиновая динамика в геминальной ион-радикальной паре

На рис. 2 приведен пример модельного численного расчета с учетом реакций перезарядки. Эффект микроволнового поля вычислялся по формуле:

$$\chi(t) = \frac{r_{ss}^{mw}(t)}{r_{ss}^0(t)} - 1 = \frac{\theta(\rho_{ss}^{mw}(t) - \rho_{ss}^0(t))}{\frac{1}{4}(1 - \theta) + \theta\rho_{ss}^0(t)}, \quad (8)$$

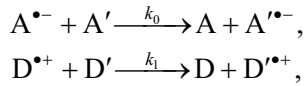
где $\rho_{ss}^{mw}(t)$ – населенность синглетного состояния спин-коррелированных геминально рекомбинирующих пар в микроволновом поле; $\rho_{ss}^0(t)$ – без микроволнового поля.

В расчете предполагалось, что электрон мгновенно захватывался на молекулу акцептора А с образованием анион-радикала $A^{\bullet-}$. При этом спектр ЭПР анион-радикала представлял собой неразрешенную неоднородно уширенную линию с шириной (между точками максимального наклона) 1 мТл. Передача заряда с дырки $RH^{\bullet+}$ на молекулу акцептора D осуществлялась в ходе реакции:



где величина k_x полагалась равной $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$.

Считалось, что $D^{\bullet+}$ имеет такой же спектр ЭПР, как и $A^{\bullet-}$. Также в расчете учитывались реакции перезарядки как положительного, так и отрицательного заряда:



где считалось, что $k_0 = k_1 = k_x = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. При расчете предполагалось, что для всех частиц времена собственной релаксации (не связанной с процессами ион-молекулярного обмена) равны: спин-решеточной – $T_1 = 1 \text{ мкс}$, спин-спиновой – $T_2 = 0,2 \text{ мкс}$.

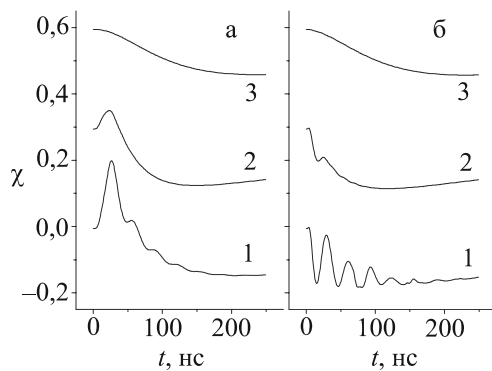


Рис. 2. Численный расчет эффектов микроволнового поля с учетом ион-молекулярной перезарядки с узким (а) и широким (б) спектром ЭПР дырки растворителя. Концентрация акцепторов 10^{-3} M (1), 10^{-2} M (2), 10^{-1} M (3). $B_1 = 1,1 \text{ мТл}$, $\Theta = 0,3$

Как видно (рис. 2, а), при узком спектре ЭПР дырки растворителя (синглетная линия) при данных значениях параметров и при не очень больших концентрациях акцепторов наблюдается эффект спин-локинга. С увеличением концентрации акцептора амплитуда эффекта падает. Когда концентрация становится достаточно большой (в нашем случае это $0,1 \text{ M}$), для того чтобы спектр ион-радикалов стал однородным вследствие ион-молекулярной перезарядки, спиновая эволюция определяется исключительно релаксационными процессами. В этом случае эффект спин-локинга исчезает.

Если дырка имеет широкий спектр ЭПР (неоднородно уширенная линия с шириной между точками максимального наклона 5 мТл), то при низкой концентрации акцептора (10^{-3} M) наблюдаются индуцированные СВЧ квантовые осцилляции, спадающие со временем из-за релаксации и перехвата положительного заряда на акцептор (рис. 2, б). При увеличении концентрации акцептора амплитуда осцилляций резко спадает и возрастает скорость их затухания. При данном выборе значений параметров эффект спин-локинга практически не проявляется.

Результаты и обсуждение

В качестве акцептора электронов и дырок нами использовался 1,2-дифенилиндол (DPI), спектр ОД ЭПР (оптически детектируемый ЭПР) которого приведен на рис. 3. Спектр является наложением линий катион- и анион-радикалов DPI. 1,2-Дифенилиндол является хорошим акцептором как положительного, так и отрицательного заряда, имеет большой квантовый выход (0,9) и короткое время (2 нс) флуоресценции, а также высокую растворимость.

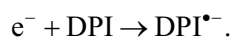
На рис. 4, а тонкими непрерывными линиями приведены результаты экспериментов для растворов 1,2-дифенилиндола в гексане при $B_1 = 1,12 \text{ мТл}$. Эффект микроволнового поля вычислялся следующим образом:

$$\chi(t) = \frac{I_{mw}(t)}{I_0(t)} - 1, \quad (9)$$

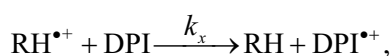
где $I_{mw}(t)$ – интенсивность флуоресценции в присутствии СВЧ-поля, а $I_0(t)$ – в отсутствие. Как видно из формулы (7), при достаточно хорошем временном разрешении установки и коротком времени высвечивания люминофора, когда $I(t) \approx f(t)r_{ss}(t)$, формула (9) совпадает с формулой (8), по которой идет теоретический расчет.

Как видно из рисунка, при концентрации DPI 10^{-3} М наблюдаются индуцированные СВЧ квантовые осцилляции, амплитуда которых быстро падает со временем. Наличие этих осцилляций свидетельствует о широком спектре ЭПР у катион-радикала растворителя. При повышении концентрации DPI до 10^{-2} М осцилляции исчезают и наблюдается форма кривой эффекта СВЧ, типичная для появления спин-локинга. При дальнейшем увеличении концентрации DPI до $7 \cdot 10^{-2}$ М эффект спин-локинга сохраняется при существенном уменьшении амплитуды. Однако эффект не пропадает совсем, как это можно было ожидать на основании модельных численных расчетов (см. рис. 2).

Для объяснения результатов эксперимента были проделаны численные расчеты спиновой динамики с учетом релаксации и ион-молекулярной перезарядки. В расчетах предполагался мгновенный захват электрона на молекулу 1,2-дифенилиндола:



Учитывалась также передача положительного заряда с дырки растворителя на молекулу 1,2-дифенилиндола с константой k_x



а также перенос положительного и отрицательного заряда с одной молекулы DPI на другую:



Константы скорости реакции для этих процессов предполагались равными.

На рис. 4 жирными линиями показаны результаты численных расчетов. Используя в этих расчетах значения параметров, при которых удалось добиться наилучшего соответствия с экспериментом, приведены ниже:

Параметр	Концентрация, М		
	10^{-3}	10^{-2}	$7 \cdot 10^{-2}$
T_1 , нс	450	350	250
T_2 , нс	140	140	140
ΔB_{pp} , мТл	0,9	0,7	0,45
T_1^{RH} , нс	200		
T_2^{RH} , нс	60		
$\Delta B_{pp}^{\text{RH}}$, мТл	4,5		
k_1 , $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$2 \cdot 10^9$		
k_x , $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{10}$		
Θ	0,2		

Предполагалось для простоты, что катион- и анион-радикалы DPI имеют одинаковый неоднородно уширенный спектр ЭПР с шириной ΔB_{pp} (расстоянием между точками максимального наклона). Хотя из формы линии в спектре ОД ЭПР 1,2-дифенилиндола (см. рис. 3) можно предположить, что линии катион- и анион-радикалов имеют слегка разную ширину, эта небольшая разница не является существенной при симулировании кривых эффекта СВЧ. Также предполагалось, что у катион- и анион-радикалов DPI равны как время T_1 – спин-решеточной, так и время T_2 – спин-спиновой релаксации.

Подбором параметров удается добиться хорошего соответствия между экспериментом и расчетными кривыми. Причем произвол при подборе параметров не очень велик, так как изменение разных параметров вызывает различную трансформацию расчетных кривых. Кроме того, одним набором параметров необходимо описать экспериментальные кривые при существенно различающихся условиях.

Для корректного описания эксперимента приходится уменьшать ширину линии DPI при повышении концентрации акцептора. Это связано с процессами димеризации и кластеризации. При диффузионно-дрейфовом движении ион-радикал встречается с молекулами акцептора, при этом может образоваться димерный ион-радикал. В дальнейшем к нему могут присоединиться другие молекулы. Скорость процесса кластеризации очевидно возрастает при повышении концентрации акцепторов. Кроме того, при повышении концентрации равновесие сдвигается в сторону больших кластеров. Также в растворе могут существовать димерные молекулы акцептора. При повышении концентрации их количество возрастает.

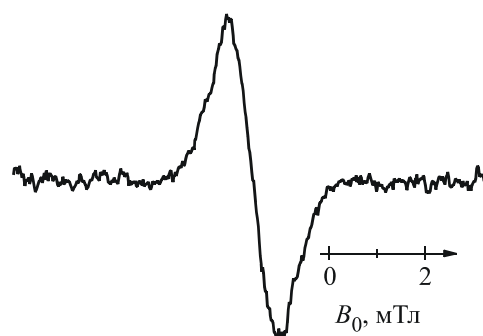


Рис. 3. Спектр ОД ЭПР раствора 10^{-3} М 1,2-дифенилиндола в н-гексане

тает. В силу этих причин при повышении концентрации димерные и многомерные ион-радикалы оказывают большее влияние на результаты эксперимента. А так как ширина спектра ЭПР у них меньше, чем у мономерных ион-радикалов, то в расчете приходится с повышением концентрации уменьшать для 1,2-дифенилиндола параметр ΔB_{pp} .

На рис. 5 приведены те же экспериментальные кривые (тонкие зашумленные линии) и теоретические (жирные линии), что и на рис. 4, для двух концентраций акцепторов. А кроме этого приведены результаты расчетов с другими значениями параметров. Расчетные кривые (рис. 5, а) соответствуют значениям k_1 , равным 10^9 (кривая 1), $4 \cdot 10^9$ (кривая 2) и $2 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ (кривая 3). Причем при расчете этих кривых производилось варьирование остальных параметров для того, чтобы добиться наилучшего согласия с экспериментом. Для аппроксимации экспериментальных данных при высоких концентрациях акцепторов приходится использовать очень низкие значения констант скорости k_1 для реакций ион-молекулярного переноса заряда (10) и (11). Причем даже увеличение k_1 с $2 \cdot 10^9$ до $4 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, что также является довольно низким значением для гексановых растворов, вызывает существенное отклонение расчетной кривой от экспериментальной, как видно из рис. 5, а. Для объяснения этого факта следует учитывать, что реакции перезарядки (10) и (11) и соответственно

величина k_1 существенно влияли бы на ход кривой эффекта СВЧ лишь при наибольшей концентрации акцепторов. Однако при высокой концентрации, как следует из работы [15], могут происходить более сложные процессы с ион-радикалами. Вокруг ион-радикалов образуются кластеры из молекул акцептора. Спиновая плотность динамически перераспределяется между молекулами кластера в ходе его теплового движения. Это вызывает необычную спиновую релаксацию (следствием этого является то, что при увеличении концентрации акцепторов приходится уменьшать время спин-решеточной релаксации ион-радикалов DPI. Реакции же (10) и (11) при высоких концентрациях в реальности не оказывают существенного влияния на форму кривых. Поэтому мы в наших расчетах вынуждены использовать существенно заниженные значения константы скорости.

Следствием упомянутых выше процессов является также сохранение эффекта спин-локинга при высокой концентрации акцептора. Аналогичные явления наблюдались в работе [16], в которой спин-локинг в стационарном ОД ЭПР эксперименте наблюдался при высоких концентрациях бифенила- d_{10} , бифенила- h_{10} , нафталина- d_8 и нафталина- h_8 в различных растворителях, что было бы невозможно из-за ион-молекулярной перезарядки вследствие превращения спектра ЭПР ион-радикалов в однородно уширенную линию частотным обменом.

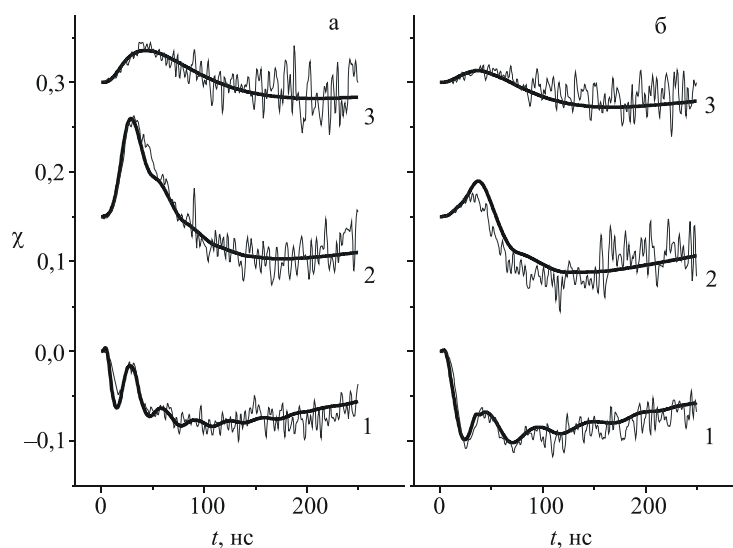


Рис. 4. Экспериментально наблюдаемый эффект микроволнового поля в рекомбинационной флуоресценции гексановых растворов 10^{-3} М (1), 10^{-2} М (2), $7 \times 10^{-2} \text{ М}$ (3) 1,2-дифенилиндола при $B_1 = 1,12 \text{ мТл}$ (а) и $0,72 \text{ мТл}$ (б) (тонкие зашумленные линии)

На рис. 5, б приведены расчетные кривые при различных значения константы скорости захвата положительного заряда с катион-радикала растворителя на акцептор k_x , равной 10^{10} (кривая 1), $4 \cdot 10^{10}$ (кривая 2) и $6,6 \cdot 10^{10}$ (кривая 3). Остальные параметры также варьировались для наилучшего согласия с экспериментом. При низких концентрациях акцептора эффект СВЧ-поля более чувствителен к параметрам катион-радикала растворителя, а также к k_x – константе скорости передачи положительного заряда с ион-радикала растворителя на акцептор. Численное значение k_x , при котором расчет наилучшим образом соответствует эксперименту, оказалось равным $6,6 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. При более низких значениях k_x наблюдается существенное расхождение между теорией и экспериментом, как видно из рис. 5, б.

На рис. 6 изображены экспериментальные кривые временной зависимости эффекта СВЧ-поля гексановых растворов 10^{-3} М 1,2-дифенилиндола, 10^{-4} М 1,2-дифенилиндола и 10^{-4} М *n*-терфенила- d_{14} , а также кривые теоретического расчета. Численные значения параметров для кривой 1 см. в табл. Для кривых 2 и 3: $\theta = 0,14$, время спиновой релаксации для катион радикала растворителя $T_2^{\text{RH}} = 10 \text{ нс}$. Времена релаксации ион-радикалов *n*-терфенила- d_{14} для кривой 3: $T_1^{\text{PTR}} = 550 \text{ нс}$, $T_2^{\text{PTR}} = 60 \text{ нс}$.

Оказалось, что для аппроксимации экспериментальных кривых при концентрации акцепторов 10^{-3} и 10^{-4} М приходится использовать существенно различные значения времен спин-спиновой релаксации T_2^{RH} (60 нс для концентрации 10^{-3} М и 10 нс для концентрации 10^{-4} М) для катион-радикалов растворителя, а также величину доли спин-коррелированных пар θ (0,14 вместо 0,2). На рис. 6 изображена расчетная кривая, наилучшим образом аппроксимирующая эксперимент (в этом случае также варьировались все параметры) при концентрации 1,2-дифенилиндола 10^{-3} М при $T_2^{\text{RH}} = 10 \text{ нс}$. Как видно, в этом случае наблюдается существенное расхождение между теорией и экспериментом. По-видимому, фазовая релаксация катион-радикалов растворителя вызвана совокупностью процессов: собственно спин-спиновой релаксацией и, возможно, некоторой химической реакцией, например реакцией распада. При повышении концентрации захват на акцептор кон-

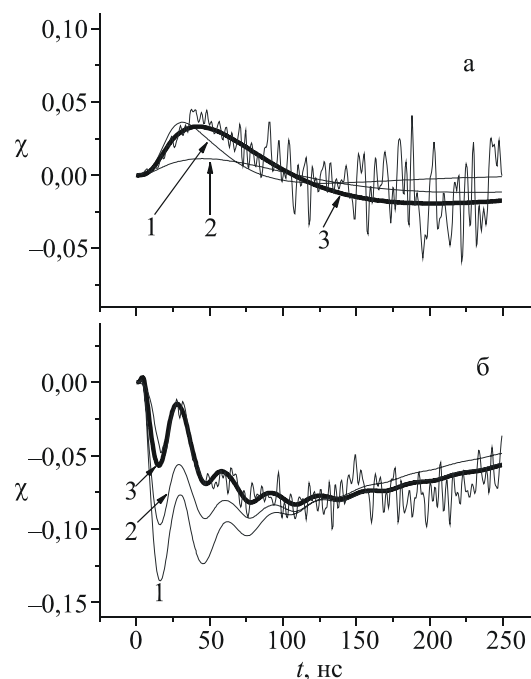


Рис. 5. Экспериментальные кривые эффекта микроволнового поля раствора $7 \cdot 10^{-2}$ (а) и 10^{-3} М (б) 1,2-дифенилиндола в *n*-гексане (тонкие зашумленные линии) и теоретические кривые при различных значениях параметров. $B_1 = 1,12 \text{ мТл}$

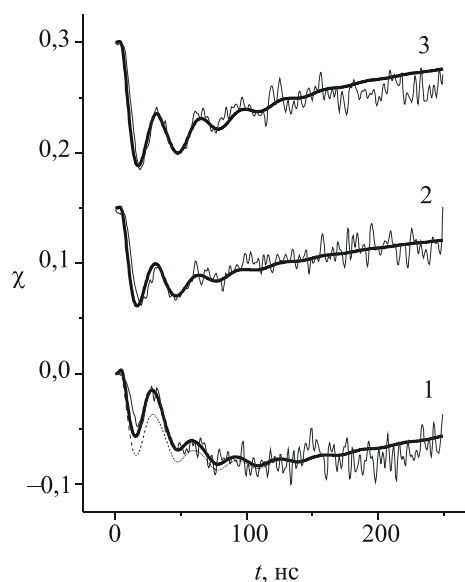


Рис. 6. Экспериментально наблюдаемый эффект микроволнового поля (тонкие зашумленные линии) для гексановых растворов 10^{-3} (1), 10^{-4} М 1,2-дифенилиндола (2) и 10^{-4} М *n*-терфенила- d_{14} (3). Жирные линии – теоретический расчет. Пунктирная линия – наилучшая аппроксимация для кривой 1 при $T_2^{\text{RH}} = 10 \text{ нс}$

курует с реакцией. При этом мы наблюдаем эффективное увеличение T_2 . Но для того чтобы подобное происходило, необходимо, чтобы кинетика реакции была неэкспоненциальна.

Список литературы

1. *Brocklehurst B.* Spin correlation effects in radiolysis // *Intern. Rev. Phys. Chem.* 1985. Vol. 4. No. 3. P. 279–306.

2. *Brocklehurst B.* Spin correlation and magnetic field effects in radiolysis // *Radiat. Phys. Chem.* 1997. Vol. 50. No. 3. P. 213–225.

3. *Lozovoy V. V., Anishchik S. V., Medvedev N. N. et al.* Monte Carlo modelling of radical ion recombination in multiparticle tracks // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 167. No. 1, 2. P. 122–128.

4. *Klein J., Voltz R.* Time-resolved optical detection of coherent spin motion for organic-radical-ion pairs in solution // *Phys. Rev. Lett.* 1976. Vol. 36. No. 20. P. 1214–1217.

5. *Klein J., Voltz R.* Time resolved magnetic modulation of ion recombination in organic solutions: spin motion in radical ion pairs // *Canadian Journal of Chemistry.* 1977. Vol. 55. No. 11. P. 2102–2106.

6. *Anisimov O. A., Bizyaev V. L., Lukzen N. N. et al.* The induction of quantum beats by hyperfine interactions in radical-ion pair recombination // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 101. No. 2. P. 131–135.

7. *Veselov A. V., Melekhov V. I., Anisimov O. A. et al.* The induction of quantum beats by the Δg -mechanism in radical ion pair recombination // *Chem. Phys. Lett.* 1987. Vol. 136. No. 3, 4. P. 263–266.

8. *Saik V. O., Anisimov O. A., Koptuyug A. V. et al.* Quantum beats in singlet-triplet transitions of radical pairs induced by a radio-frequency field // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 165. No. 2, 3. P. 142–145.

9. *Shkrob I. A., Trifunac A. D.* Magnetic resonance and spin dynamics in radical ion pairs: Pulsed time-resolved fluorescence detected magnetic resonance // *J. Chem. Phys.* 1995. Vol. 103. No. 2. P. 551–561.

10. *Anishchik S. V., Borovkov V. I., Ivanikov V. I. et al.* Microwave field effects on the time dependence of recombination fluorescence from non-polar solutions // *Chem. Phys.* 1999. Vol. 242. P. 319–330.

11. *Anishchik S. V., Verkhovlyuk V. N., Bagryansky V. A.* Time evolution of the spin state of the radical ion pair in the microwave field: an analytical solution // *J. Phys. B.* 2006. Vol. 39. P. 2231–2246.

12. *Morozov V. A., Gorelik E. V., Lukzen N. N. et al.* Manifestation of ion-molecular charge transfer in the kinetics of microwave field effect on recombination fluorescence // *Chem. Phys. Letters.* 2000. Vol. 325. P. 106–114.

13. *Анищик С. В., Григорянц В. М., Шеболаев И. В. и др.* Импульсный рентгеновский флуориметр с наносекундным разрешением // *ПТЭ.* 1989. № 4. С. 74–76.

14. *Анисимов О. А., Анищик С. В., Боровков В. И. и др.* Сверхвысокочастотная система для импульсного рентгеновского флуориметра // *ПТЭ.* 1999. № 2. С. 92–94.

15. *Mashnin A. S., Anishchik S. V., Borovkov V. I. et al.* Paramagnetic relaxation of radical cations in alkane solutions as measured by time-resolved magnetic field effects // *Applied Magnetic Resonance.* 2001. Vol. 20. P. 473–482.

16. *Koptuyug A. V., Saik V. O., Anisimov O. A. et al.* Spin-locking in concentration-narrowed OD ESR spectra // *Chem. Phys.* 1989. Vol. 138. P. 173–178.

Материал поступил в редколлегию 15.10.2007