

УДК 541.64.539.199:543.422.27

МОДЕЛЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ ЭПР СПИНОВЫХ ЗОНДОВ В ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ¹

© 1996 г. Л. И. Анциферова, Е. В. Валова

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 30.01.96 г.

Найдена обобщенная математическая формулировка модели молекулярной динамики в неоднородных средах. В модели учтены случайные изменения в режиме стохастических анизотропных вращений молекулы. Такой подход оправдывает себя при описании двухкомпонентных систем, подобных, например, липид-белковым мембранам (где молекула совершает то быстрые движения в липидном слое, то медленные вблизи поверхности белка). В рамках этой модели разработана компьютерная программа для расчета спектров ЭПР, основанного на строгом теоретическом подходе и современных алгоритмах. Произведены расчеты спектров с целью интерпретации экспериментальных спектров нитроксильного зонда в вулканизированной смеси СКН-26 (70%) и ПВХ (30%). Достигнуто согласие между экспериментальными и теоретическими спектрами. Сделан вывод, что режим медленных скачкообразных поворотов зонда время от времени прерывается по крайней мере двумя поворотами, быстро следующими один за другим.

Подавляющее большинство объектов физико-химических, биофизических, полимерных и медицинских исследований обладают микронеоднородной структурой. Во многих случаях микронеоднородность является определяющей чертой исследуемых объектов и подлежит специальному изучению. К таким объектам относятся, например, композиционные материалы, липид-белковые мембранны, полимеры, пришитые к поверхности и т.п.

Экспериментальные данные, полученные методом ЭПР спиновых меток и зондов, отражают двухкомпонентную структуру многих из них: наблюдаемые спектры ЭПР содержат сигналы медленно и быстро вращающихся меток (или зондов). Для мембран, например, быстро вращаются зонды в липидном бислое и медленно – вблизи поверхности белка. Аналогичным образом происходит движение метки, “пришитой” к свободному концу полимерной цепочки, другой конец которой прикреплен к твердой поверхности: вследствие хаотических движений свободного конца цепочки метка то быстро движется в растворе, то замедляется вблизи поверхности. Сложный характер молекулярно-динамических процессов в микрогетерогенных объектах усложняет проблему интерпретации спектров ЭПР меток и зондов. Оценка физически значимых параметров молекулярных движений возможна только с помощью компьютерного моделирования спектров, осно-

ванного на строгом теоретическом подходе и приемлемой модели молекулярной динамики.

К одной из первых попыток интерпретации спектров ЭПР спин-зондов в неоднородных системах можно отнести расчеты спектров, представленных в Атласе [1]. Часть из них представляют собой парные суперпозиции спектров, рассчитанных для разных частот изотропного вращения зонда. Такая интерпретация сигнала ЭПР спин-зондов в микронеоднородной среде основана на простом подходе, предполагающем наличие двух популяций зондов, локализованных в разных микрообластях и поэтому различающихся частотами вращения. Другой, использованный в работе [1], подход предполагал наличие непрерывного распределения зондов по частотам изотропного вращения. Результирующий сигнал ЭПР рассчитывали в виде свертки по частотам вращения с заданными функциями распределения (гауссовой и прямоугольной).

Развитые [1] модельные представления с успехом использованы для интерпретации спектров ЭПР нитроксильных зондов в волокнах хлопка и натурального шелка [2–6]. Выявлена активационная микронеоднородность различных аморфных участков натуральных полимеров [3], их разная роль в процессах фотодеструкции [4–6], оценена критическая доза УФ-облучения [6]. В рамках представлений о наличии двух популяций зондов, претерпевающих анизотропные вращения разной интенсивности, с успехом интерпретированы спектры ЭПР спин-меченого ПММА в этилацетатном растворе [7].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5043).

Современный уровень биофизических, биохимических, медицинских и полимерных исследований предъявляет повышенные требования к качеству интерпретации экспериментальных данных и ставит задачу разработки более реалистических моделей молекулярных движений, приближенных к условиям эксперимента. Настоящая работа посвящена решению именно этой задачи и расчета спектров ЭПР с использованием современных алгоритмов на базе современной компьютерной техники.

Многочисленные экспериментальные данные последних лет [8–15] свидетельствуют о том, что простые парные суперпозиции спектров быстро и медленно вращающихся зондов неудовлетворительно описывают экспериментально наблюдаемые спектры ЭПР спин-меток и зондов во многих объектах с очевидной двухкомпонентной структурой. Большинство авторов [8–15] главную причину этого видят в наличии обмена между двумя популяциями зондов (меток). Показано [8–10], например, что результаты исследования мембран методами ЯМР и ЭПР согласуются с моделью, в которой спин-меченные липиды быстро переходят из состояния относительно свободного движения в липидном бислое к заторможенному вблизи белка, встроенного в мембрану. По спектрам ЭПР спиновых зондов в образце кожной ткани (функционирующей как первичный кожный барьер) выявлены [11] два состояния зонда – в белковом окружении и в окружении липидов. Сделан вывод, что кинетика обмена между ними играет важную роль для понимания механизма защитных свойств кожи и разработки модели "химии поверхности".

Очевидно, что кинетика обмена между свободным и адсорбированным состояниями молекулы играет важную роль в понимании многих проблем, так или иначе связанных с взаимодействием между веществом и твердой поверхностью (например, цеолитов [12, 13]). Вывод о наличии быстрого обмена между одиночными молекулами ПАВ в водном растворе и их безводными агрегатами сделан авторами работы [14], исследовавшими структуру обращенных мицелл методом ЭПР зонда. К аналогичному выводу пришли авторы публикации [15], изучавшие методом ЯМР динамику и структуру пленки, образуемой ПАВ на поверхности силикагеля. При интерпретации спектров ЭПР зонда в многослойных липидных системах авторы [16] пришли к выводу, что движения зонда лучше всего описываются как быстрые беспорядочные движения в потенциальной яме с медленными переходами между ямами.

Обобщая результаты многих исследований физико-химических проблем, выполненных магнитно-резонансными методами для систем с развитой внутренней поверхностью, можно однозначно сказать, что учет обмена между разными динамическими состояниями спин-зонда (или метки) при расчете спектров ЭПР "поставлен на повестку дня".

Около 20 лет назад в работах [17, 18] одного из авторов настоящей статьи было получено стохастическое уравнение Лиувилля для двух популяций радикалов, различающихся подвижностью с учетом переходов между ними

$$\frac{d\sigma^b}{dt} = -i[H, \sigma^b] - \frac{1}{\tau_b} L_\Omega \sigma^b - n^b P_{bm} \sigma^b + n^m P_{mb} \sigma^m \quad (1)$$

$$\frac{d\sigma^m}{dt} = -i[H, \sigma^m] - \frac{1}{\tau_m} L_\Omega \sigma^m - n^m P_{mb} \sigma^m + n^b P_{bm} \sigma^b$$

Здесь H – гамильтониан, L_Ω – оператор вращательной диффузии; σ , τ , n – спиновая матрица плотности, время корреляции вращений и относительная доля радикалов. Индексы "б" и "м" соответствуют "быстрой" и "медленной" популяции; P_{bm} и P_{mb} – вероятности перехода из "быстрой" популяции в "медленную" и наоборот, в равновесных условиях $P_{bm}n^b = P_{mb}n^m$. Оператор вращательной диффузии был выбран в форме, соответствующей некоррелированным скачкам ориентации. Схематическое изображение случайных изменений угловой переменной в такой модели представлено на рис. 1. Разработанная компьютерная программа позволила произвести многочисленные расчеты спектров, большая часть которых составила содержание двух глав Атласа [1]. В расчетах варьировались все параметры модели в широком диапазоне их значений, что позволило установить характер изменения формы линии при возрастании скорости обмена (от простой суперпозиции двух спектров к спектру с неким средним значением τ) и пределы чувствительности формы линии ЭПР к частоте обмена. Побудительной причиной серии проведенных расчетов был чисто умозрительный интерес, поскольку экспериментальные данные, свидетельствующие о необходимости учета обмена между двумя динамическими состояниями радикала, в то время отсутствовали. Предполагалось, что использованная в расчетах модель может реализоваться в сольватирующих смесях.

Несколько лет назад, изучая спектры ЭПР спин-мечеными фосфолипидами в мембранах с встроенными белками, авторы работ [9, 10] пришли к выводу, что при расчете спектров необходимо учитывать взаимодействие липида с поверхностью белка. Они сделали это, задав время жизни липида на его поверхности. Тем самым был учтен обмен между двумя популяциями липидов – относительно свободно двигающимися в липидном слое мембранны и заторможенными поверхностью белка. При расчете спектров использовали связанные обменом уравнения Блоха. Сравнение с экспериментом показало, что в изученных системах частота обмена низка ($\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$). Эти работы следует отнести к первой попытке учета обмена при расчете спектров, которая была стимулирована экспериментом. С точки зрения строго-

сти теоретического подхода использование стохастического уравнения Лиувилля вместо уравнений Блоха следует признать предпочтительным.

Возвращаясь к проблеме учета обмена между двумя популяциями различающихся подвижностью радикалов при расчете их спектров ЭПР, мы преследовали две цели: разработать наиболее общую математическую формулировку модели сложных движений молекулы в неоднородной среде и создать компьютерную программу расчета спектров ЭПР, основанного на строгом теоретическом подходе – стохастическом уравнении Лиувилля и современных алгоритмах его численного решения. Обе цели следуют одной стратегической линии, которой мы придерживаемся в своей работе – рассчитывать спектры по возможности без каких-либо допущений, упрощающих расчеты, но недостаточно физически обоснованных или ограничивающих сферу приложения расчетов. С нашей точки зрения, при расчете спектров разумно использовать как можно более общую математическую формулировку модели движений, которая допускает многовариантное построение физических моделей. Интерпретация экспериментальных спектров ЭПР в этом случае сводится к определению значений параметров математической модели, при которых рассчитанный спектр совпадает с экспериментальным. Построение же физической модели молекулярной динамики видится как результат исследования зависимостей параметров математической модели от температуры и других физико-химических условий эксперимента.

В наиболее общей формулировке динамика молекулы в неоднородной среде представляется как стохастический процесс, параметры которого меняются случайным образом, а именно скачками между заданными наборами значений. Другими словами, молекула в неоднородной среде может осуществлять стохастические движения в разных режимах (каждый из которых характеризуется набором динамических и других параметров), а смена режимов происходит скачком, от случая к случаю. Соответствующее модели стохастическое уравнение Лиувилля выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma^1}{dt} &= -i[H^{(1)}, \sigma^1] - L_{\Omega}^{(1)}\sigma^1 - n^1 P_{12}\sigma^1 + n^2 P_{21}\sigma^2 \\ \frac{d\sigma^2}{dt} &= -i[H^{(2)}, \sigma^2] - L_{\Omega}^{(2)}\sigma^2 - n^2 P_{21}\sigma^2 + n^1 P_{12}\sigma^1 \end{aligned} \quad (2)$$

При выводе этого уравнения в понятие "смена вращательного режима" было включено и изменение характера вращений, $L_{\Omega}^{(1)} \neq L_{\Omega}^{(2)}$ (а не только их интенсивности, как в случае уравнения (1)). К числу параметров, которые могут меняться при смене вращательного режима, отнесены также параметры магнитных взаимодействий, $H^{(1)} \neq H^{(2)}$; тем самым учтено, что микроокружения радика-



Рис. 1. Случайные скачкообразные изменения угловой переменной в обобщенной модели стохастических вращений молекулы в неоднородных средах. $t_m = 1/P_{mb}$ – среднее время пребывания молекулы в режиме медленных поворотов с временем корреляции τ_m ; $t_b = 1/P_{bm}$ – среднее время пребывания молекулы в режиме быстрых поворотов с временем корреляции τ_b .

ла могут различаться полярностью. В качестве достаточно общей модели движения молекулы в каждом из двух возможных режимов рассматривали аксиально-симметричные вращения в изотропной среде. Принципиально, что в спектрах ЭПР проявляются только результирующие вращения в фрагменте $N-O$, оставляя "за кадром" движения различных частей радикала относительно друг друга, равно как и движения макромолекулы, к которой пришит радикал-метка. Самая общая модель движения в фрагменте $N-O$ (полностью анизотропные вращения) описывается, как известно, шестью динамическими параметрами. Предположение об аксиальной симметрии вращения не приводит к значительной потере общности модели, поскольку большинство нитроксиль-зондов обладают формой, близкой к аксиально-симметричной, а все разнообразие развитых физических моделей динамики радикала-метки, содержащих разные представления о взаимодействии метки и глобулы, сводится также в конечном итоге к аксиально-симметричным вращениям в фрагменте $N-O$. Четыре динамических параметра описывают аксиально-симметричные вращения: τ_{\perp} и τ_{\parallel} – времена корреляции вращений вокруг оси симметрии и двух перпендикулярных ей осей соответственно; α, β – полярный и азимутальный углы оси симметрии вращений относительно главных магнитных осей. Все из упомянутых выше экспериментальных ситуаций описываются данной моделью (за исключением тех, в которых среды существенно анизотропны)².

Заметим, что внутренние движения полимерной цепочки или липидной молекулы типа *транс-гош-изомеризации* также легко могут быть

² Учет анизотропии среды при расчете спектров ЭПР не представляет принципиальных сложностей и осуществляется путем внесения изменений в одну из подпрограмм.

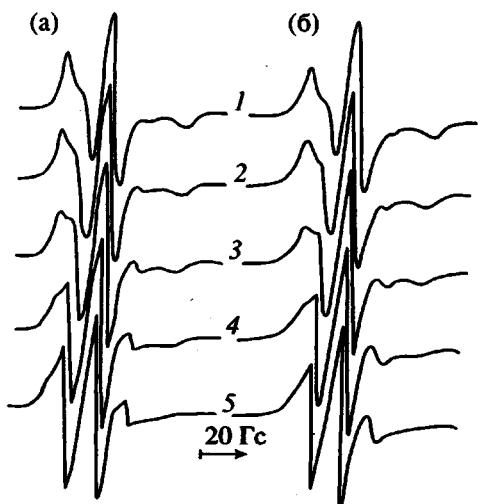


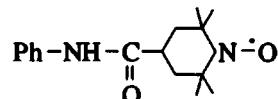
Рис. 2. Экспериментальные спектры ЭПР нитроксильного зонда в вулканизированной смеси СКН (70%) и ПВХ (30%) при 313 (1), 323 (2), 333 (3), 343 (4) и 353 К (5) (а), а также теоретические спектры, рассчитанные для двух популяций радикалов разной подвижности с обменом между ними (б).

описаны в терминах модели как случайные изменения углов α и β , поскольку при изменении конфигурации звеньев меняется ориентация магнитных осей метки относительно длиной оси молекулы [19]. Представление динамики зонда в виде быстрых беспорядочных движений в потенциальной яме с редкими перескоками между ямами [16] также укладывается в предложенную нами схему.

Общепризнанно, что использование стохастического уравнения Лиувилля и быстродействующего алгоритма Ланцоша для его численного решения [20] отвечает современному уровню компьютерных расчетов спектров ЭПР, достигнутому применительно к аксиально-симметричным вращениям радикала в однородных средах. Модифицировав алгоритм Ланцоша применительно к полученному уравнению (2) и разработав компьютерную программу, мы получили возможность на современном уровне рассчитывать спектры ЭПР в рамках описанной выше достаточно общей модели молекулярной динамики в неоднородных средах. Не касаясь результатов использования разработанной программы в чисто теоретических исследованиях, предпринятых нами в русле нового направления – многочастотной ЭПР-спектроскопии [21], остановимся на конкретном приложении расчетов для интерпретации экспериментальных спектров.

Известно, что одними из самых перспективных материалов в практических приложениях являются гетерогенные композиции на основе смесей полимеров или блок-сополимеров. Среди них наше внимание привлекли вулканизованные смеси на базе СКН (70%) и эмульсионного ПВХ

(30%), исследуемые методом ЭПР с помощью нитроксильного зонда



в лаборатории Института химической физики в Черноголовке РАН. Любезно предоставленные нам Крисюком спектры ЭПР зонда в указанной выше смеси (где использован каучук с массовой долей нитрильных групп, равной 26%), снятые на радиоспектрометре SE/X 2544 "Radiopan" при разных температурах, представлены на рис. 2а. Как видно, эти спектры сохраняют двухкомпонентную структуру в рассматриваемом диапазоне температур. При низких температурах на фоне типичного сигнала медленно вращающихся зондов едва заметен сигнал быстро вращающихся зондов (спектры 1, 2). Однако он усиливается с повышением температуры и начинает преобладать в спектре 5, где сигнал медленного вращения проявляется только в измененных "крыльях" основного сигнала.

На первый взгляд изменения экспериментального спектра с повышением температуры можно объяснить увеличением доли быстро вращающихся зондов в простой суперпозиции сигналов. Однако предварительные теоретические исследования показали, что в ряду спектров, рассчитанных для модели с обменом между двумя популяциями радикалов разной подвижности при увеличивающихся значениях частоты обмена (и прочих равных условиях), интенсивность сигнала "быстрых" зондов также увеличивается. Это означает, что при интерпретации эксперимента (на фоне обычного температурного роста молекулярной подвижности) должны быть рассмотрены как конкурентные две возможности: либо с повышением температуры увеличивается доля быстро вращающихся радикалов, либо при сохранении долей неизменными происходят все более частые переходы между популяциями "медленных" и "быстрых" зондов. Естественно, смешанный вариант также возможен.

Чтобы сделать правильный выбор между альтернативными моделями, были проанализированы изменения сигнала медленных вращений с температурой. Путем измерения и сравнения между собой уширения и сдвига крайнего высокопольного экстремума (который практически не искажен сигналом быстрых вращений) в спектрах 1–3 (рис. 2) был сделан вывод о скачкообразном характере вращений зонда согласно критериям, изложенным в наших предыдущих публикациях [21, 22]. Поэтому все дальнейшие расчеты проводили для модели скачков. При этом использованные в расчетах значения $2A_z$ находили по низкотемпературному спектру 1 (рис. 2), а остальные значения магнитно-резонансных параметров

(МРП) были выбраны в достаточной степени произвольно³, а именно: для "медленных" радикалов $A_{xx} = 8 \text{ Гц}$, $A_{yy} = 6 \text{ Гц}$, $A_{zz} = 33.9 \text{ Гц}$, $g_{xx} = 2.0085$, $g_{yy} = 2.0059$, $g_{zz} = 2.0022$, для "быстрых" радикалов $A_{zz} = 32 \text{ Гц}$ и те же значения остальных параметров.

При анализе температурных изменений сигнала быстрых вращений обращает на себя внимание тот факт, что отношения крайних "быстрых" компонент I_+/I_- экспериментального спектра аномально велики, при том что компоненты сохраняют структуру узких линий. Известно, что в области быстрых вращений $\tau < 10^{-8} \text{ с}$ отдельные компоненты спектра нитроксила сужаются с увеличением частоты вращений, но при этом отношение I_+/I_- стремится к единице. В области $\tau > 10^{-8} \text{ с}$ отношение I_+/I_- растет, но при этом компоненты уширяются (особенно высокопольная).

Кривые 1–3 на рис. 3 иллюстрируют сказанное. Они получены путем расчета спектров для изотропных и анизотропных вращений нитроксила в однородной среде при разных ориентациях выделенной оси и разных значениях $N = \tau_1/\tau_1^*$. Кривая 1 соответствует вращениям с ориентацией оси симметрии вращений (ОСВ) по Z -оси g -тензора и параметром анизотропии $N = 3, 10$. (Зависимости при $N = 3$ и 10 практически совпадают.) Кривые 2, 2' соответствуют вращениям с ориентацией ОСВ вдоль X -оси g -тензора и значениям $N = 3$ и 10 соответственно. Кривая 3 отвечает вращениям с ориентацией ОСВ вдоль Y -оси g -тензора и значениям $N = 3, 10$. В расчетах использован набор МРП для "быстрых" зондов и $\delta = 1 \text{ Гц}$. Кривая 6 на том же рисунке получена следующим образом: рассчитывались парные суперпозиции спектра "медленных" зондов с весом 0.95 ($\tau_1^* = 5.8 \times 10^{-8}, N = 3$, ОСВ вдоль X -оси g -тензора) со спектрами "быстрых" зондов (с весом 0.05), соответствующими разным значениям τ_1^* (при $N = 3$, ОСВ вдоль X -оси g -тензора); значения спектрального параметра I_+/I_- в суммарном спектре откладывались как функция τ_1^* . Для "медленных" и "быстрых" зондов использованы те же значения МРП, что приведены выше. Кривые 4 и 5 получены с помощью расчета спектров в модели двух популяций зондов с учетом обмена между ними. В расчетах использовали $\tau^* = 1.4 \times 10^{-7} \text{ с}$ (кривая 4) и $8.3 \times 10^{-8} \text{ с}$ (кривая 5). Все остальные параметры такие же, как и при расчете парных суперпозиций спектров. Значения спектрального параметра I_+/I_- в спектрах с обменом откладывались как функция от τ_1^* .

³ Это допустимо в трехсантиметровом диапазоне ЭПР. При более высоком уровне исследования следовало бы измерить параметры g -тензора по спектрам двухсантиметрового диапазона.

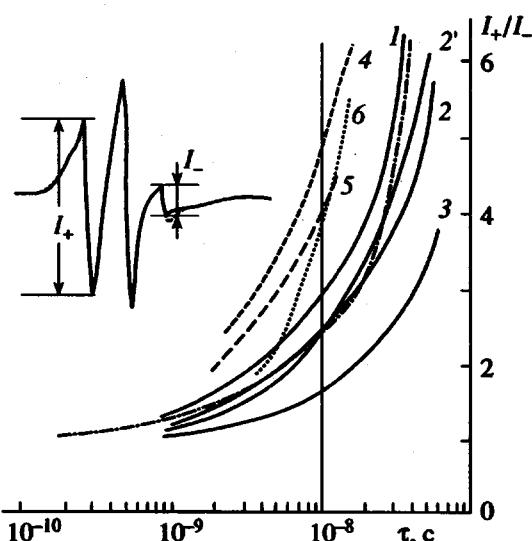


Рис. 3. Теоретические зависимости спектрального параметра I_+/I_- от времени корреляции вращений τ в спектрах, рассчитанных для модели скачкообразных поворотов радикала в однородной среде. Изотропным вращениям соответствует штрихпунктирная линия, анизотропным – сплошные линии. Слева пунктиром приведен экспериментальный спектр при 353 К (спектр 5 на рис. 2а) в сравнении с теоретическим (спектр 5 на рис. 2б).

Как видно из рис. 3, в области $\tau < 10^{-8} \text{ с}$ величина $I_+/I_- < 3$ ни при каких вращениях, в то время как в экспериментальном спектре (рис. 2, 3, спектры 5) $I_+/I_- = 6$. Это ставит под сомнение возможность описания эксперимента как простой суммы сигналов. Заметим, что среди анизотропных вращений предпочтительны вращения с Z - и X -ориентацией оси симметрии, которые дают более высокие значения I_+/I_- . Поэтому при расчете спектров использовали только эти ориентации при разных значениях параметра анизотропии. В результате сравнения с экспериментом предпочтение отдано X -ориентации и $N = 3$.

При интерпретации эксперимента придерживались в основном следующей тактики: сначала добивались совпадения внешних экстремумов (или крыльев спектра) путем варьирования параметра медленных вращений τ_1^* (при ориентации оси симметрии вращения вдоль X -оси g -тензора и $N = 3$), затем варьировали параметры быстрых вращений и доли радикалов разной подвижности. Расчеты вели двумя способами: по программе с обменом между популяциями и путем простого суммирования рассчитанного "медленного" спектра с разными спектрами быстрых вращений. Следили за величиной отношения I_+/I_- в теоретических спектрах.

При тщательном сравнении рассчитанных спектров с экспериментом было найдено, что низкотемпературный спектр 1 удовлетворительно опи-

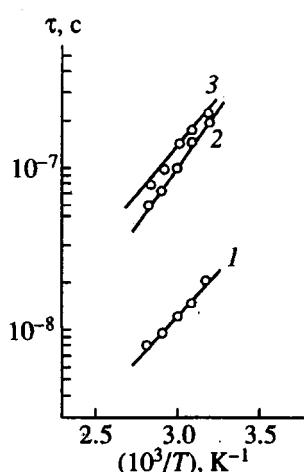


Рис. 4. Зависимости τ_1^6 (1), τ_1^9 (2) и времени жизни зонда в медленном режиме движений t^m (3) от обратной температуры, построенные для спектров рис. 2.

сывается моделью со сменой режима вращений при малой доле быстро вращающихся зондов 0.5% и большом времени жизни зонда в режиме медленных вращений $\sim 2.2 \times 10^{-7}$ с. В простой сумме спектров (рассчитанных для тех же значений МРП и динамических параметров) след “быстрого” сигнала в высокопольном крыле начинает проявляться только при 5%-ной доле. Но при этом низкопольное крыло спектра не совпадает с экспериментальным. Нам не удалось добиться их удовлетворительного совпадения ни при варьировании τ_1^6 , ни при изменении доли “быстрого” сигнала.

При подборе спектров, подходящих к следующим экспериментальным сигналам с помощью расчетов в модели с обменом, соотношение долей оставляли неизменным (“медленных” – 99.5%, “быстрых” – 0.5%). При этом мы руководствовались результатами теоретических исследований, представленных кривыми 4–6 (рис. 3), из которых следует, что большие значения отношения I_+/I_- могут быть достигнуты скорее в спектрах со сменой вращательного режима, чем в простых суммах.

Именно при таком подходе нам удалось добиться удовлетворительного описания изменения экспериментальных спектров с температурой, что демонстрирует рис. 2. Предполагалось, что радикалы осуществляют анизотропные скачкообразные повороты на среднеквадратичный угол $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle_{avg}} = 140^\circ$ с ориентацией выделенной оси вдоль X-оси г-тензора и параметром анизотропии $N = 3$. Ниже приведены значения динамических параметров, при которых достигнуто согласие с экспериментом (δ – остаточная ширина лоренцевой линии).

Для спектра 1: $\tau_1^m = 2.0 \times 10^{-7}$ с, $\delta^m = 3.0$ Гц, $t^m = 2.2 \times 10^{-7}$ с; $\tau_1^6 = 2.0 \times 10^{-8}$ с, $\delta^6 = 1.5$ Гц.

Для спектра 2: $\tau_1^m = 1.4 \times 10^{-7}$ с, $\delta^m = 2.0$ Гц, $t^m = 1.7 \times 10^{-7}$ с; $\tau_1^6 = 1.5 \times 10^{-8}$ с, $\delta^6 = 1.5$ Гц.

Для спектра 3: $\tau_1^m = 1.0 \times 10^{-7}$ с, $\delta^m = 1.5$ Гц, $t^m = 1.4 \times 10^{-7}$ с; $\tau_1^6 = 1.25 \times 10^{-8}$ с, $\delta^6 = 1.0$ Гц.

Для спектра 4: $\tau_1^m = 7.1 \times 10^{-8}$ с, $\delta^m = 1.5$ Гц, $t^m = 1.0 \times 10^{-7}$ с; $\tau_1^6 = 1.0 \times 10^{-9}$ с, $\delta^6 = 1.0$ Гц.

Для спектра 5: $\tau_1^m = 5.8 \times 10^{-8}$ с, $\delta^m = 1.5$ Гц, $t^m = 8.3 \times 10^{-8}$ с; $\tau_1^6 = 8.3 \times 10^{-9}$ с, $\delta^6 = 1.0$ Гц.

Отклонение в величинах времен на 8% не ухудшает согласие теории с экспериментом.

Значения параметров τ_1^6 , τ_1^m , $t^m = P_m^{-1}$ разработанной нами модели молекулярной динамики в неоднородных средах, при которых удалось достичь удовлетворительного совпадения теории с экспериментом, представлены на рис. 4 в зависимости от обратной температуры. Получены зависимости аррениусского типа с энергиями активации $E^6 = 20.5$, $E^m = 28.7$, $E'^m = 24.6 (\pm 1.5)$ кДж/моль для быстрых, медленных вращений и перескоков между вращательными режимами соответственно. Эти значения близки к той величине, которая приведена в монографии [23] для зонда ТЕМПО в нитрильном каучуке СКН-40 ($E = 23$ кДж/моль).

Из сравнения величин τ_1^m и t^m следует, что, поскольку среднее время жизни зонда в режиме медленных вращений в 1.5 раза больше среднего времени между двумя скачкообразными поворотами $t^m = 1.5\tau_1^m$, зонд успевает сделать один или несколько поворотов прежде, чем перейдет в режим быстрых вращений. Между величинами t^6 и τ_1^6 существует другое соотношение. В равновесных условиях, как известно, выполняется равенство $P_m\tau_1^m = P_6\tau_1^6$ или $n^m/t^m = n^6/t^6$, откуда следует, что $t^6 = n^6 t^m / n^m$, т.е. $t^6 = 0.005 t^m$, а именно при $t^m \approx 10^{-7}$ с, $t^6 \approx 5 \times 10^{-10}$ с. Приведенная величина существенно меньше $t^6 \approx 10^{-8}$ с. Это означает, что за время пребывания в режиме быстрых вращений зонд успевает сделать не более одного скачка ориентации.

Заметим, что принятая нами математическая модель содержит все возможные варианты перехода без изменения ориентации и с ее изменением на любой угол в момент перехода из одного режима в другой. Именно переходы с изменением ориентации объясняют тот факт, что обмен выявляет сигнал быстрых вращений в результате из спектре при значительно более низкой доле “быстрых” зондов, чем в простой сумме. Иными словами, переходы из медленного режима в быстрый и обратно, сопровождающиеся изменениями ориентаций, создают дополнительный вклад быстрого вращения, поскольку происходят за короткое

время $\tau^6 \approx 5 \times 10^{-10}$ с. Этот эффект отсутствует при учете обмена по методу, изложенному в работах [9, 10], который описывает только переходы с сохранением ориентации, неизменной в момент перехода.

Суммируя сказанное выше, можно вполне определенно представить движение зонда следующим образом: в течение среднего времени $\tau^m \approx 1.5 \tau_1^m$ зонд совершает не менее двух переориентаций, в среднем разделенных временем τ^m , затем за короткое время τ^6 совершает по крайне мере два поворота, т.е. среди редко случящихся поворотов иногда происходят повороты, быстро следующие один за другим.

Возможно, это связано с температурными перестройками микроокружения скорее, чем с трансляционными перескоками зонда между микрообластями, сохраняющими структуру СКН и ПВХ. Ответ на данный вопрос могут дать дальнейшие исследования зависимости динамических параметров от состава смеси, от доли нитрильных групп каучука, от температуры в широком интервале ее изменения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анициферова Л.И., Вассерман А.М., Иванова А.Н., Лившиц В.А., Наземец Н.А. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977. С. 160.
2. Юсупов И.Х., Бободжанов П.Х., Марупов Р.М., Исломов Г., Анициферова Л.И., Кольтовор В.К., Лихтенштейн Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 2. С. 369.
3. Анициферова Л.И., Костина Н.В., Марупов Р.М., Лихтенштейн Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 539.
4. Костина Н.В., Марупов Р.М., Анициферова Л.И. // Биофизика. 1987. Т. 32. № 3. С. 496.
5. Костина Н.В., Марупов Р.М., Анициферова Л.И., Лихтенштейн Г.И. // Биофизика. 1987. Т. 32. № 4. С. 660.
6. Костина Н.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1988.
7. Pilar J., Labsky J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 16. P. 3659.
8. Datema K.P., Struijt R.B., Wolfs Cor J.A.M., Hemminga M.A. // Biochim. et Biophys. Acta. 1988. V. 944. P. 507.
9. Ryba N.J.P., Horvath L.J., Watts A., Marsh D. // Biochemistry. 1987. V. 26. № 8. P. 3234.
10. Horvath L.J., Brophy P.J., Marsh D. // Biochemistry. 1988. V. 27. № 1. P. 46; № 10. P. 5296.
11. Plachy W.Z., Hatcher M.E., Rehfeld S.J. // Abstrs 6th Intern. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Firenze: Univ. of Florence, 1992. P. 77.
12. Garcia-Garibay M.A., Ottaviani M.F., Turro N.J. // Abstrs 6th Intern. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Firenze: Univ. of Florence, 1992. P. 39.
13. Garcia-Garibay M.A., Ottaviani M.F., Turro N.J. // Abstrs 6th Intern. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Firenze: Univ. of Florence, 1992. P. 163.
14. Calderaru H., Caragheorgheopol A., Donescu D., Dragutan I. // Abstrs 6th Intern. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Firenze: Univ. of Florence, 1992. P. 109.
15. Soderlind E., Stilbs P. // Abstrs 6th Intern. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Firenze: Univ. of Florence, 1992. P. 86.
16. Bobrov Yu.A., Livshits V.A. // Abstrs 6th Intern. Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. Firenze: Univ. of Florence, 1992. P. 106.
17. Анициферова Л.И. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 4. С. 794.
18. Анициферова Л.И., Корст Н.Н., Иванова А.Н., Наземец Н.С. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. № 2. С. 191.
19. Lange A., Marsh D., Wassmer K.-H., Meier P., Kothe G. // Biochemistry. 1985. V. 24. № 9. P. 4383.
20. Schneider D.J., Freed J.H. // Lasers, Molecules and Methods / Ed. by Hirschfelder J.O., Wyatt R.E., Coalson Rob. D. 1989. V. 73. Ch. X. P. 387.
21. Анициферова Л.И., Валова Е.В. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 6. С. 89.
22. Antsiferova L.I., Valova E.V. // Analysis of Spin Label Slow Motions Based on Simulating 2mm Band EPR Spectra in "Bioactive Spin Labels". Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. С. 279.
23. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. С. 126.

Molecular Dynamics Model for Inhomogeneous Media and Interpretation of the EPR Spectra of Spin Probes in Composite Polymer Systems

L. I. Antsiferova and E. V. Valova

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast', 142432 Russia

Abstract—A generalized mathematical formalism has been developed for the molecular dynamics of heterogeneous media. The model takes into account random variations in the regime of stochastic anisotropic molecular rotations. This approach is convenient for description of two-component systems such as lipid–protein membranes, where molecules perform either fast motions in the lipid layer or slow movements near the protein surface. Within the framework of the model, a computer program for the calculation of EPR spectra has been developed, which is based on a strict theoretical analysis and modern calculation algorithms. Using this program, the EPR spectra of nitroxyl probe in a vulcanized ABR–PVC (70 : 30) mixture were calculated and compared with the experimental data, showing a good agreement. It is concluded that the regime of slow jumpwise probe rotations is interrupted, from time to time, by at least two rotations rapidly following one another.