

На правах рукописи

ИВАНОВ Михаил Юрьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ЭПР

01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель **Федин Матвей Владимирович**
доктор физико-математических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты **Комаровских Андрей Юрьевич**
кандидат физико-математических наук, с.н.с.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Володин Александр Михайлович
доктор химических наук, в.н.с.
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится “22” апреля 2020 года в 15-00 часов на заседании Диссертационного совета Д 003.014.02 при ФГБУН Институте химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) по адресу: 630090, Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХКГ СО РАН и на сайте <http://kinetics.nsc.ru>. Текст автореферата размещен на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации по адресу: <http://vak.minobrnauki.gov.ru>.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, Институтская, 3, ИХКГ СО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Д 003.014.02; e-mail: ref_dissovet@kinetics.nsc.ru.

Автореферат разослан “ ” _____ 2020 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

И. П. Поздняков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Ионные жидкости (ИЖ) – перспективный класс веществ, находящихся все большее количество приложений в различных областях науки и индустрии. 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. При этом многие из результатов теоретического моделирования достаточно трудно однозначно подтвердить экспериментально.

Гетерогенности в ИЖ находятся в фокусе внимания в течение последних двух десятилетий. Огромное количество информации о гетерогенностях в ИЖ было получено методами дифракции и рассеяния. В последнее десятилетие методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и криоэлектронной микроскопии успешно применялись для исследования гетерогенностей в ИЖ на нано и мезошкалах расстояний, соответственно. 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.

Степень разработанности темы исследования

В данной диссертационной работе представлено развитие подходов спектроскопии Электронного Парамагнитного Резонанса (ЭПР) с использованием различных методик и спиновых зондов для исследования гетерогенностей ИЖ. Несмотря на то, что ИЖ активно исследуются уже более 20 лет, а метод ЭПР спектроскопии является достаточно распространенным методом для исследования динамики и строения гетерогенных систем, существует крайне мало работ, посвященных приложению этого типа спектроскопии для изучения свойств и структуры ИЖ. Так, метод стационарного ЭПР применялся главным образом для исследования ИЖ в жидком состоянии и большинство работ сводилось к вычислению температурной зависимости времени корреляции зондов. Приложение достаточно информативного метода ЭПР с временным разрешением (ВР ЭПР) к исследованию гетерогенностей в ИЖ встречается в литературе лишь в одной статье, где показано, что высокая вязкость ИЖ подавляет спиновую релаксацию электронов, вызванную диффузионным вращением $ZnTPP$, авторы не проводили

детальный анализ данных ВР ЭПР. Приложение метода импульсного ЭПР для исследования свойств и структуры ИЖ не встречается в литературе вовсе. Несмотря на то, что импульсные методики ЭПР на данный момент является наиболее информативными и распространенными из всех техник ЭПР. Таким образом, учитывая высокую чувствительность методик ЭПР, а так же возможность выбора специализированных меток и экспериментальных подходов, которые позволяют получать информацию о строении и свойствах ИЖ на молекулярном масштабе, развитие приложения метода ЭПР для исследования гетерогенной структуры ИЖ в широком диапазоне температур является актуальной задачей.

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.

Научная новизна

В данной работе впервые показано, что фазовый переход стекло-жидкость в ИЖ на молекулярном уровне происходит в достаточно широком температурном окне $T \sim 160-260$ К в серии ИЖ на основе катиона имидазолия. Развита подходы ЭПР с временным

разрешением с использованием фотовозбужденных триплетных молекул к исследованию гетерогенной структуры ионных жидкостей. Также впервые исследовано влияние C2-метилирования катиона имидазолия ИЖ на формирование гетерогенностей. Впервые реализовано приложение метода импульсного ЭПР для исследования молекулярной подвижности ИЖ в стеклообразном состоянии. Установлено, что стекла ИЖ включают наноразмерные гетерогенности низкой жесткости и плотности. Впервые обнаружены и описаны структурные аномалии в серии ИЖ вблизи температур стеклования (T_g).

Теоретическая 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 контролируемыми температурой параметрами. Открытие аномалии плотности ИЖ при температурах ниже точки стеклования может иметь практическое значение для разработки новых типов криопротекторов.

Методология и методы исследования

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. 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.

Положения, выносимые на защиту. На защиту выносятся:

1. 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. 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. 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.

Достоверность работы

Достоверность выводов и результатов работы обеспечена комплексным подходом к экспериментальным исследованиям и их интерпретации с использованием современного экспериментального оборудования, экспериментальных и теоретических подходов. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися в литературе данными.

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 EFEP 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).

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.

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.

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.

Соответствие специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа соответствует п. 2 «структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях» и п. 4 «обмен и передача энергии между различными состояниями внутри молекулы и межмолекулярный энергетический обмен» паспорта специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена литературному обзору, который состоит из четырех частей. В первом параграфе предоставлена базовая информация о строении (Рисунок 1), свойствах и приложениях ИЖ, далее описано текущее состояние исследований гетерогенной структуры ИЖ в жидком и стеклообразном состоянии, описаны модели микро- и макроразнообразия. Второй параграф описывает основы метода стационарной ЭПР спектроскопии, описаны принципы моделирования стационарных ЭПР спектров нитроксильных радикалов (Рисунок 2). В третьем параграфе содержится описание основ методики ЭПР с временным разрешением, а также объектов, которые могут быть исследованы этой методикой – фотовозбужденные триплетные состояния различных молекул и комплексов. В четвертом параграфе литературного обзора обсуждаются основные аспекты импульсного ЭПР, а также даются краткие сведения о стохастических молекулярных либрациях молекул в стеклах.

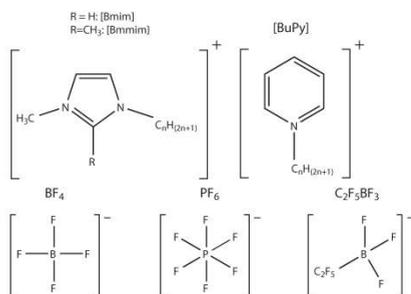


Рисунок 1. Структуры и обозначения катионов и анионов исследуемых ионных жидкостей.

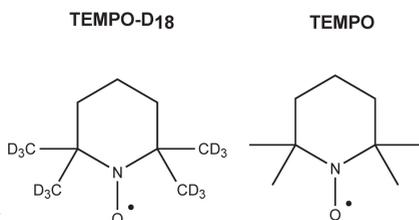


Рисунок 2. Структура нитроксильных радикалов, использованных для исследований методом стационарного ЭПР.

схема установки ЭПР с временным разрешением.

Далее описаны технические аспекты метода стационарной ЭПР спектроскопии, объяснены способы анализа экспериментальных

Вторая глава описывает детали проведенных экспериментов и экспериментальных установок, использованных в работе. Здесь приведены структура и свойства используемых ИЖ и спиновых зондов, описана методика приготовления образцов, а также детально представлена

данных, получаемых с помощью спиновых зондов. Затем обсуждаются особенности метода ЭПР с временным разрешением, и, наконец, последняя часть данной главы посвящена применению метода импульсного ЭПР для анализа стохастических либраций спиновых зондов в стеклообразных средах.

Третья глава диссертации посвящена описанию результатов соискателя при исследовании гетерогенностей в ИЖ методом стационарного ЭПР с применением нитроксильных радикалов в качестве парамагнитных зондов. Были получены и проанализированы спектры ЭПР нитроксильного радикала в серии ИЖ при различных значениях температуры. Показано, что существует температурный диапазон, в котором экспериментальный спектр может быть описан только как суперпозиция спектров двух зондов с различной молекулярной подвижностью – двух подансамблей радикалов. Первый подансамбль представляет собой иммобилизованные нитроксильные радикалы, окруженные жесткой матрицей ИЖ. Второй подансамбль относится к мобильной части радикалов, локализованных в подвижной фракции ИЖ. Температурная зависимость относительной доли каждого подансамбля может быть получена из моделирования экспериментальных спектров. В результате была получена кривая температурной зависимости относительной доли мобильного подансамбля $M(T)$ для каждой ИЖ (Рисунок 3). Таким образом, в явном виде охарактеризована температурная динамика гетерогенной структуры ИЖ в широком диапазоне температур.

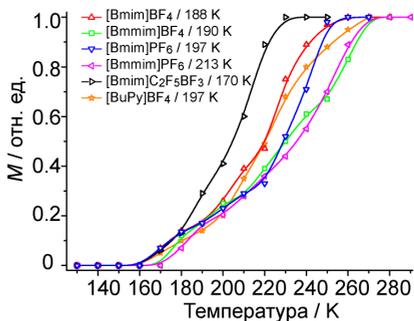


Рисунок 3. Температурная зависимость доли мобильного подансамбля $M(T)$ в серии ИЖ. В подписи указана точка стеклования T_g для соответствующей ИЖ.

По результатам моделирования был получен параметр времени корреляции зонда, который затем использовался для вычисления значения локальной микровязкости в предположении модели вращательной диффузии, которая описывается уравнением Стокса-Эйнштейна-Дебая. Вычисленное значение микровязкости оказалось более чем на порядок меньше известного литературного значения макровязкости ИЖ (Рисунок 4). Было предположено, что столь существенное отличие в значениях микро- и макровязкости вызвано специфичной организацией молекул растворителя вокруг зонда, что является проявлением гетерогенной природы ИЖ.

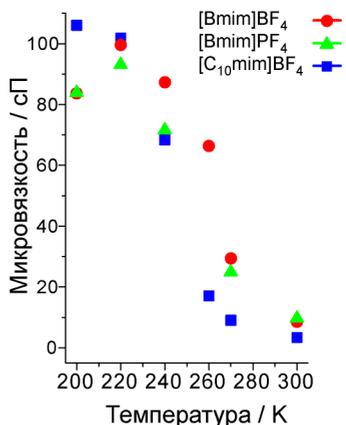


Рисунок 4. Температурная зависимость микровязкости серии исследованных ИЖ, полученная из анализа подвижности нитроксильного радикала TEMPO.

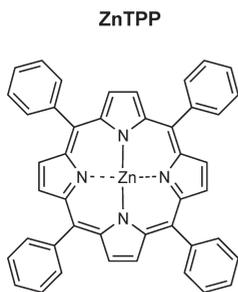


Рисунок 5. Структура молекулы ZnTPP.

Четвертая глава посвящена исследованию гетерогенностей ИЖ методом ЭПР с временным разрешением. Данная глава состоит из 4 параграфов. В *первом параграфе* содержится введение, в котором кратко описаны результаты единственного (до работ автора) известного из литературы исследования ИЖ с помощью ЭПР с временным разрешением. Во *втором параграфе* описаны результаты по исследованию гетерогенной структуры C2-протонированных ИЖ с помощью зонда ZnTPP (Рисунок 5).

Были проанализированы спектры ВР ЭПР для ZnTPP, растворенного в ИЖ [Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆ и [C₁₀mim]BF₄, а также в традиционных органических растворителях толуол, глицерин и N-метилпирролидон (Рисунок 6). Было обнаружено изменение формы спектра в зависимости от задержки времени после импульса лазера

(τ_{DAF}) для образцов в ИЖ. Данное поведение было связано с наличием двух компонент в спектре ВР ЭПР. Спектр ВР ЭПР одной компоненты характеризуется довольно интенсивными и узкими пиками для Z-канонической ориентации ($B \sim 310$ и 380 мТл) и относительно быстрой релаксацией поляризации. Вторая компонента в спектре ВР ЭПР ZnTPP в ИЖ характеризуется изотропной формой спектра и большим временем релаксации, поэтому данная компонента регистрируется при длинных временах задержки τ_{DAF} .

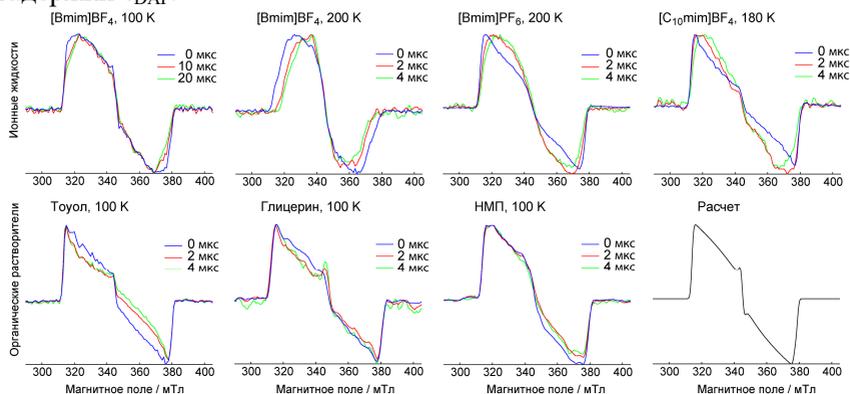


Рисунок 6. Нормированные спектры ZnTPP в серии ИЖ и стандартных растворителей, измеренные при различных временах τ_{DAF} . Окно интегрирования для каждого временного интервала составляет 1 мкс. Черной линией обозначен расчетный спектр ZnTPP.

Кинетики ВР ЭПР были проанализированы с использованием численного решения уравнений Блоха, формула (1). 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.

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

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. В

формуле (1) предположено, что $M_z^i \approx M_0^i$, где M_0^i - изначальная равновесная магнетизация, 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 у-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 кинетики ВР ЭПР с помощью биэкспоненциальной функции является возможность описания не только спада, но и подъема сигнала кинетики. В результате была получена температурная зависимость времени продольной релаксации для каждой фракции (Рисунок 7 (а,б)). Используя полученные значения времен релаксации $T_{1,1}$ и $T_{1,2}$, была проведена оценка отношения вкладов медленно и быстро релаксирующих фракций при каждом значении температуры из спектра ВР ЭПР (Рисунок 7 (в)).

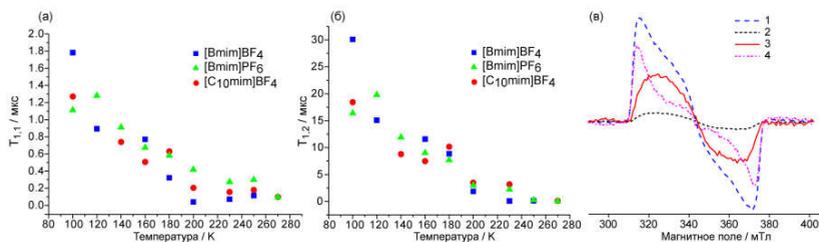


Рисунок 7. Температурная зависимость времен продольной релаксации $T_{1,1}$ (а) и $T_{1,2}$ (б) для ZnTPP в трех ИЖ. (в) Разложение ВР ЭПР спектра ZnTPP, растворенного в [Bmim]PF₆, на медленно и быстро релаксирующие компоненты. Обозначения в подписи легенды: «1» - полный спектр при 0 мкс, «2» - полный спектр при 5 мкс, «3» - медленно релаксирующая фракция, «4» - быстро релаксирующая фракция.

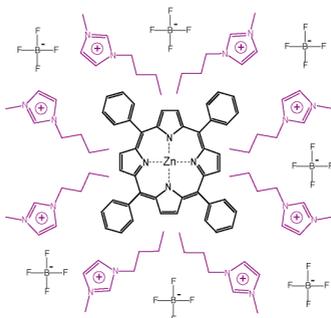


Рисунок 8. Схематическое изображение мицеллоподобных гетерогенностей ИЖ с локализованным зондом ZnTPP внутри полости, образованной алкильными хвостами катионов ИЖ.

Таким образом, было проведено комплексное сопоставление экспериментальных данных по времени релаксации спиновой поляризации в ИЖ, особенностям зависимости формы спектра ВР ЭПР от τ_{DAF} и, наконец, проведено сравнение данных результатов 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 8).

В *третьем параграфе* четвертой главы описано исследование влияния введения метильной группы во второе положение катиона имидазолия ИЖ на формирование гетерогенностей с помощью ВР ЭПР и того же зонда ZnTPP. Было проведено измерение спектров ZnTPP в четырех различных ИЖ ($[Bmim]BF_4$, $[Bmim]PF_6$, $[Bmmim]BF_4$, $[Bmmim]PF_6$) при температурах 100 и 200 К (Рисунок 9).

В результате численного моделирования экспериментальных данных были получены параметры расщепления в нулевом поле для каждого из образцов ИЖ и стандартных растворителей. Обнаружено, 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 наблюдается систематическое уменьшение параметра D и увеличение параметра E в сравнении с С2-протонированными аналогами ИЖ. Далее был проведен анализ кинетик ВР ЭПР, который выявил значительное увеличение времени релаксации в С2-метилированных ИЖ по сравнению с С2-протонированными аналогами.

Таким образом, основные закономерности, полученные методом ВР ЭПР при исследовании С2-метилированных ИЖ, могут быть объяснены различными масштабами скоростей и амплитуд движений молекулы ZnTPP в двух типах ИЖ. В С2-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.

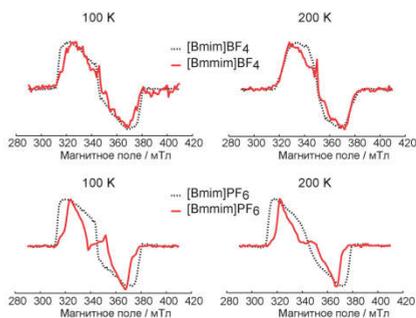


Рисунок 9. ВР ЭПР спектры ZnTPP, растворенного в серии ИЖ, при температурах 100 К и 200 К.

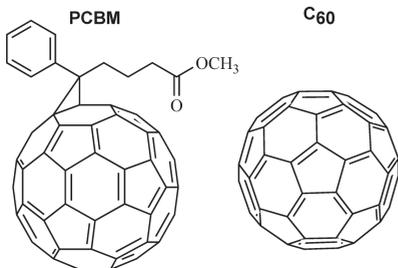


Рисунок 10. Структура молекул C_{60} и PCBM.

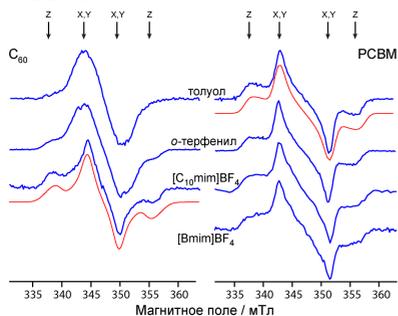


Рисунок 11. Спектры ВР ЭПР для C_{60} и PCBM при 100 К в различных стеклообразных растворителях и ИЖ. Красные кривые показывают моделирование.

В четвертом параграфе четвертой главы приведено исследование гетерогенностей ИЖ методом ВР ЭПР с помощью другого типа фотовозбужденных зондов – фуллерена C_{60} и его производной PCBM (Рисунок 10). Ввиду ограниченной растворимости данных зондов, исследование было проведено для ИЖ $[Bmim]BF_4$ и $[C_{10}mim]BF_4$, а также традиционных растворителей толуола и о-терфенила (Рисунок 11).

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. В то же время спектр ВР ЭПР C_{60} в толуоле или о-терфениле не может быть хорошо описан в отсутствие псевдовращения. ВР ЭПР спектр PCBM даже в обычных органических растворителях, толуоле и о-терфениле, четко указывает на два факта: понижение симметрии и отсутствие

изотропного псевдовращения. Спектры ВР ЭПР РСВМ в ИЖ очень похожи на соответствующие спектры, измеренные в традиционных органических растворителях. Однако более детальный анализ показывает, что пики при канонических Z-ориентациях несколько шире в ИЖ по сравнению с толуолом и о-терфенилом.

В результате проведенных в данном параграфе 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 мицеллоподобных 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 предположение вполне правдоподобно.

Пятая глава диссертации посвящена применению метода импульсного ЭПР для исследования гетерогенностей ИЖ. Ниже представлена схема эксперимента импульсного ЭПР (Рисунок 12). Использовалась последовательность двух- импульсного эхо (Рисунок 12а). Для измерения эхо-детектированного спектра в указанной последовательности фиксируют задержку между импульсами τ и плавно изменяют величину внешнего магнитного поля B (Рисунок 12б). Для исследования времени фазовой релаксации T_2 (или T_m) в импульсной последовательности варьируют задержку между импульсами при фиксированном значении магнитного поля (Рисунок 12в).

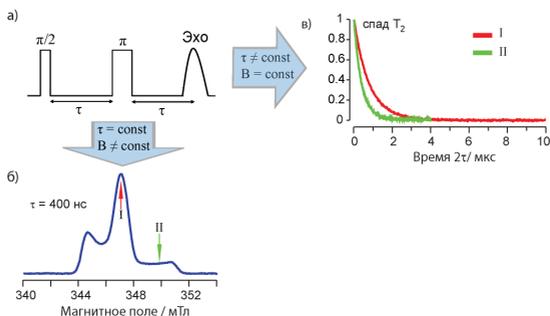


Рисунок 12. (а) Двух-импульсная последовательность спинового эхо, (б) типичный эхо-детектированный спектр нитроксильного радикала, (в) спад времени поперечной релаксации T_2 .

В данном подходе анализируются особенности либрационного движения спиновых зондов при различных температурах. Численно либрации зонда могут быть описаны путем анализа температурной зависимости параметра либраций L , определяемого для нитроксильных зондов как

$$L \equiv \frac{1}{T_m^{(II)}} - \frac{1}{T_m^{(I)}} \approx 9 \cdot 10^{16} \langle \alpha^2 \rangle, \quad (2)$$

где $\langle \alpha^2 \rangle$ - среднее значение квадрата амплитуды либраций, τ_c - время корреляции движения радикала. Для изучения характера либрационного движения парамагнитного зонда в стеклообразной матрице была измерена температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для всех исследованных ИЖ (Рисунок 13). В температурном диапазоне 80 – 150 К абсолютное значение параметра либраций $L(T)$ в ИЖ выше по сравнению со стеклами органических растворителей. Были использованы глицерин, ортерфенил, сквалан и октаацетат сахарозы (ОАС) как наиболее подходящие органические растворители, поскольку они образуют стекла в широком температурном диапазоне. 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.

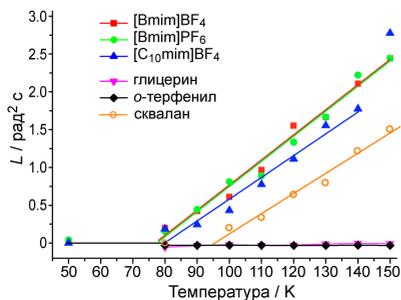


Рисунок 13. Температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для радикала в серии ИЖ и стандартных растворителях. Сплошные линии указывают линейный тип зависимости.

размеры полярной и неполярной частей ИЖ сравнимы.

При дальнейшем анализе температурной зависимости либраций спиновых зондов в ИЖ был зафиксирован новый и крайне необычный эффект, связанный со структурной перестройкой ИЖ (Рисунок 14 - 1). 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 возникновение 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 возникает аномальное подавление либраций в области $\sim 140-200$ 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.

Аномальная область {б} представляет наибольший интерес. Падение $L(T)$ означает, что жесткость локальной среды спинового зонда постепенно увеличивается с температурой при $T \sim 150-200$ К. Предполагается, что данная аномалия может возникнуть только из-

Было выдвинуто предположение, что более интенсивные либрации в ИЖ вызваны не только локализацией радикала внутри алкильных цепей, но и 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

за специфических структурных перестроек ИЖ, окружающей радикал.

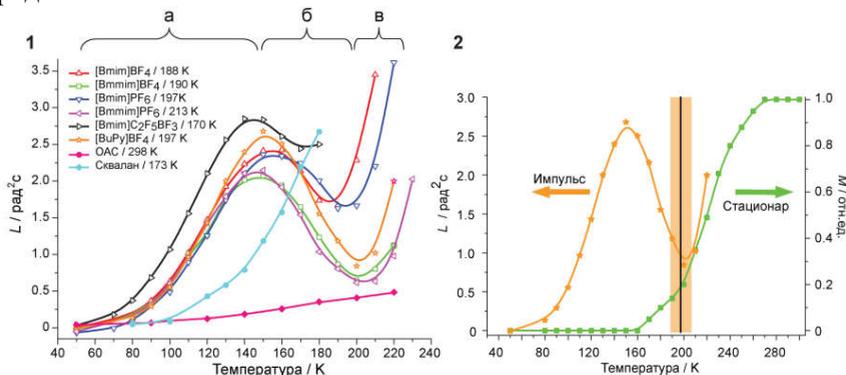


Рисунок 14. 1 - Температурная зависимость параметра либраций $L(T)$ для нитроксильного радикала в серии ИЖ и стандартных растворителей. Температура стеклования T_g для каждого растворителя указана в легенде. Области {а}, {б} и {в} обозначают режимы движения радикала, описанные в тексте. 2 - Левая шкала - температурная зависимость параметра либраций $L(T)$, правая шкала - температурная зависимость доли мобильной фракции для радикала в [BuPy]PF₆. Вертикальная линия указывает температуру стеклования T_g , измеренную автором. Оранжевый прямоугольник иллюстрирует разброс значений T_g , известный из литературы.

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 ~40-60 К ниже точки стеклования и не зависит от направления и темпа изменения температуры в ходе эксперимента. Насколько известно автору, подобное локальное уплотнение стеклообразной среды с повышением температуры никогда ранее не наблюдалось ни в одном из известных растворителей.

Крайне полезно сравнение на одной температурной шкале кривой $L(T)$, полученной методом импульсного ЭПР, и кривой $M(T)$, полученной методом стационарного ЭПР (Рисунок 14 - 2). 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 ненаблюдаемой в импульсном ЭПР, потому что электронное спиновое эхо не детектируется для вращающегося нитроксильного радикала. В то же время, стохастические молекулярные либрации, обнаруженные импульсным ЭПР, проявляются в другой фракции спиновых зондов ($1 - M(T)$), которая соответствует "неподвижному" спектру стационарного ЭПР.

Таким образом, локальная перестройка ИЖ в области наблюдаемой аномалии может быть объяснена следующим образом (Рисунок 15). Весь ансамбль радикалов, первоначально локализованных в твердой стеклообразной матрице ИЖ, делится на два подансамбля в процессе структурной аномалии. Один из подансамблей состоит из радикалов, локализованных в области пониженной плотности матрицы ИЖ; в результате эти радикалы начинают испытывать диффузионное вращение, детектируемое стационарным ЭПР (кривая $M(T)$). Однако другой подансамбль радикалов, детектируемый импульсным ЭПР (кривая $L(T)$), оказывается локализованным в областях повышенной плотности матрицы ИЖ. Таким образом, средняя плотность растворителя может оставаться постоянной, однако благодаря специфической селективности выбранных ЭПР методик, удается 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 14 - 1), остается задачей будущих исследований.

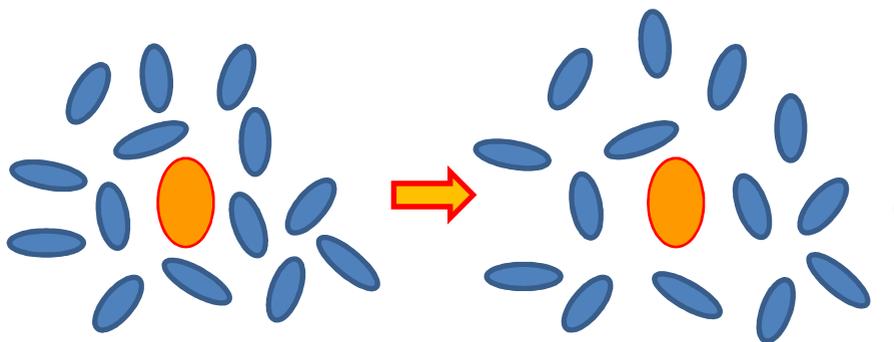


Рисунок 15. Схематическое изображение структурной перестройки ИЖ в области аномалии. Оранжевый овал изображает область локализации спинового зонда. Синие овалы - молекулы матрицы растворителя.

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 C2-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 [Bmim]BF₄, [Bmim]PF₆, [Bmmim]BF₄, [Bmmim]PF₆, [C₁₀mim]BF₄, [Bmim]C₂F₃BF₃ и [BuPy]BF₄ 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 ~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.

Статьи автора в научных журналах по теме диссертации

A1. Ivanov M.Y. Probing Microenvironment in Ionic Liquids by Time-Resolved EPR of Photoexcited Triplets / M.Y. Ivanov, S.L. Veber, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry B – 2015. – V. 119 – № 42 – P.13440–13449.

A2. Ivanov M.Y. Microscopic rigidity and heterogeneity of ionic liquids probed by stochastic molecular librations of the dissolved nitroxides / M.Y. Ivanov, O.A. Krumkacheva, S.A. Dzuba, M.V. Fedin // Physical Chemistry Chemical Physics – 2017. – V. 19 – № 38 – P.26158–26163.

A3. Ivanov M.Y. Influence of C2-Methylation of Imidazolium Based Ionic Liquids on Photoinduced Spin Dynamics of the Dissolved ZnTPP Studied by Time-Resolved EPR / M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin // Zeitschrift fur Physikalische Chemie – 2017. – V. 231 – № 2 – P.391–404.

A4. Kuzhelev A.A. Pulse EPR of Triarylmethyl Probes: A New Approach for the Investigation of Molecular Motions in Soft Matter / A.A. Kuzhelev, O.A. Krumkacheva, M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, V.M. Tormyshev, M.K. Bowman, M.V.

Fedin, E.G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry B – 2018. – V. 122 – № 36 – P.8624–8630.

A5. Ivanov M.Y. Structural Anomalies in Ionic Liquids near the Glass Transition Revealed by Pulse EPR / M.Y. Ivanov, S.A. Prikhod'ko, N.Y. Adonin, I.A. Kirilyuk, S.V. Adichtchev, N.V. Surovtsev, S.A. Dzuba, M.V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry Letters – 2018. – V. 9 – № 16 – P.4607–4612.

A6. Kurganskii I. V. Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Photoexcited Fullerenes in Ionic Liquids / I.V. Kurganskii, M.Y. Ivanov, M.V. Fedin // The Journal of Physical Chemistry B – 2018. – V. 122 – № 26 – P.6815–6822.

A7. Ivanov M.Y. Nanoscale heterogeneities in ionic liquids: insights from EPR of spin probes / M.Y. Ivanov, M.V. Fedin // Mendeleev Communications – 2018. – V. 28 – № 6 – P.565–573.

Тезисы докладов автора по теме диссертации

A1. Ivanov M.Y. Heterogeneity and microstructure of ionic liquids studied by EPR / M.Y. Ivanov, S. A Prikhod'ko, O.A. Krumkacheva, S.L. Veber, N.Yu. Adonin, S. A. Dzuba, M.V. Fedin // The 27th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids – EuCheMSIL 2018, 7-12 October 2018, (*Lisbon, Portugal*)

A2. Ivanov M.Yu. Room temperature ionic liquids microstructure revealed by EPR spectroscopy / M.Yu. Ivanov, S. A Prikhod'ko, O.A. Krumkacheva, S.L. Veber, N.Yu. Adonin, S. A. Dzuba, M.V. Fedin // The III International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology, SPCT-2018, September 10-15, 2018, (*Novosibirsk, Russia*)

A3. Ivanov M.Yu. Microstructuring of ionic liquids studied by time-resolved EPR of photoexcited triplets / M.Yu. Ivanov, S. A Prikhod'ko, S.L. Veber, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin // APES-2016 (*Irkutsk, Russia*)

A4. Ivanov M.Yu. Microstructuring of ionic liquids studied by time-resolved EPR of photoexcited triplets / M.Yu. Ivanov, S. A Prikhod'ko, S.L. Veber, E.G. Bagryanskaya, M.V. Fedin // X^{th} EFEP (*Turino, Italy*)

A5. Ivanov M.Yu. Spin dynamics of ZnTPP in room-temperature ionic liquids studied by Time-Resolved EPR / M.Yu. Ivanov, S.L. Veber, M.V. Fedin // School for young scientists "Magnetic resonance and magnetic chemical and biological physics" 2014 (*Novosibirsk, Russia*)

A6. Ivanov M.Yu. Spin dynamics of ZnTPP in room-temperature ionic liquids [bmim]PF₆ and [bmim]BF₄ studied by Time-Resolved EPR / M.Yu. Ivanov, S.L. Veber, M.V. Fedin // Modern Development of Magnetic Resonance – 2013 (*Kazan, Russia*)