УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

621.315.592

РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В. С. Гречишкин, Н. Е. Айнбиндер

СОДЕРЖАНИЕ

I.	Введение	645
II.	Электронный парамагнитный резонанс в органических полупроводниках	647
	§ 1. Наблюдение ЭПР триплетных состояний органических кристаллов .	647
	§ 2. Триплетные экситоны в комплексах переноса заряда и других органи-	
	ческих полупроводниках	650
	§ 3. Энергия активации синглет-триплетных переходов и ширина запре-	
	щенной зоны	658
Ш.	Ядерный квадрупольный и ядерный магнитный резонансы органических	
	полупроводников	662
	§ 1. Исследование характера химических связей в комплексах переноса	
	заряда	663
	§ 2. Температурная зависимость частот	666
	§ 3. Температурная зависимость времен релаксации	669
IV.	Заключение	671
Цит	ированная литература	672

І. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие физики твердого тела в последнее десятилетие было связано не только с быстрой возможностью практического использования результатов исследований, но также с новыми экспериментальными возможностями, возникшими лишь совсем недавно. Наиболее интенсивно развивается физика полупроводников, имеющая большое практическое значение. Наряду с изучением классических неорганических полупроводников (Cu₂O, Si, Ge, InSb, InAs и т. д.), сейчас публикуется много работ, в которых сообщается об исследовании фотопроводимости различных органических соединений, их электропроводности. Органические полупроводники в последнее время привлекают все большее внимание¹. Это обусловлено прежде всего теми широкими возможностями варьирования удельных сопротивлений и типов проводимости, которые дает применение органических соединений. Органические соединения могут являться полупроводниками, как это доказали еще первые работы Вартаняна^{2, 3} по исследованию фотопроводимости этих соединений.

Работы советских ученых внесли решающий вклад в развитие учения о полупроводниках. Еще в 1931 г. Я. И. Френкель для объяснения сильного поглощения света в области уменьшения фотопроводимости ввел понятие экситона⁴. Согласно этой концепции световые кванты могут вызывать переходы электронов из заполненной валентной зоны на экситонные уровни в запрещенной зоне. При этом возникает поглощение света без возникновения проводимости. Если же электрон попадает в зону проводимости, то можно обнаружить электрический ток. Диссоциация экситонов приводит к появлению носителей тока в виде дырок и электронов. Часто предел экситонной полосы совпадает с положением дна зоны проводимости⁵, так что попадание электрона в зону проводимости эквивалентно диссоциации экситонов.

Спектроскопические исследования поглощения света позволили доказать существование экситонов и внесли ясность в понимание фотоэффекта.

Е. Ф. Гросс⁵ наблюдал узкие экситонные линии поглощения в кристалле Cu₂O при низких температурах, расположение которых в спектре отвечает формуле Ридберга при n > 2. На экситонных линиях поглощения был изучен эффект Штарка и Зеемана. Экситонное состояние в кристалле является подвижным. Экситон, перемещаясь в кристалле, может отдавать свою энергию в процессах рекомбинации, но в силу своей электрической нейтральности он не дает вклада в электрическую проводимость.

Детальная теория молекулярных экситонов была развита А. С. Давыдовым⁶. Дальнейшее развитие понятия экситона оказалось очень плодотворным и для объяснения свойств органических полупроводников.

Современная теория органических полупроводников основывается на зонной теории твердых тел⁷. С зонной теорией связаны также работы советских авторов по теории «поляронов». Теория поляронов была развита С. И. Пекаром⁸. При движении электрона в зоне проводимости вместе с ним движется и создаваемое им состояние поляризации. Такие образования называются поляронами.

Все органические полупроводники можно разделить на три класса комплексы переноса заряда, образующиеся на основе донорно-акцепторного взаимодействия из органических доноров и часто неорганических акцепторов; низкомолекулярные органические полупроводники, содержащие молекулы с сопряженными п-связями (антрацен, нафталин и т. д.); полупроводниковые полимеры. Ширина зоны проводимости в органических полупроводниках тем больше, чем больше перекрывание электронных оболочек молекул. Поскольку интегралы перекрывания в низкомолекулярных органических кристаллах малы, то удельное сопротивление их велико.

Под действием тепла или света электроны могут переходить на экситонные уровни кристалла. Благодаря туннельному эффекту электрон перемещается с молекулы на молекулу, так что возникает возможность дырочной и электронной проводимости. Электропроводность органических полупроводников может сильно изменяться при введении в образец различных примесей. Исследование полупроводниковых свойств органических соединений важно не только для создания полупроводниковых приборов, но также и в связи с их большой ролью в биохимии⁹. Недавно построены первые выпрямительные элементы на основе органических молекул¹⁰, детекторы инфракрасного излучения ¹¹; органические полу-проводники нашли себе применение в телевидении ¹². Эта новая область физики твердого тела интенсивно развивается. За последние 10 лет были открыты десятки новых органических материалов с повышенной электропроводностью (удельное сопротивление от 10⁻² до 10⁶ ом.см). Эти исследования имеют большое значение для биологии в связи с процессами передачи энергии, биокатализа, фотосинтеза, механизма цветного зрения ит.д.

При исследовании как характера химической связи, так и механизмов электрической проводимости радиоспектросконические методы, особенно ядерный квадрупольный и электронный парамагнитный резонансы, открывают совершенно новые возможности. ЯКР, по сути дела, сейчас является единственным методом, позволяющим исследовать характер химических связей в твердом теле, а ЭПР открывает огромные возможности для изучения подвижности носителей, определения энергий активации, установления характера носителей и т. д. Успехи радиоспектроскопии открыли широкую дорогу резонансным методам исследования вещества. Различные радиоспектроскопические методы, в основе которых лежит изучение резонансного поглощения радиоволн, применяются для обнаружения свободных радикалов, количественного и качественного анализа, изучения структуры и динамики кристаллических решеток, структуры молекул, для изучения кинетики химических реакций, дефектов в твердых телах и т. д. Даже простое перечисление различных применений радиоспектроскопии занимает несколько страниц текста. Данный обзор посвящен более узкой теме — исследовабию органических полупроводников методами радиоспектроскопии.

В настоящем обзоре мы не ставим своей целью изложить весь огромный материал по органическим полупроводникам, тем более, что по этому вопросу имеется уже несколько монографий^{1,13}. Между тем в последнее время в области радиоспектроскопии органических полупроводников были получены принципиальные результаты, доказывающие перспективность этих методов в подобного рода исследованиях. Насколько известно, какого-либо обобщения этих исследований не производилось. Часть данного обзора посвящена результатам, полученным в проблемной лаборатории радиоспектроскопии Пермского государственного университета. Это прежде всего относится к изучению методом ЭПР биологически важных органических полупроводников, определению энергий активации в них, а также к изучению природы химической связи и процессов спин-решеточной редаксации в ряде комплексов переноса заряда.

Подробно рассмотрены также результаты по изучению триплетных состояний комплексов переноса заряда, триплетных состояний молекул в органических полупроводниках. Концепция «триплетных экситонов» оказалась весьма продуктивной для объяснения ряда особенностей спектров ЭПР органических полупроводников.

ЭПР был впервые открыт Е. К. Завойским в Казани¹⁴. Это открытие стимулировало огромное количество работ в области радиоспектроскопии.

Учитывая, что методика эксперимента, особенно по ЭПР, достаточно хорошо описана в ряде отечественных ^{15, 16} и зарубежных монографий ¹⁷, мы не будем на ней останавливаться. Это замечание также относится к ЯКР ^{18, 19} и ЯМР ²⁰. Сущность этих явлений также достаточно хорошо изложена в указанных выше монографиях и обзорных статьях.

Поэтому мы почти не рассматриваем чисто спектроскопических проблем, а сосредоточиваем внимание на результатах исследования органических полупроводников, стремясь показать те новые возможности. которые открываются в этой перспективной области.

II. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 1. Наблюдение ЭПР триплетных состояний органических кристаллов

а) Спин-гамильтониан локальных триплетных состояний. Исследование локальных или молекулярных триплетных состояний в органических кристаллах позволяет понять многие свойства органических полупроводников. В частности, с этими работами было связано введение понятия о триплетном экситоне. Для локальных триплетных состояний была обнаружена тонкая структура линий ЭПР, обусловленная прямыми магнитными взаимодействиями между электронными спинами. Молекулы в триплетном состоянии характеризуются расщеплением спиновых состояний при отсутствии внешнего магнитного поля. Снятие трехкратного спинового вырождения может быть полным или частичным в зависимости от симметрии молекулы и природы триплетного состояния молекулярной волновой функции. В ароматических молекулах взаимодействие, отвечающее такому поведению, есть, главным образом, электронное спин-спиновое взаимодействие:

$$\mathscr{H}_{D} = g^{2}\beta^{2} \sum_{i < j} \left(\frac{\mathbf{S}_{i}\mathbf{S}_{j}}{r_{ij}^{3}} - \frac{\mathbf{3}\left(\mathbf{S}_{i}\mathbf{r}_{ij}\right)\left(\mathbf{S}_{j}\mathbf{r}_{ij}\right)}{r_{ij}^{5}} \right), \qquad (2,1)$$

где g — электронный g-фактор, β — магнетон Бора, S_i — спиновой оператор *i*-го электрона в единицах \hbar , r_{ij} — радиус-вектор между *i*-м и *j*-м электронами. Это выражение эквивалентно эффективному спин-гамильтониану ^{21, 22}:

$$\mathscr{H}_{s} = D\left(\hat{S}_{z}^{2} - \frac{1}{3}\hat{S}^{2}\right) + E\left(\hat{S}_{x}^{2} - \hat{S}_{y}^{2}\right), \qquad (2,2)$$

где *D* и *E* — константы спин-спинового взаимодействия при отсутствии внешнего магнитного поля.

При наложении внешнего магнитного поля к *Ж*. добавляется, как обычно, член зееман-взаимодействия:

$$\mathcal{F}\!\mathcal{H}_z = g\beta SH.$$
 (2,3)

Электроны, находящиеся в локальном триплетном состоянии, могут быть описаны с помощью модели, использовавшейся в ядерном магнитном резонансе для расчета спектра пары сближенных магнитных частиц. Эта ситуация эквивалентна ²⁰ случаю, рассмотренному Пейком в ЯМР для молекул кристаллизационной воды в кристаллогидратах.

Эксперименты обычно проводят при низких температурах и используют твердые растворы молекул, триплетные состояния в которых легко возбудимы, в подходящем индиферентном растворителе.

Для расчета резонансного поля, т. е. такого магнитного поля, которое создает расщепление двух энергетических уровней, равное кванту радиочастотной энергии, часто применяют полный спин-гамильтониан в несколько иной форме²³:

$$\mathscr{H} = g\beta \mathbf{SH} + D \left(\hat{S}_{z}^{2} - \frac{1}{3} \, \hat{S}^{2} \right) + E \left(\hat{S}_{x}^{2} - \hat{S}_{y}^{2} \right) = g\beta \mathbf{SH} - (X\hat{S}_{x}^{2} + Y\hat{S}_{y}^{2} + Z\hat{S}_{z}^{2}).$$
(2,4)

Связь между двумя группами констант следующая:

$$X = \frac{1}{3}D - E, \quad Y = \frac{1}{3}D + E, \quad Z = -\frac{2}{3}D.$$
 (2,5)

X, Y, Z — как раз те величины, которые стараются получить из наблюдаемого спектра ЭПР²⁴.

Очевидно, что спин-гамильтониан (2,4) по структуре входящих в него спиновых операторов совпадает с гамильтонианом, используемым в ядерном спиновом резонансе ^{25, 26}. В последнем случае подробные решения были получены, в частности, и для спина, равного 1 ^{27–29}. При отсутствии внешнего магнитного поля электронный спин-гамильтониан (2,2) эквивалентен гамильтониану, применяемому в ядерном квадрупольном резонансе.

В случае поликристаллических образцов происходит усреднение расщеплений линий ЭПР от триплетных состояний. Однако, как и в ЯМР, нара «сближенных спинов» вызывает изменение формы линий, так что возможна оценка постоянных в спин-гамильтониане (2,4).

б) Экспериментальное изучение спектров ЭПР ароматических молекул нафталина наблюдали Хатчисон и Мантум^{30, 31}. Эксперимент проводился на монокристалле раствора нафталина в дуроле при 77° К. Заселенность триплетных уровней нафталина обеспечивалась с помощью интенсивного ультрафиолетового облучения. Константы D и E получились равными $\pm 0,1006$ см⁻¹ и $\mp 0,0136$ см⁻¹ соответственно, т.е. действительно расщепление при отсутствии внешнего магнитного поля должно быть сравнимым с зееман-расщеплением. Измерения при гелиевой температуре, выполненные в работе ³², показали, что D и E имеют положительный знак.

Ван-дер-Ваальсу и де-Грооту в серии работ ^{23, 24, 33, 34} удалось показать, что ЭПР фотовозбужденных молекул в триплетном состоянии можно наблюдать и в твердых стеклообразных растворах, причем, как следует из теории ^{24, 27}, помимо переходов с $\Delta m = \pm 1$ ³⁵, в твердых растворах наблюдаются и переходы с $\Delta m = \pm 2$.

В последнее время большое количество ароматических молекул изучены ³⁶⁻⁴⁹ и продолжают изучаться с помощью парамагнитного резонанса. Триплетные возбужденные состояния молекул изучались в полициклических ароматических углеводородах (бензол, нафталин, антрацен, фенантрен и др.). в органических молекулах, содержащих азот (нитрены и т. д.) и в высокомолекулярных соединениях (пластмассы ⁴⁶ и т. п.).

Кроме того, отметим, что данные, получаемые при таких исследованиях (расщепления триплетных уровней, время жизни триплетных состояний, энергия синглет-триплетных переходов и т. д.), имеют большое практическое значение при создании лазерных устройств на органических соединениях ⁵⁰.

в) Расщепления триплетных состояний при отсутствии внешнего магнитного поля. Метод ЭПР позволяет исследовать локальные триплетные состояния органических молекул в отсутствие внешнего магнитного поля на сравнительно низких частотах (50 -- 200 *Мгц*). Однако поиск сигналов ЭПР в этом случае более сложен, чем в сильных магнитных полях, поскольку расщепления триплетных уровней заранее не известны. Возникла необходимость расчета таких расщеплений различными квантовомеханическими методами ⁵¹⁻⁵⁴.

В серии работ Гутермана с сотрудниками были вычислены константы D и E для ряда полициклических ароматических молекул, исходя из следующих соотношений:

$$\begin{pmatrix} D \\ E \end{pmatrix}_{a, b, c, d} = = \frac{g^2 \beta^2}{4hca_0^3} \int \int \varphi \left(\mathbf{r}_{1a} \right) \varphi \left(\mathbf{r}_{1b} \right) \left[\begin{array}{c} 3 \left(r_{12}^2 - 3z_{12}^2 \right) \\ 3 \left(y_{12}^2 - x_{12}^2 \right) \end{array} \right] r_{12}^{-5} \varphi \left(\mathbf{r}_{2c} \right) \varphi \left(\mathbf{r}_{2d} \right) d\tau_1 d\tau_2.$$
 (2,6)

Здесь φ (r) — нормированные $2p_z$ -функции Слетера, направление оси Z взято перпендикулярным к плоскости молекулы, a_0 — атомный радиус, индексы a, b, c, d нумеруют спиновые состояния электронов 1 и 2.

Мы не будем здесь обсуждать различные приближения (от метода двухэлектронной матрицы плотности Мак-Вини ⁵⁵ до простого метода Хюккеля МО ЛКАО ⁵⁶), применяемые разными авторами для расчетов расщеплений при отсутствии внешнего магнитного поля, поскольку они достаточно подробно обсуждены в недавних работах ^{57, 58}.

6 УФН, т. 91, вып. 4

Изучение локальных триплетных состояний молекул методом ЭПР показало, что полупроводниковый характер проводимости многих органических соединений является прямым следствием делокализации п-электронов. Энергия активации для электропроводности оказывается порядка обычных значений энергий возбуждения п-электронов и, в частности, энергий синглет-триплетных переходов.

§ 2. Триплетные экситоны в комплексах переноса заряда и других органических полупроводниках

а) Триплетные экситоны молекулярных в кристаллах И механизм электропроводности. Молекулярные органические кристаллы отличаются от неорганических рядом особенностей, которые приводяг к качественно новым свойствам. Во-первых, взаимодействие между молекулами осуществляется с помощью молекулярной или ван-дер-ваальсовой связи, являющейся самой слабой из всех основных типов связи в конденсированных системах (ионная, ковалентная, металлическая). Кроме того, эта межмолекулярная связь значительно слабее внутримолекулярной химической связи. Во-вторых, строительные блоки таких кристалдов велики и содержат сравнительно несимметричные молекулы. Поэтому каждая отдельная молекула в большинстве известных кристаллических структур взаимодействует главным образом с одной или двумя соседними молекулами. На этом основано разделение молекулярных кристаллов, проведенное в работах Мак-Коннелла и Линден-Белла 59, 60.

К кристаллам I класса относятся кристаллы, в которых существенно взаимодействие между двумя соседними молекулами, а к кристаллам II класса — когда существенно взаимодействие молекулы с двумя или большим числом соседей. Как видно будет из дальнейшего обсуждения, в кристаллах I класса (к которым главным образом можно отнести комплексы переноса заряда) могут возникать парамагнитные триплетные экситоны, что позволяет наблюдать сигналы ЭПР.

Как уже отмечалось выше, введенное впервые Френкелем⁴ понятие экситона в дальнейшем было развито во многих советских и зарубежных работах. В частности, Ванье⁶¹ дополнил понятие экситона Френкеля в приближении сильной связи электрон—дырка представлением об экситонах со слабой связью. В экситонах Ванье, в отличие от случая экситонов Френкеля, электрон и дырка принадлежат разным структурным единицам.

Представление о нейтральных экситонах, передающихся через весь кристалл, было успешно использовано для объяснения многих характерных особенностей спектров поглощения кристаллов, например связи их со спектрами изолированных молекул, давыдовским расщеплением и т. д. Однако при рассмотрении электрических и магнитных свойств молекулярных кристаллов обычная теория экситонов оказалась недостаточной. Необходимо было ввести представление о мультиплетных экситонах, т. е. экситонах в возбужденных электронных состояниях.

Возбужденные электронные состояния молекулярных кристаллов можно описывать различным образом.

В работе Лайонса ⁶² введено понятие ионизированного электронного состояния, суть которого в следующем. Поскольку ароматические молекулы (типа антрацена) обладают одновременно низким потенциалом ионизации и положительным электронным сродством, то они могут отдавать и захватывать электроны. Получающаяся таким образом пара моле-

кулярных ионов M^+ и M^- образует диполь ($\sim 4 \div 6$ Å). Энергия образования такого ионизированного состояния в ароматических кристаллах равна примерно 1-3 эв 63. Отметим, что ширина энергетической щели для проводимости в таких кристаллах также порядка 1-3 эв 63. При наложении внешнего электрического поля ток, однако, не возникает, поскольку положительные и отрицательные заряды связаны в водородоподобных орбитах и должны перемещаться попарно. Для появления тока ионная пара должна диссоциировать, что является основным процессом рождения носителей тока.

Таким образом, состояния кристалла могут быть описаны как нейтральными экситонными волнами

$$\mathbf{Y}(\mathbf{k}, 0) = N^{-1/2} \sum_{n=1}^{N} |\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)| P_n, \qquad (2,7)$$

где

$$P_n = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_{n-1} \varphi'_n \varphi_{n+1} \dots \varphi_N,$$

так и ионизированными экситонными волнами

$$X (\mathbf{k}, \mathbf{R}) = N^{-1/2} \sum_{n=1}^{V} |\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)| Q_{m, m+r}, \qquad (2,8)$$

где

$$Q_{m, m+r} = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_{m-1} \varphi_m^+ \varphi_{m+1} \dots \varphi_{m+r}^- \varphi_{m+r+1} \dots \varphi_N; \ \mathbf{R} = \mathbf{r}_{m+r} - \mathbf{r}_m;$$

здесь N — число молекул в кристалле, r_n и r_m — векторы положения молекулы, k – волновой вектор. Волновые функции невозбужденной и возбужденной молекул обозначены через φ_n и φ'_n . Посредством φ'_m и φ_{m+r} обозначены волновые функции молекул с векторами положений г, и r_{m+r}, из которых одна отдала электрон, а другая захватила его.

В последних работах 64, 45 такие возбуждения молекулярных кристаллов были названы экситонами переноса. Вследствие малости межмолекулярных взаимодействий экситоны переноса будут обладать низколежащими состояниями с отличным от нуля магнитным моментом. Такие экситоны можно назвать триплетными, поскольку их спин равен 1, как и спин обычного локального триплетного состояния.

Рассмотрим подробнее механизм образования триплетных экситонов в молекулярных кристаллах 66. Молекулярные кристаллы ароматических соединений являются уникальными в том смысле, что электронное перекрывание между соседними молекулами очень мало как в основном, так и в низшем возбужденном состояниях. В этом случае кристаллические волновые функции нулевого порядка можно выбирать в виде произведения функций ф как в основном состоянии (случай, рассмотренный Давыдовым⁶), так и в наинизшем возбужденном триплетном состоянии, в которое прямые оптические переходы из основного состояния почти запрещены вследствие правил спинового отбора.

Триплетные экситонные состояния могут быть получены путем простого расширения обычной теории экситонов 66.

Гамильтониан кристаллической жесткой решетки можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \sum_{m\alpha} \mathscr{H}_{m\alpha} + \sum_{m\alpha < n\beta} V_{m\alpha, n\beta}, \qquad (2,9)$$

где \mathscr{H}_{ma} — гамильтониан *m*-й изолированной молекулы в α-элементарной ячейке, V_{ma}, _{ng} - потенциал парного взаимодействия между молекулами. Волновые функции нулевого порядка основного и возбужденного состояний следующие:

$$\Phi_0 = A \prod_{n\beta} \varphi_{n\beta}^0, \qquad (2,10)$$

$$\Phi^{f}_{m\alpha} = A \varphi^{f}_{m\alpha} \prod_{m\alpha \neq n\beta} \varphi^{\theta}_{n\beta}.$$
(2,11)

Здесь А — оператор антисимметризации

$$A = \left[(a!)^{2N} / (hNa)! \right]^{1/2} \sum_{p} (-1)^{p} p, \qquad (2,12)$$

где a — число электронов в каждой молекуле, N — число элементарных ячеек в кристалле, h — число молекул в элементарной ячейке, $\varphi_{n\beta}^{\theta}$ волновая функция изолированной молекулы, индекс f нумерует три спиновых состояния, являющихся собственными функциями операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z^2 (т. е. S = 1 и $M = 0, \pm 1$).

Рассмотрим частный случай моноклинной симметрии кристалла с пространственной группой $C_{2\hbar}$ (например, нафталин). В элементарной ячейке такого кристалла содержится две молекулы. Учет взаимодействия одной молекулы со всеми трансляционно не эквивалентными молекулами кристалла приводит к тому, что одному значению волнового вектора k соответствуют две энергии возбуждения. При этом энергия возбуждения кристалла при переходе из основного в возбужденное состояние запишется в виде⁶⁶

$$E^{t}(k) = \Delta \varepsilon_{f} + D_{f} + E^{\pm}_{f}(k), \qquad (2,13)$$

где $\Delta \varepsilon_f$ — энергия возбуждения свободной молекулы, D_f — изменение энергии взаимодействия одной молекулы со всеми окружающими при переходе в f-е возбужденное состояние, $E_f^{\pm}(k)$ — добавка к энергии возбуждения. Одному невырожденному возбужденному состоянию свободной молекулы в кристаллах, содержащих по две молекулы в элементарной ячейке, соответствует не одна, а две полосы возбужденных состояний. Это расщепление A. C. Давыдова для триплетных состояний

$$\Delta E^{f} = E_{f}^{+}(k) - E_{f}^{-}(k) = 2 \sum_{m_{2}} \left(I_{m_{2}, n_{1}}^{f} + K_{m_{2}, n_{1}}^{f} \right), \qquad (2.14)$$

где **k** — волновой вектор. Оценить это расщепление можно, вычислив соответствующие обменные интегралы $I_{m2,n1}^{f}$ и $K_{m2,n1}^{f}$. Хотя о прямом наблюдении расщепления триплетного экситонного состояния кристалла и не сообщалось, попытки такого рода при изучении синглет-триплетных переходов уже имеются ^{67, 68}. Возможность изучения синглет-триплетных переходов в органических полупроводниках возникла в связи с применением лазерной техники. Давыдовское расщепление для триплетных состояний молекул малó. Например, для антрацена при 300° K оно по расчету около 35 см^{-1 66}.

Первое и наиболее полное изложение применения теории триплетных экситонов к спектрам ЭПР дано в работах Мак-Коннелла с сотрудниками ^{21, 59, 60}. В первой работе ²¹ показано, что, в отличие от случая локальных триплетных состояний изолированных ароматических молекул, внедренных в индиферентную матрицу, в чистых молекулярных кристаллах этих же соединений должны существовать триплетные экситоны, на которых возможно наблюдение ЭПР. При этом спектры экситонов должны качественно отличаться от спектров локальных триплетных состояний в нескольких отношениях, которые наиболее характерно проявляются, если а) имеются две или более молекул в элементарной ячейке, не связанных центром симметрии; б) давыдовское расщепление триплетных экситонных состояний велико по сравнению с константами |D| и |E|, что обычно всегда имеет место.

Мак-Коннелл и др. показали, что спектр ЭПР триплетных экситонов в чистых ароматических монокристаллах должен состоять только из двух линий *), поскольку неэквивалентность положений в элементарной ячейке не должна сказываться. К тому же, вследствие движения триплетных экситонов по кристаллу, должна отсутствовать наблюдавшаяся в случае триплетных состояний ядерная сверхтонкая структура спектров ЭПР.

Следующий шаг в работах Мак-Коннелла и др. ^{59, 60} был сделан в применении теории к спектрам ЭПР комплексных соединений (или, как их иногда называют, твердых

их иногда называют, твердых свободно-радикальных соединений). Предлагается ⁵⁹ под термином «триплетный экситон» понимать любое возбужденное состояние с S = 1, которое может распространяться по кристаллической решетке независимо от того, является ли движение чисто волновым без активационной энергии или диффузионным с энергией активации.

Первое экспериментальнос наблюдение спектров ЭПР триплетных экситонов было выполнено именно на кристаллах КПЗ, которые можно отнести к кристаллам I класса.

б) ЭПР триплетных экситонов. Целый ряд интересных физических свойств обнаружен в новом классе ионрадикальных соединений

Бромания (X=Br) N,N,N',N'-*тетраметил*- *Нодания* (X=J) парафенилендиамин (Вюрстеровский голубой) Рис. 1. Некоторые наиболее распространенные акцепторы и доноры для получения полупроводниковых комплексов переноса заряда

(КПЗ).

ионрадикальных соединений (комплексы переноса заряда), основанных на сильном электронном акцеп-

торе тетрацианохинодиметане (TCNQ)⁶⁹⁻⁷¹ (рис. 1): 1) необычное поведение статической магнитной восприимчивости при изменении температуры;

2) спектры ЭПР триплетных экситонов;

3) полупроводниковая электропроводность и ее связь со спектрами ЭПР;

4) обменное суже́ние линий парамагнитного резонанса;

5) фазовые переходы под действием сильного давления.

В работе Кеплера⁷² проводилось измерение магнитной восприимчивости комплексов TCNQ при изменении температуры. Оказалось, что магнитная восприимчивость не подчиняется закону Кюри. Было показано, что парамагнитный вклад в восприимчивость удовлетворяет соотношению

$$\dot{\chi} = \frac{2Ng^2\beta^2}{3kT} \left[1 + \frac{1}{3} e^{I/kT} \right]^{-1}, \qquad (2.15)$$

где 1 — энергия активации для синглет-триплетных переходов. На тех же образцах проводились измерения электропроводности, которая оказа-



653

^{*)} Согласно наблюдениям Хатчисона и Мангума ³¹ в монокристалле дурола с примесью молекул нафталина имеются четыре линии ЭПР локальных триплетных состояний вследствие двух неэквивалентных положений в элементарной ячейке.

лась полупроводникового типа. Отклонения, которые наблюдались в некоторых образдах, можно было объяснить наличием парамагнитных примесей (0,1-4%) с S = 1/2, парамагнитная восприимчивость которых следует закону Кюри:

$$\dot{\chi} = \frac{C}{T} . \qquad (2,15a)$$

В первых работах ^{69, 70} авторы полагали, что характер триплетных состояний следует из образования некоторой дважды заряженной сверхмоле-



Рис. 2. Спектр ЭПР триплетных экситонов вкомплексе ($\Phi_3 X C H_3$)⁺ × ×(T C N Q)⁻ при разных температурах. кулы TCNQ. Однако в последующих работах⁷¹ под влиянием идей Мак-Коннелла²¹ было сделано заключение, что в этих системах, относящихся к КПЗ, наблюдаются не «изолированные» или локализованные триплетные состояния, а триплетные экситоны.

Вследствие движения триплетных экситонов по кристаллу должно отсутствовать ядерное сверхтонкое расщепление спектра ЭПР. Поскольку сверхтонкое расщепление не было обнаружено, то авторы пришли к выводу, что частота скачков экситонов много больше величины сверхтонкого расщепления, т. е. 10⁷ гц.

По мере же увеличения температуры происходило «смазывание» и тонкой структуры спектра ЭПР, что является основным критерием наблюдения спектра от триплетных экситонов.

Следует отметить, что экситонное состояние соответствует одновременному возбуждению многих молекул в некоторой, достаточно большой, области кристалла. Эта область возбуждения может перемещаться по кристаллу. Другими словами, понятие экситона относится к системе молекул, а не к одной молекуле.

Типичный спектр ЭПР для произвольно ориентированного кристалла ($\Phi_3 X C H_3$)⁺·(T C N Q)² (где X — атомы фосфора или мышьяка) при разных температурах приведен на рис. 2. При низких температурах (около —150° C) наблюдаются две узкие компоненты дублета.

По мере возрастания температуры линии ЭПР уширяются и движутся навстречу друг другу, а затем сливаются в одиночный сигнал. При даль-

нейшем повышении температуры ширина линии ЭПР убывает, достигая ширины в 1 гс при комнатной температуре. Такое поведение линий ЭПР связано с обменными взаимодействиями триплетных экситонов. Это взаимодействие становится существенным лишь при достаточно высоких температурах.

При низких температурах можно измерить константы тонкой структуры спектра ЭПР триплетных экситонов. Для упомянутого выше комплекса $|D| = 6.17 \cdot 10^{-3} \ cm^{-1}$; $|E| = 9.82 \cdot 10^{-4} \ cm^{-1}$.

Чеснут и Филлипс ⁶⁹ наблюдали также и переход с $\Delta m = \pm 2$. Наблюдение «запрещенного» перехода также позволяет определить константы |D| u | E | при низких температурах. Результаты же измерений энергии активации для синглет-триплетных переходов будут обсуждаться в § 3 данной главы ^{73, 74}. В работе ⁷⁰ исследован ЭПР монокристалла Вюрстеровского голубого в области температур 20—77° К. Авторы делают вывод, что элементарные возбуждения в этом кристалле являются триплетными экситонами с энергией возбуждения $I = 246 \text{ см}^{-1}$. Этот вывод делается на основе отсутствия сверхтонкой структуры и поведения линий спектра ЭПР при повышении температуры. К сожалению, из рассуждений, приведенных в работе ⁷⁰, остается неясным механизм образования триплетных экситонов, которые рассматриваются как спаривание спинов двух сближенных положительных ионов, а также смысл спинового гамильтониана, в котором D = 0, а $E \neq 0$.

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых особенностей спектров ЭПР триплетных экситонов в органических полупроводниках. В частности, очень важен вопрос об обменном сужении линий ЭПР.

Обменное суже́ние экситонных линий ЭПР в значительной степени эквивалентно случаю, ранее рассматривавшемуся в ЯМР для спектров высокого разрешения этилового спирта. Джонс и Чеснут ⁷¹, также Чеснут и Филлипс ⁶⁹ определили частоту обмена при разных температурах. Если расщепление тонкой структуры больше обменной частоты v, то

$$(\Delta v_{1,2})^2 = (v_1 - v_2)^2 - 8v^2, \quad (v_1 - v_2)^2 > 8v^2.$$
 (2.16)

Аналогично, для быстрого обмена:

$$(\Delta v_{1,2})^2 = 0, \quad (v_1 - v_2)^2 < 8v^2.$$
 (2.17)

Обменная частота для триплетных экситонов является функцией температуры:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = n\sigma v, \qquad (2,18)$$

где ΔE — энергия активации для возникновения обмена, *n* — концентрация триплетных экситонов, *v* — скорость распространения экситонов в кристалле, σ — эффективное сечение столкновений экситонов.

Концентрация триплетных экситонов увеличивается при повышении температуры:

$$n \sim 3 \exp\left(-\frac{\delta}{kT}\right)$$
, (2,19)

где 8 — энергия активации для синглет-триплетных переходов.

Поскольку экспериментально из спектров ЭПР получено, что $\Delta E > \delta$, то можно считать $v \sim \exp(-\Delta E_v/kT)$ и тогда температурной зависимостью о можно пренебречь. Отсюда получаем $\Delta E = \delta + \Delta E_v$. Таким образом, триплет-триплетные столкновения в основном влияют на спектр ЭПР. Некоторое влияние могут оказывать и столкновения триплетных экситонов с парамагнитными примесями, которые часто образуются при синтезе органических полупроводников. В процессе столкновений экситонов могут возникать носители тока: (триплет) + (триплет) -> (синглет) + + (дырка)⁺ + (электрон)⁻. Такой механизм предложен Чоем и Рике ⁷⁶.

Таким образом, концентрация триплетных экситонов в органических полупроводниках может быть связана с их проводимостью.

Фазовые переходы первого рода были обнаружены ⁷³ по спектрам ЭПР триплетных экситонов в $(\Phi_3 \text{PCH}_3)^+$ (TCNQ)₂. Фазовый переход имеет место при $+42^\circ$ С и атмосферном давлении; температура перехода T_c уменьшается при увеличении гидростатического давления, причем коэффициент давления равен

$$(\partial T_c/\partial P) H_0 = -0.02^{\circ} \mathrm{C}/am \mathrm{M}.$$

Интересное поведение сигналов ЭПР было недавно обнаружено Мак-Коннеллом с сотрудниками ^{74,75} в комплексах $(\Phi_3 \text{PCH}_3)^+$ (TCNQ)² и $(\Phi_3 \text{AsCH}_3)^+$ (TCNQ)². Магнитный резонанс триплетных экситонов наблюдался на частоте 170 *Мгц* в диапазоне температур 220—362° К и давлений 1—9 кбар. В обоих этих соединениях наблюдались фазовые переходы первого рода при разных температурах и давлениях. При данной температуре фазовый переход, возникающий при увеличении давления, легко обнаруживается по сильному изменению ширины линии магнитного резонанса. Вблизи фазового перехода наблюдался слабый гистерезис.

Экспериментально была получена фазовая диаграмма для перехода давление — температура. Эта диаграмма аппроксимировалась следуюцим соотношением:

$$p = C_1 + C_2 T \ln \frac{1 - \rho_1}{1 - \rho_{11}} ,$$

где ρ_{II} и ρ_{II} — минимальная и максимальная плотности триплетных экситонов до и после фазового перехода соответственно. В случае комплекса $(\Phi_3 AsCH_3)^+$ (TCNQ)₂ константы *С* получились равными:

$$C_1 = 3,26 \ \kappa 6 a p/^{\circ} \text{K}, \quad C_2 = 11,8 \ \kappa 6 a p/^{\circ} \text{K}.$$

Сравнение теоретических и экспериментальных данных получилось вполне удовлетворительным.

Хотя исследование радиоспектроскопических спектров в органических полупроводниках началось сравнительно недавно, но имеется уже значительное количество работ ⁷⁶⁻⁸⁰, в которых наблюдался ЭПР и измерялось удельное сопротивление. Однако в этих работах не установлена однозначная природа сигналов ЭПР, тип носителей тока, не произведено сопоставление между энергиями активации для спиновой концентрации и для электропроводности. Установление природы носителей тока и парамагнитных центров в таких кристаллах будет способствовать пониманию механизма электропроводности. Отметим, что проблема триплетных экситонов имеет большое значение для биологии. В работе ⁸² произведен расчет скорости распространения триплетных экситонов в протеинах.

ЭПР позволяет не только легко обнаруживать образование триплетных экситонов, но и определять целый ряд характеристик — обменную частоту, энергию тепловой активации, константы тонкой структуры.

Очень интересен экситонный магнитный резонанс при отсутствии внешнего магнитного поля (нулевое поле). Это явление в значительной степени аналогично ЯКР. Метод получил название «метода нулевого магнитного поля».

в) Экситонный магнитный резонанс при отсутствии внешнего магнитного поля. Изучение магнитного резонанса триплетных экситонов при отсутствии внешнего магнитного поля имеет то преимущество, что здесь не требуется монокристаллических образцов, трудности выращивания которых (особенно комплексов) общеизвестны. Техника нулевого поля, так же как в случае сильных магнитных полей, позволяет легко определять константы нулевого расщепления и, кроме того, легче интерпретировать их температурную зависимость.

В отсутствие магнитного поля спин-гамильтониан триплетного экситона с волновым вектором ${\bf k}$ имеет вид $^{75},\,^{83}$

$$\mathcal{E}\!\!\mathcal{H}_{k} = D_{k} \hat{S}_{z'}^{2} + E_{k} \, (\hat{S}_{x'}^{2} - \hat{S}_{y'}^{2}), \qquad (2,20)$$

где D_k и E_k зависят от соз k. Если энергия движения экситона ⁷⁵ мала по сравнению с kT и среднее значение его свободного пробега мало́, то в спингамильтониане уже не будет зависимости от \mathbf{k} , т. е. по форме он совпадает с приведенным выше выражением (2,2) и (2,4):

$$\mathscr{H} = X\hat{S}_x^2 + Y\hat{S}_y^2 + Z\hat{S}_z^2. \tag{2.21}$$

Собственные значения этого спинового гамильтониана приведены на рис. 3. Оси x, y, z выбраны так. чтобы X > Y > Z. Уровни энергии

на рис. 5. Оси x, y, z выораны так. 4100 триплетных экситонов аналогичны уровням ЯКР для спина 1²⁶. В этом случае можно наблюдать три перехода. Частоты этих переходов равны X - Y, X - Z, причем они линейно поляризованы вдоль осей z, y и x. В поликристаллическом же образце радиочастотное поле возбуждает все три перехода одновременно. Как известно, в случае S = 1 эксперимент в нулевом поле позволяет легко определить константы D и E. Если E = 0, го имеются лишь два уровня энергии, расщепление между которыми равно D.



Рис. 3. Уровни триплетных экситонов в «нулевом магнитном поле».

В случае же *E* ≠ 0 расщепление между верхним и средним уровнем равно 2*E*; тогда *D* определяется как расщепление между нижним уровнем и средней линией между верхним и средним уровнями (см. формулу



Рис. 4. Температурная зависимость частот ЭПР триплетных экситонов в «нулевом поле» для комплекса $(\Phi_3 AsCH_3)^+(TCNQ)_2^-$.

(2,5)). Мак-Коннелл с сотрудниками 83 наблюдали экситонный магнитный резонанс в «нулевом магнитном поле» в поликристаллическом комплексе $(\Phi_3 AsCH_3)^+ (TCNQ)_{\pi}^$ в интервале температур 75 -:- 140° К. Частоты трех переходов при 111° К были $v_z = 64.4 M r u_z$ $v_x = 163,8 M ey$ и $v_y = 225,4 M ey$. Наблюдалась сильная температурная зависимость частот поглощения. На рис. 4 приведена зависимость частот v_{μ} и v_{x} от температуры. Отметим, что экситонный магнитный резонанс в «нулевом магнитном поле» можно наблюдать лишь при низких температурах, поскольку движение экситонов приводит при высоких температурах, как в ЯКР, к увяданию сигнала. Температурный коэффициент частоты был равен $\frac{1}{v_0} \frac{dv}{dT} = -3 \cdot 10^{-4} \operatorname{spa} \partial^{-1}$. Для объяснения температурной зависимости частот триплетных экситонов авторы 83 предложили несколько механизмов. Если учесть обменные взаимодействия, то

$$\frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dT} \sim \frac{2I_{\vartheta\phi\phi}}{\nu^2}\frac{dI_{\vartheta\phi\phi}}{dT}, \qquad (2,22)$$

где $I_{a\phi\phi}$ — среднее «эффективное» обменное взаимодействие двух экситонов со спином

S = 1. Получив значение $I_{a\phi\phi} \sim 1.5~Meu$ и $dI_{a\phi\phi}/dT \sim 2\cdot 10^{-2}~Meu/^{\circ}$ К из температурной зависимости ширины линии, авторы пришли к выводу, что обменный вклад в сдвиг частоты должен быть меньше, чем $1.5\cdot 10^{-6}Meu/^{\circ}$ К, т. е. много меньше и противоположен по знаку экспериментальному значению. Таким образом, в температурном диапазоне $80 \div 100^{\circ}$ К обменные взаимодействия не дают вклада в наблюдаемую температурную зависимость частот переходов.

657

Небольшой сдвиг резонансной частоты в «грязном» образце относительно чистого можно отнести к обменному взаимодействию между экситонами и примесями свободных радикалов со спином S = 1/2.

Рассмотрев простую модель качательных движений, в которой два бензольных иона (с параллельными плоскостями) совершают качательные движения с частотой ω_1 и малым углом качаний θ , Мак-Коннелл получил следующее выражение:

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = -3\frac{d\left(\partial^2\right)}{dT},\qquad(2,23)$$

где $\langle \theta^2 \rangle$ — среднее значение отклонения оси z от равновесного положения в процессе вращательных качаний. Если $kT \gg \hbar\omega_1$, то $\langle \theta^2 \rangle$ пропорционально температуре, т. е. $\langle \theta^2 \rangle = \lambda T$. Кроме того, $\langle \theta^2 \rangle$ можно оценить, приравняв энергию вращательного движения к средней энергии гармонического осциллятора. В работе ⁸³ $\langle \theta^2 \rangle$ было оценено из рентгеноструктурных данных, $\lambda \sim 2.7 \cdot 10^{-4}$, что приводит к оценке $\frac{1}{D} \frac{dD}{dT} = -8 \cdot 10^{-4} cpa d^{-1}$. Таким образом, получено хорошее согласие с экспериментом. Здесь наблюдается большая аналогия с ЯКР, где температурная зависимость частот также обусловлена вращательными качаниями молекул в решетке кристалла.

Экситонный магнитный резонанс в органических полупроводниках, несомненно, имеет большое будущее. Замечательным является возможность использования для изучения этого нового явления аппаратуры ядерного квадрупольного резонанса.

§ 3. Энергия активации синглет-триплетных переходов и ширина запрещенной зоны

Вопросам образования молекулярных комплексов переноса заряда уделяется в последнее время большое внимание. Квантовомеханическая теория, основанная на переносе электрона от донора (D) к акцептору (A), была развита Малликеном⁸⁴. Согласно Малликену волновая функция основного состояния молекулярного комплекса дается в виде

$$\Psi = a\psi_{\theta}(D, A) + b\psi_{1}(D^{+}A^{-}), \qquad (2, 24)$$

где ψ_0 — волновая функция комплекса, компоненты которого связаны лишь силами Ван-дер-Ваальса, ψ_1 — волновая функция ионного состояния, когда электрон от донора перешел на свободные уровни молекулы акцептора. Для того чтобы теория Малликена выполнялась, необходимо перекрывание между волновыми функциями обоих состояний, т. е. $S = \int \psi_0 \psi_1 \, d\tau \neq 0$. Если акцепторный уровень лежит достаточно низко, а донорный — достаточно высоко, то возможен спонтанный перенос заряда.

Основное затруднение теории Малликена — малость интегралов перекрывания для слетеровских орбит на расстояниях 3—3,5 Å, которые типичны для молекулярных кристаллов ($S \sim 0.005$). В теории Малликена ионное состояние предполагается эндотермичным и непонятно, как оно вносит вклад в энергию основного состояния, поскольку обычно коэффициент b мал.

Структура некоторых комплексов йода и брома с ароматическими соединениями тоже находится в противоречии с принципом максимального перекрывания Малликена. Согласно теории Малликена сила осцилляторов в полосах переноса заряда должна уменьшаться с увеличением потенциала ионизации донора, а в действительности наблюдается обратная картина. Все эти затруднения теории заставляют искать другие, более подходящие модели.

В твердом теле возможно образование экситонов переноса, когда электрон переходит с заполненных уровней донора на экситонные уровни. Связанные электрон и положительная «дырка» могут находиться как в одной элементарной ячейке, так и в разных элементарных ячейках кристалла. Поскольку электрон и дырка имеют противоположный спин и противоположный заряд, то основное состояние ионного комплекса (D⁺, A⁻)должно быть синглетным. С другой стороны, возбужденное состояние комплекса может быть триплетным и обладать парамагнетизмом.

Впервые такая ситуация применительно к органическим полупроводникам была рассмотрена в работе ⁸⁵. В комплексе при наличии сильного взаимодействия между ионами A^- и D^+ состояние может быть синглетным (спины антипараллельны) или триплетным (спины параллельны). В случае сильных доноров и акцепторов триплетное парамагнитное состояние сильно заселено, и комплекс проявляет парамагнитные свойства (бирадикальные соединения).

Обычно триплетное состояние комплекса лежит выше синглетного на величину энергии активации δ . В некоторых случаях ионное состояние может лежать значительно выше основного (~ 10 эв). Такое соединение будет диамагнитным.

Если для нормальных парамагнетиков выполняется закон Кюри (интенсивность сигнала ЭПР $U \sim \frac{1}{T}$), то для синглет-триплетных переходов ⁸⁵

$$U \sim \frac{1}{T \left[\exp\left(\frac{\delta}{kT}\right) + 3 \right]} . \tag{2.25}$$

Формула (2,25) позволяет определять энергию активации б для синглеттриплетных переходов в комплексах.

В принципе, триплетное состояние может лежать и ниже синглетного в случае очень сильных доноров и акцепторов. Такой случай вообще не может быть рассмотрен в рамках теории Малликена. Здесь триплетное состояние сильно заселено, и комплекс обладает значительным парамагнетизмом. Наконец, следует отметить еще одну возможность — два дублетных состояния, лежащих выше основного на энергию активации б. Эксперименты в порошках не позволяют отличить этот последний случай от синглет-триплетных переходов. Однако последние возможности менес вероятны, поэтому изучение поликристаллов органических полупроводников позволяет определять энергию активации.

В работах ⁸⁶⁻⁸⁸ произведено определение б для ряда биологически важных комплексов. Изготовление комплексов производилось путем взаимодействия компонент в спиртовых растворах при слабом нагревании. В качестве акцепторов были взяты химически чистые вещества (в том числе и рибофлавин); химически чистыми были все сульфаниламидные препараты, триптофан, индол, цистеин, пенициллин. Все образцы исследовались в порошкообразном виде, запаянные в ампулы. Во всех изученных комплексах g = 2,003. За эталонный образец был взят комплекс $n - O_2C_6Cl_4 \cdot n - (NH_2)_2C_6H_4$. В данном комплексе наблюдается слабая анизотрония g-фактора при комнатной температуре ($g_{||} = 2,003$; $g_{\perp} =$ = 2,006). Сравнение с эталонным образцом ДФПГ показывает, что в этом комплексе имеется 2,5 · 10¹⁷ нескомпенсированных спинов на 1 см³ при 300° К. Температурная зависимость сигналов в комплексе удовлетворительно описывается уравнением (2,25). При 77° К легко наблюдаются два сигнала ЭПР от A^- и D^+ радикалов. По мере нагревания образца в силу обменных эффектов при 250° К сигнал ЭПР становится синглетным, а затем расщепляется в силу анизотропного g-фактора. Если же комплекс изготовляется сплавлением порошков, то линия становится изотропной, причем температурная зависимость сигнала описывается уже нормальным законом Кюри.



Рис. 5. Сигналы ЭПР в полупроводниковом комплексе хлоранил-парафенилендиамин (1 : 1). a — комнатная температура; $g_{||} = 2,003$; $g_{\perp} = 2,006$. Дублетная структура не наблюдается; комплекс получен смешиванием компонент; δ — 77° K, тот же комплекс, что и в случае a; e — комнатная температура; комплекс получен сплавлением компонент; e — тот же комплекс; что и в случае e, при 77° K. что свидетельствует об образовании свободных радикалов (рис. 5).

Тонкая структура спектра ЭПР при 77° К позволяет оценить в комплексе хлоранил-парафенилендиамин константу D, которая оказалась равной 1.1.10⁻³ см⁻¹. Эта тонкая структура связана с взаимодействием спинов Аи D⁺. Таким образом, «экситонный резонанс в нулевом поле» в данном образце будет наблюдаться на частоте v ~ | D | = 33 Мгц при 77° К. Температура «смазывания» тонкой структуры дает оценку для потенциального барьера $\Delta E = 37 \cdot T_{\kappa p} = 8,1 \kappa \kappa a \Lambda / MOAD =$ =0,35 эв. Из измерений электропроводности в этом кристалле δ=0.28 эв 72.

На рис. 6 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности сигнала ЭПР в комплексе витамин В₂ — пенициллин. Согласие теории и эксперимента получается, если считать,

что парамагнетизм этого комплекса обусловлен «триплетными экситонами» с энергией активации $\delta = 0.3$ эв. Для объяснения температурной зависимости сигнала ЭПР при низкой температуре следует учесть и примесь свободных радикалов в количестве 0,005%.

Свободные радикалы могут образовываться в процессе синтеза комплекса. Интенсивность сигнала ЭПР от различных парамагнитных загрязнений удовлетворяет закону Кюри, что и обусловливает значительный вклад парамагнитных примесей при низких температурах, когда триплетное состояние уже мало заселено.

Аналогичные исследования были проделаны и для комплекса хлоранил — аденин. Аденин, как известно, входит в триплетный код наследственной информации ДНК. Для комплекса хлоранил — аденин $\delta = 0,42$ ж. Одновременно было произведено измерение удельного сопротивления этих комплексов на спрессованных таблетках цилиндрической формы (l = 1,5 мм; d = 3,4 мм). Проводимость комплексов оказалась значительно выше, чем исходных компонентов. Температурная зависимость проводимости комплекса B_2 — пенициллин приведена на рис. 7. Эксперимент показал, что проводимость биологически важных комплексов изменяется по закону

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2hT}},\tag{2.26}$$

где E_g — ширина энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости. Для комплекса В₂ — пенициллин $E_g = 0,4$ эв, а для комплекса хлоранил — аденин $E_g = 0,41$ эв. Таким образом, закон изменения проводимости однозначно доказывает

полупроводниковые свойства комплексов.

Отсутствие эффекта Холла в комилексах может быть связано с низкой подвижностью носителей $(\mu < 0.04 \ cm^2 e^{-1} ce \kappa^{-1})$, либо с цепочечным механизмом проводимости, Во всяком случае экспоненциальную зависимость подвижности носителей от температуры трудно ожидать. Наиболее вероятным является экспоненциальная зависимость концентрации носителей от температуры. Близость значений энергий активации для электропроводности и спиновой концентрации позволяет предположить, что одни и те же электроны являются носителями тока и парамагнитными центрами. При низких же температурах дополнительный вклад в парамагнетизм образцов дает примесь свободных радикалов, поэтому интенсивность сигналов ЭПР остается почти постоянной, а проводимость продолжает уменьшаться. При сильном нагревании биологически важных полупроводников в них возникают





 U_1 -- экспериментальная кривая; U_2 — расчетная для триплетных экситонов с $\delta = 0, 3.93;$ U_4 — расчетная для свободных радикалов (C = 0, 005%); U_4 — суммарная расчетная кривая.

необратимые изменения, связанные с образованием свободных радикалов; при этом интенсивность сигналов ЭПР начинает следовать нормальному закону Кюри.

В работе ⁸⁹ произведены точные измерения спиновых концентраций в полупроводниковых молекулярных комплексах перилена и пирена с йодом. Была также обнаружена температурная зависимость спиновой концентрации, причем энергия активации для спиновой концентрации и для электропроводности почти совпадала. Различие наблюдалось лишь при низкой температуре, однако авторы не вводили поправки на парамагнитные загрязнения, поэтому их результаты при низких температурах не являются удовлетворительными. Комплексы йода с пиреном и периленом имели очень низкое удельное сопротивление при 300° К — 75 и 8 ом см соответственно ⁹⁰. Энергия активации E_{g} для этих комплексов оказалась равной 0,14 и 0,019 ов. Поскольку эффект Холла обнаружен не был, то удалось лишь указать верхний предел подвижности носителей $\mu \ll 0,01 \ cm^2 e^{-1} \ ce \kappa^{-1}$.

Более детальные эксперименты могут быть проведены при использовании монокристаллов ⁶⁹. Энергия активации для синглет-триплетных переходов получилась 0.034 *эв* в комплексе $[(C_2H_5)_3NH]^+ \cdot (TCNQ)_2^-; 0.062$ *эв* в комплексе $(\Phi_3PCH_3)^+ \cdot (TCNQ)_2^-$. Следует иметь в виду, что подобные

определения возможны, если учитывается влияние парамагнитных загрязнений. На это указывают и результаты измерений магнитной восприимчивости ⁷². Это затрудняет часто установление четкой корреляции между электрическими и магнитными свойствами комплексов.

В работе ⁹¹ было найдено, что проводимость и спиновая концентрация являются для комплекса хлоранил-парафенилендиамин экспоненциальными функциями температуры, однако нет однозначной корреляции между этими величинами из-за присутствия кислорода.

Конечно, влияние насыщения при низких температурах тоже следует учитывать.

Если концентрация парамагнитных центров мала, то в большом радиочастотном поле может происходить расширение линии из-за эффекта



Рис. 7. Температурдая зависимость удельной электропроводности в комплексе В₂---пенициллин.

насыщения, особенно при низких температурах. Эффект насыщения может быть устранен путем уменьшения радиочастотной мощности в резонаторе.

Зависимость спиновой концентрации от способа изготовления некоторых комплексов йода изучена в работе ⁹². Однако температурная зависимость интегральной интенсивности сигналов ЭПР в исследованных комплексах следовала закону Кюри.

В настоящее время еще совсем нет работ по влиянию донорных и акцепторных примесей на проводимость и спиновые концентрации в органических полупроводниках.

Метод ЭПР позволяет наблюдать кинетику движения носителей при пропускании электрического тока через органический полупроводник.

Среди органических комплексов сейчас найдены соединения с очень низкой энергией активации для проводимости. По-видимому, подобные органические полупроводники могут применяться в качестве термосопротивлений, поскольку их сопротивление часто очень стабильно и не меняется со временем.

III. ЯДЕРНЫЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ И ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНСЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Объяснение различных механизмов проводимости органических полупроводников предполагает знание природы химических связей в них, а также строения кристаллической решетки. Эти данные могут быть получены с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) и частично с помощью метода ядерного магнитного резонанса.

Для наблюдения ЯКР, как правило, необходима достаточная стехиометрия кристаллической решетки ⁹³. Метод ЯКР открывает ряд новых возможностей для изучения распределения неоднородного электрического поля в органических полупроводниках. Если, например, в комплексе содержится несколько резонирующих ядер, то возникает возможность измерения градиента электрического поля в разных точках, что позволяет сделать выводы о характере межмолекулярного взаимодействия. § 1. Исследование характера химических связей в комплексах переноса заряда

Интерес к поиску новых органических полупроводников стимулировал в последнее время изучение характера химических связей в них. В ряде работ ⁹⁴⁻⁹⁸ сообщалось об исследовании КПЗ на основе SbCl₃ и SbBr₃. Эти комплексы являются очень удобными для применения метода ЯКР, поскольку в них содержится большое количество различных резонирующих ядер. Они обладают повышенной проводимостью.

Метод ЯКР позволяет измерить константу квадрупольной связи eQq_{\star} , и параметр асимметрии η . Существенное влияние на эти константы оказывает электронное строение молекул.

Измерение констант eQqzz и η обычно производится непосредственно из частот ЯКР, если спин ядра не равен 3/2. Например, для I=5/2наблюдается две частоты ЯКР:

$$\mathbf{v}_{1} = \frac{3}{20} e Q q_{zz} \left(1 + 1,09259 \eta^{2} - 0,63403 \eta^{4} \right),$$

$$\mathbf{v}_{2} = \frac{3}{10} e Q q_{zz} \left(1 - 0,20370 \eta^{2} + 0,1621 \eta^{4} \right).$$

$$(3,1)$$

Поскольку частоты ЯКР лежат в широком диапазоне (от 1 до 1000 Мги), то их обнаружение требует разработки специальных широкодиапазонных радиоспектрометров. В подобных спектрометрах применяют набор радиочастотных генераторов. Описание различной ЯКР-аппаратуры дано в работе 18.

Рассмотрим теперь результаты работ ⁹⁴⁻⁹⁸. Сигналы ЯКР Sb¹²¹, Sb¹²³, Cl³⁵, Br⁷⁹ и Br⁸¹ наблюдались на широкодиапазонном ЯКР-радиоспектрометре. Если эксперимент проводится при достаточно низкой температуре, то влиянием динамических свойств решетки уже можно пренебречь. Разница в частотах поглощения в этом случае определяется различием в электронном строении комплексов. Изменение градиента электрического поля q_{zz} на ядрах сурьмы при комплексообразовании может быть связано со следующими причинами:

1) искажения формы молекул в комплексах;

2) вклад в q_{zz} от электронов на вакантных орбитах;

3) изменение электронного распределения в молекуле (например, изменение гибридизации орбит сурьмы).

Можно ожидать, что эффект будет существенно различным в комплексах с ароматическими эфирами и кислородосодержащими основаниями, поскольку для акцептирования п-электронов ароматического ядра и свободной пары электронов кислорода используются различные акцепторные орбиты.

Симметричные заполненные электронные оболочки не дают вклада в градиент электрического поля qzz. Если p-оболочка не полностью заполнена, то градиент электрического поля в основном определяется числом несбалансированных р-электронов, поскольку s-электроны не создают неоднородного электрического поля на ядре, а *d*-электроны достаточно удалены от ядра и вклад от них мал. Число несбалансированных р-электронов равно

$$U_{p} = \frac{1}{2} \left(N_{x} + N_{y} \right) - N_{z}, \qquad (3,2)$$

где N_x , N_y и N_z — число электронов на каждой из трех орбит. В SbCl₃ $N_z > \frac{1}{2} (N_x + N_y)$. Поэтому при перекрывании с орбитой p_z сурьмы $eQq_{zz} = U_p eQq_{a au}$ должна увеличиваться, а с p_x и p_y — уменьшаться.

Орбита p_z направлена вдоль оси пирамиды SbCl₀, поэтому перекрывание этой орбиты может возникнуть с орбитами неподеленной пары атомов кислорода. С другой стороны, при акцептировании π -электронов ароматического ядра наиболее вероятно перекрывание с p_x и p_y -орбитами атома сурьмы. Подобные измерения позволяют произвести оценки степени *s*-гибридизации связей в рамках теории Дейли — Таунса (см., например, ⁹⁹):

$$U_p = -3\alpha_1 (1+2\beta) - для атома сурьмы,
U_p = (1-\alpha_2) (1-\beta) - для атома хлора,$$
(3,3)

где α_1 , α_2 — степени *s*-гибридизации связей для соответствующих атомов, β — степень ионности связи.

В ряде комплексов обнаружено сильное изменение параметра асимметрии η.

Параметр асимметрии определяется через компоненты тензора градиента электрического поля q_{xx} , q_{yy} , q_{zz} :

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad q_{xx} < q_{yy} < q_{zz}.$$

Чтобы параметр асимметрии был отличен от нуля, необходимо вынолнение условия $q_{xx} \neq q_{yy}$. При наличии двойных связей в молекулах может возникать асимметрия химической связи в результате «дефекта» л-электронов. Если $\eta \neq 0$ связано с искажением формы пирамиды SbCl₃ и SbBr₃ в комплексе, то естественно ожидать расщепления сигналов хлора или брома; это и было обнаружено экспериментально.

В работе ¹⁰⁰ рассмотрено влияние формы структурной пирамиды на параметр асимметрии. Рассмотрим молекулу типа AC_3 , где резонирующим ядром является А. Пусть все три связи А — С неэквивалентны и наклонены к оси под углами θ_1 , θ_2 и θ_3 . Предположим, что в каждой связи А — С распределение электронного облака обладает цилиндрической симметрией, т. е. вклад в градиент электрического поля на ядре А от одной связи А — С будет

$$q_{z'z'}^{(0)} \begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 0\\ 0 & -1/2 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad (3,4)$$

где направление z' совпадает с направлением связи А — С. Ядро А прецессирует в среднем градиенте электрического поля, создаваемом тремя неэквивалентными связями А — С. Преобразуем тензор градиента электрического поля к системе осей x, y, z, являющихся главными осями тензора электрического поля на ядре А. Используя закон преобразования тензора второго ранга, получим:

$$\begin{aligned} q_{zz} &= \frac{3}{2} q_{z'z'}^{(0)} \cdot \left(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 - 1 \right), \\ q_{\lambda\lambda} &= q_{z'z'}^{(0)} \cdot \left[\left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 \right) + \cos^2 \psi_2 \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta_2 \right) + \right. \\ &+ \cos^2 \psi_3 \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta_3 \right) - \frac{1}{2} \left(\sin^2 \psi_2 + \sin^2 \psi_3 \right) \right], \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$\begin{aligned} q_{yy} &= q_{z'z'}^{(0)} \cdot \left[\sin^2 \psi_2 \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta_2 \right) + \sin^2 \psi_3 \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta_3 \right) - \right. \\ &- \left. - \frac{1}{2} \left(1 + \cos^2 \psi_2 + \cos^2 \psi_3 \right) \right], \end{aligned}$$

где ψ_2 и ψ_3 — азимутальные углы двух связей А — С, одна из связей А — С лежит в плоскости z = x. Отсюда, предполагая, что малые изменения углов пирамиды SbCl₃ не приводят к сильному изменению $q_{z'z'}^{(0)}$, имеем

$$\eta = \frac{\sin^2 \theta_1 + \sin^2 \theta_2 \cos 2\psi_2 + \sin^2 \theta_3 \cos 2\psi_3}{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos^2 \theta_3 - 1} . \tag{3.6}$$

Если пирамида правильная, то $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$; $\psi_2 = 120^\circ$; $\psi_3 = 240^\circ$ $\eta = 0$. Формула (3,6) позволила оценить наиболее вероятные искажения молекул в комплексах.

В большинстве комплексов состава 2: 1 наблюдалась мультиплетная структура линий ЯКР Sb¹²¹ и Sb¹²³. Например, в комплексе 2SbCl₃C₆H₅OH имеются четыре неэквивалентных положения атомов сурьмы в решетке кристалла. На изотопе Sb¹²¹ наблюдаются две группы линий — низкочастотная и высокочастотная. В этих двух положениях параметры асимметрии отличаются более чем в два раза. По-видимому, обе молекулы SbCl₃ в комплексе неэквивалентны; кроме того, дополнительное расщепление связано с влиянием кристаллической структуры. На ядрах Cl³⁵ в этом комплексе обнаружено 12 линий.

Наблюдавшиеся сдвиги частот достигали 12%. Например, увеличение eQq_{zz}^{121} в комплексе $2\text{SbCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ по сравнению с SbCl_3 было +28,831 *Мгц*, с другой стороны, в комплексе $2\text{SbCl}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 \Delta eQq_{zz}^{121} = -20,238$ *Мгц*.

Наличие нескольких неэквивалентных положений молекул SbCl₃ и SbBr₃ в комплексах позволяет объяснить усложнение спектра комбинационного рассеяния в области валентных колебаний SbCl₃.

Обнаружение же сигналов ЭПР в некоторых комплексах (например, в 2SbCl₃·антрацен) позволяет связать спиновые концентрации с полупроводимостью.

В ряде работ ¹⁰¹⁻¹⁰⁴ исследован ЯКР в других классах межмолекулярных комплексов.

Сравнительно большие сдвиги частот ЯКР обнаружены лишь в комплексах на основе СНСl₃¹⁰³. Здесь также при комплексообразовании происходило изменение мультиплетности спектра ЯКР, а также сдвиги частот до 1 *Мгц* на Сl³⁵. На основании данных ЯКР был сделан вывод, что атом хлора непосредственно участвует в образовании химической связи в комплексах с производными бензола, различными эфирами, ацетоном и т. д.

До сих пор еще не удалось установить однозначной корреляции между сдвигом частоты ЯКР, спиновой концентрацией и полупроводимостью комплексов.

Например, сигналы ЭПР часто наблюдаются в комплексах хлоранила с некоторыми ароматическими донорами. Однако сдвиги частот ЯКР Cl³⁵ в этих комплексах незначительны.

ЯКР позволяет получить следующие данные об электронной структуре органических полупроводников:

1. Сам факт наблюдения сигналов ЯКР с помощью стационарных методов свидетельствует о достаточном совершенстве кристаллической структуры органического полупроводника. Частичное разложение образца или внедрение примесей будет приводить к расширению линий поглощения.

2. Измерение eQq_{zz} и η при низких температурах позволяет сделать выводы об искажении формы молекул в решетке, о числе неэквивалентных положений, о характере химической связи.

3. В ряде случаев удается сделать заключение о силе донорно-акцепторного взаимодействия в комплексах переноса заряда, о взаимном распо-

7 УФН, т. 91, вып. 4

665

ложении доноров и акцепторов, что имеет значение для объяснения цепочечного механизма проводимости.

Дополнительные сведения могут быть получены из изучения температурной зависимости частот ЯКР и времен релаксации.

§2. Температурная зависимость частот

Константа квадрупольной связи eQq_{zz} и параметр асимметрии являются функциями температуры. Подробные данные по температурной зависимости частот ЯКР можно найти в каталоге, содержащем сведения более чем по 750 соединениям, в которых изучался квадрупольный резонанс при разных температурах ¹⁰⁵.

Обычно температурные коэффициенты частот ЯКР в органических полупроводниках достаточно велики ^{95,96}. Например, в комплексе SbCl₃C₆H₅C₂H₅ изменение частоты Sb¹²¹ (переход 1/2 ↔ 3/2) достигает --18 кгц/град. Такие большие температурные коэффициенты частот, а также значительная интенсивность сигналов ЯКР (с/m ~ 20 на экране осциллографа) позволяет использовать подобные соединения в качестве рабочего вещества во вторичном температурном стандарте ¹⁰⁶.

В комплексах SbCl₃ и SbBr₃ температурный коэффициент на ядрах хлора и брома всегда в 1,5-2 раза меньше, чем на ядрах сурьмы.

Поскольку на ядрах сурьмы наблюдается большая асимметрия градиента электрического поля, то изменение частоты ЯКР связано как с температурной зависимостью градиента электрического поля q_{zz} , так и с температурной зависимостью параметра асимметрии. Если же известна температурная зависимость констант квадрупольного взаимодействия eQq_{zz} , то возникает возможность исследования спектра решеточных колебаний.

Из всех форм решеточных колебаний наибольшее влияние на частоты ЯКР оказывают вращательные качания молекул вокруг неподвижного центра тяжести. Поскольку частоты вращательных качаний значительно больше частот ЯКР, то за счет вращательных качаний молекул происходит усреднение компонент тензора градиента электрического поля. Если $\xi_i^{\circ} \cos \omega_i t - i$ -я нормальная координата решетки, то частота ЯКР может быть записана в виде ⁹³

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 \left[1 - \frac{3}{4} \sum_i \, (\xi_i^0)^2 \, A_i \right] \,, \tag{3.7}$$

где v_0 — частота ЯКР при отсутствии решеточных колебаний; A_i — коэффициент, не имеющий простого описания в общем случае; $A_i = = \alpha_i - \frac{2}{3} \delta_{ii}$; $\theta = \sum_i \alpha_i \xi_i$; $q_{zz} = q_0 (1 + \sum_i \beta_i \xi_i + \sum_{ij} \delta_{ji} \xi_i \xi_j)$; $\theta = \text{угол отклонения оси градиента электрического поля относительно равновесного положения; <math>q_0$ — градиент электрического поля при отсутствии решеточных колебаний.

Поскольку связь между компонентами комплекса слабая, то молекулы SbCl₃ и SbBr₃ в комплексе могут совершать независимые вращательные качания вокруг неподвижного центра тяжести. Моменты инерции этих молекул могут быть легко рассчитаны на основе известной кристаллической структуры. Отметим, что искажения формы молекул SbCl₃ и SbBr₃ в комплексах не оказывают существенного влияния на величину главных моментов инерции. Для ядер сурьмы, лежащих в вершине структурной пирамиды, на температурную зависимость частот ЯКР оказывают влияние лишь вращательные качания вокруг осей X и Y, проходящих через центр инерции молекулы. Если пренебречь вкладом нулевых колебаний, то можно получить соотношение

$$\frac{eQq_{zz} - eQq_{zz}^{(0)}}{eQq_{zz}^{(0)}} = -\frac{3h}{3\pi^2 I_t v_t} \frac{1}{\frac{hv_t}{(e^{\frac{hT}{hT}} - 1)}} = -\frac{167, 4 \cdot 10^{-40}}{I_t v_t} \frac{1}{(e^{\frac{v_t}{0,696T}} - 1)}, \quad (3,8)$$

где $eQq_{zz}^{(0)}$ — константы квадрупольной связи при $T = 0^{\circ}$ К, T — абсолютная температура, I_t — средний момент инерции молекулы относительно осей X и Y, v_t — средняя частота вращательных качаний молекулы в cm^{-1} , eQq_{zz} — константа квадрупольной связи для данной температуры T. Это соотношение позволяет не только определить v_t по известным моментам инерции, но и выяснить зависимость частот вращательных качаний от температуры. Если для SbCl₃ при 170° К $v_t = 67,8 \ cm^{-1}$, то при 290° К $v_t = 57,8 \ cm^{-1}$, а $I_t = 504 \cdot 10^{-40} \ z \cdot cm^2$. Для органического полупроводника 2SbCl₃ · антрацен при 170° К $v_t = 61,6 \ cm^{-1}$, а при 290° К $v_t = 51,53 \ cm^{-1}$. Комплексообразование во всех случаях приводит к понижению частот вращательных качаний.

Знание частот v_t позволяет рассчитывать температурную зависимость частот ЯКР Sb¹²¹ и триплетных экситонов в нулевом поле, поэтому определение частот вращательных качаний имеет большое теоретическое значение.

Для определения частоты v_z следует воспользоваться в комплексах SbCl₃ и SbBr₃ температурной зависимостью частот галогенов. В этом случае оси вращательных качаний будут составлять некоторые углы с главными осями тензора градиента электрического поля. Поэтому приходится вводить дополнительный параметр ¹⁰⁷:

$$\langle \theta_i^2 \rangle = \alpha_i^2 \langle \varphi_i^2 \rangle, \tag{3.9}$$

где θ — угловое смещение связи Sb — X от положения равновесия, вызванное вращательными качаниями вокруг оси, перпендикулярной к направлению связи Sb — X; φ — угловое смещение связи Sb — X при вращательных качаниях вокруг главных осей тензора инерции молекулы; α_i — синус угла между направлением Sb — X и главной осью вращательных качаний.

Отсюда получаем:

$$\frac{eQq_{zz} - eQq_{zz}^{(0)}}{eQq_{zz}^{(0)}} = -\frac{3h^2}{8\pi^2} \sum_{i} \frac{a_i}{I_i v_i} \frac{1}{\frac{hv_i}{e^{\frac{hv_i}{kT}} - 1}}.$$
(3,10)

Применительно к комплексам SbCl₃ и SbBr₃, эту форму можно переписать в виде

$$\frac{eQq_{zz} - eQq_{zz}^{(0)}}{eQq_{zz}^{(0)}} = -\frac{3h}{8\pi^2} \left[\frac{(a_x^2 + a_y^2)}{I_t v_t} \frac{1}{\frac{hv_t}{(e^{-kT} - 1)}} + \frac{a_z^2}{I_z v_z} \frac{1}{\frac{hv_z}{(e^{-kT} - 1)}} \right]. \quad (3,11)$$

Последнее соотношение позволяет определить частоту v_z , поскольку v_t уже известна из температурной зависимости частот ЯКР Sb¹²¹ или Sb¹²³.

Проверка определяемых частот может быть проведена с помощью соотношения

$$\mathbf{v}_i = \frac{n}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2I_i}}, \qquad (3,12)$$

где V_0 — величина потенциального барьера для вращательных качаний молекулы, n — порядок оси симметрии вращательных качаний. Обычно $v_z < v_t$.

Например, для $SbCl_3 v_z = 49,5 \ cm^{-1}$ при 290° K, а для $SbBr_3 v_z = 27,8 \ cm^{-1}$ при той же температуре.

Расчеты показывают, что в большинстве молекулярных полупроводни ков учет лишь вращательных качаний вокруг трех главных осей тензора инерции позволяет объяснить температурную зависимость частот ЯКР без привлечения трансляционных колебаний решетки и объемных эффектов ¹⁰⁸.

ЯКР позволяет установить и температурную зависимость частот вращательных качаний. Расчеты показывают, что частоты решеточных колебаний связаны с температурой следующим соотношением ¹⁰⁹:

$$v_i = v_i^0 (1 - g_i \Delta T),$$
 (3,13)

где v_i^0 — частота вращательных качаний при температуре T_0 ; $\Delta T = T - T_0$. В случае комплексов SbCl₃ и SbBr₃ $g_i \simeq 0.0015$ в интервале температур 170—290° К.

При комплексообразовании потенциалы V₀ уменьшаются, что приводит к уменьшению частот вращательных качаний.

Хотя спектры комбинационного рассеяния малых частот и позволяют определять все частоты колебаний ^{110, 111}, включая частоты колебаний обеих компонент комплекса, а также частоты трансляционных колебаний в комплексе, однако отнесение этих частот к определенным формам колебаний часто затруднено в силу, например, перекрывания спектров отдельных компонент. Поэтому данные спектров комбинационного рассеяния не могут быть использованы для объяснения температурной зависимости частот триплетных экситонов в «нулевом поле», тогда как ЯКР сразу же позволяет получить нужные частоты. Ценность данных ЯКР состоит еще и в том, что этот метод дает значения эффективных частот вращательных качаний, которые и входят в соответствующие формулы для температурной зависимости частот ЭПР триплетных экситонов в «нулевом поле». Параметр асимметрии η также является функцией температуры ¹¹²:

$$\eta = \frac{eQq_{zz}^{(0)}}{eQq_{zz}} \left\{ \left[\eta_0 - \frac{\eta_0}{2} \left(\langle \theta_x^2 \rangle + \langle \theta_y^2 \rangle \right) - 2\eta_0 \left\langle \theta_z^2 \rangle \dots \right\} \right], \qquad (3,14)$$

где θ_x , θ_y , θ_z — угловые отклонения тензора градиента электрического поля относительно равновесного положения в процессе вращательных качаний молекулы относительно главных осей тензора инерции. В отличие от константы квадрупольного взаимодействия, температурная зависимость которой объясняется часто лишь изменением амплитуд и частот вращательных качаний, на параметр асимметрии оказывают большое влияние объемные эффекты, т. е. изменение межатомных расстояний с температурой. Например, для некоторых комплексов SbCl₃ был обнаружен положительный температурный коэффициент η , тогда как температурная зависимость частот ЯКР и eQq_{zz} хорошо объясняется лишь при учете механизма Байера¹¹³. В комплексе $2SbCl_3 \cdot C_6H_4(CH_3)^{-n}_2 \frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{dT} =$ $= +1,4 \cdot 10^{-4} epa\partial^{-1}$ при 290° K для Sb¹²¹, а в комплексе SbCl₃ · C₆H₅C₂H₅ $\frac{1}{\eta_0} \frac{d\eta}{dT} = -13,6 \cdot 10^{-4} epa\partial^{-1}$ при той же температуре.

Температурная зависимость частот ЭПР триплетных экситонов в молекулярных полупроводниках по своей форме напоминает температурную зависимость частот ЯКР. Однако механизмы иногда могут несколько различаться. В первом случае действуют и обменные взаимодействия, а во втором — только вращательные качания молекул, хотя вид кривых температурной зависимости и порядок температурных коэффициентов одинаков.

Влияние обменных эффектов легко учесть, поскольку они приводят к положительному температурному коэффициенту.

§ 3. Температурная зависимость времен релаксации

Исследование квадрупольной и магнитной релаксации в органических полупроводниках позволяет получить ряд сведений о решеточных колебаниях и концентрации триплетных экситонов. В принципе здесь может быть установлена корреляция и с проводимостью. Этому вопросу посвящено пока еще очень мало работ.

Теория квадрупольной релаксации для спина ядра 3/2 впервые была построена Байером¹¹³. В этом случае релаксация заселенности происходит между уровнями квадрупольной энергии. Если спин ядра полуцелый и больше 3/2 (например, 5/2, 7/2, 9/2), то число квадрупольных уровней энергии уже больше двух (3, 4 и 5 соответственно), а процесс релаксации будет носить более сложный характер.

Кроме рассмотрения конкретного механизма релаксации в этих случаях необходимо учесть связь между одноквантовым и двухквантовым механизмом релаксации путем решения кинетических уравнений. Многоуровневая квадрупольная система может применяться для построения квадрупольного мазера в «нулевом поле», поэтому изучение процесса релаксации при одновременном воздействии радиочастотного поля на несколько переходов имеет большое практическое значение. Квадрупольной релаксации для системы с несколькими уровнями посвящен ряд работ ¹¹⁴⁻¹¹⁸. Методика построения кинетических уравнений с учетом одноквантового и двухквантового механизмов релаксации описана в работе ¹¹⁹. В общем виде кинетическое уравнение для заселенности N_m записывается в виде

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_n \left(W_{nm} N_n - W_{mn} N_m \right), \tag{3.15}$$

где W_{nm} , W_{mn} — вероятности прямого и обратного переходов между уровнями *n* и *m*. Для чисто квадрупольного резонанса нужно рассматривать две вероятности переходов ^{120, 121}:

$$W(m \pm 1, m) = \frac{(2m \pm 1)^2 (I \mp m) (I \pm m + 1)}{2I^2 (2I - 1)^2} W_1,$$

$$W(m \pm 2, m) = \frac{(I \mp m) (I \mp m - 1) (I \pm m + 1) (I \pm m + 2)}{2I^2 (2I - 1)^2} W_2,$$
(3,16)

где I — спин ядра, m — магнитное квантовое число, W_1 — вероятность одноквантового механизма релаксации, W_2 — вероятность двухквантового механизма релаксации. Для $I = 7/2^{117}$ получим:

$$\dot{n}_{3} + (6+\gamma) n_{3} - 16 (2+\gamma) n_{2} - 30\gamma n_{1} = 4 (47 - 5\gamma) n_{0},$$

$$\dot{n}_{2} - 14 (3-\gamma) n_{3} + 4 (16 + 11\gamma) n_{2} - 10 (1+\gamma) n_{1} = 8 (-1 + 15\gamma) n_{0}, \quad (3,17)$$

$$\dot{n}_{1} - 14\gamma n_{3} - 16 (2-\gamma) n_{2} + 10 (2 + 11\gamma) n_{1} = 4 (-11 + 25\gamma) n_{0},$$

где

$$n_{\pm i} = N_{\pm i \mp 1/2} - N_{\pm i \pm 1/2}; \quad \gamma = \frac{W_2}{W_1}; \quad \frac{W_1 t}{147} = \tau; \quad n_0 = \frac{\Delta N}{4};$$

 $N_i = \frac{N}{4}; \Delta = \frac{hv_Q}{kT}; v_Q$ — частота ЯКР для перехода $1/2 \rightarrow 3/2; N$ — полное число резонирующих ядер; $n_3 = N_{5/2} - N_{7/2}; n_2 = N_{3/2} - N_{5/2}; n_1 = N_{1/2} - N_{3/2}.$

Определитель этой системы записывается в виде

$$\Delta = \begin{vmatrix} p + 14 (6 + \gamma); & -16 (2 + \gamma); & -30\gamma, \\ -14 (3 - \gamma); & p + 4 (16 + 11\gamma); & -10 (1 + \gamma), \\ -14\gamma; & -16 (2 - \gamma); & p + 10 (2 + \gamma) \end{vmatrix} .$$
(3.18)

Из решения уравнения (3,18) можно получить соотношение между релаксапионными константами (в данном случае $T_{1i} = \frac{147}{p_i W_1}$). Попарное отнотение корней этого уравнения для различных у приведено на рис. 8. Из рисунка видно, что процесс релаксации носит сложный характер. и обычно описывается тремя релаксационными константами. Экспериментальное измерение отношения T''_{1}/T'_{1} позволяет, таким образом, оценить $\gamma = \frac{W_2}{W_1}$

Вероятности W₁ и W₂ являются функциями температуры ¹¹³:

$$\begin{split} W_{1} &= \frac{3}{4} \left(h v_{Q} \right)^{2} \frac{\tau_{a}}{h v_{t} I_{t}} \left[\frac{2 \left(ch \, x - 1 \right)}{1 + 4 \pi^{2} v_{t}^{2} \left(e^{x} - 1 \right)^{2} \tau_{a}^{2}} + \frac{3 - e^{-x}}{e^{x} - 1} \frac{1}{1 + 4 \pi^{2} v_{t}^{2} \tau_{a}^{2}} \right]; \quad (3,19) \\ W_{2} &= \frac{3}{32} \left(h v_{Q} \right)^{2} \frac{\tau_{a}}{(\pi I_{t} v_{t})^{2}} \frac{2 \left(ch \, x - 1 \right)}{1 + 4 \pi^{2} v^{2} \tau_{a}^{2} \left(e^{x} - 1 \right)^{2}} + \frac{2 ch \, x - 1}{1 + 4 \pi^{2} v^{2} \tau_{a}^{2}} \\ (e^{x} - 1)^{2} + \frac{2 ch \, x - 1}{1 + 4 \pi^{2} v^{2} \tau_{a}^{2}} , \end{split}$$

релаксационных измерений.

Большой интерес представляет также изучение темпе-

ратурной зависимости сред-

них времен жизни квантов

частотного поля на различ-

ные переходы) также оказывают влияние на процесс ре-

мен релаксации производится

с помощью установки спинового эхо. Измерение времени поперечной релаксации

удобно производить методом Хана 122 , а для измерения T_1

Начальные условия (наложение насыщающего радио-

Обычно измерение вре-

 T_2

вращательных качаний.

лаксации.

где τ_a — среднее время жизни квантов вращательных качаний; $x = \frac{hv}{kT}$; v — частота ЯКР при данной температуре. Поскольку v_t и I_t определяются из температурной зависимости частот ЯКР, то можно определить та из



Рис. 8. Отношение времен квадрупольной релаксации для I = 7/2.

лучше использовать метод стимулированного эхо (рис. 9). Стимулированное квадрупольное эхо наблюдается после третьего 90°-импульса (используется последовательность 90°; 180°; 90°). По спаду амплитуды стимулированного эхо определяется время релаксации T₁. Рассмотрим релаксацию в комплексе 2SbCl₃C₆H₅OCH₃. Из отноше-

ния релаксационных констант для Sb¹²³ при 77° K определяем $\gamma \sim 2$. Таким образом, у здесь получается значительно меньше, чем это следует из теории Байера 113.

Отметим, что в некоторых органических полупроводниках (например, 2SbCl₃·C₁₀H₈) процесс релаксации описывается одной экспонентой (для перехода $1/2 \leftrightarrow 3/2$ $T_1 = 18$ мсек при 77° K; $T_2 = 250$ мксек, а для перехода $3/2 \leftrightarrow 5/2$ (Sb¹²³) $T_2 = 2200$ мксек, $T_1 = 4,6$ мсек).

Обычно при комплексообразовании T_2 на ядрах сурьмы для переходов $1/2 \leftrightarrow 3/2$ сильно сокращается за счет увеличения локальных магнитных полей. С другой стороны, T_2 для переходов $3/2 \leftrightarrow 5/2$ так сильно не уменьшается, что свидетельствует о меньшем влиянии магнитных взаимодействий на эти переходы.

Парамагнитные «триплетные экситоны», особенно при высоких температурах, могут давать существенный вклад в релаксацию, поскольку их концентрация увеличивается с возрастанием температуры. Как прави-

ло, в органических полупроводниках наблюдается очень сильная температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации. В квадрупольном резонансе значительный вклад дает квадрупольная релаксация.

Если в ЯКР влияние триплетных экситонов на релаксацию может быть выяснено из температурной зависимости T_1 , то в ядерном магнитном резонансе часто уже величина T_1 позволяет судить о парамагнетизме образца ¹²³.

В работе ¹²⁴ изучена зависимость T_4 протонов в Cu₂(CH₃COO)₄× × 2H₂O от температуры. В диапазоне от 100 до 300° К время спинрешеточной релаксации сокращалось почти на два порядка, причем



Рис. 9. Измерение времен квадруцольной релаксации методом стимулированного эхо.

величина времен T₁ необычно мала для диполь-дипольного механизма ядерной спин-решеточный релаксации. Автор связывает сокращение времени T₁ в ЯМР с заселенностью триплетного состояния.

Аналогичные измерения в различных органических полупроводниках могут дать не только сведения о концентрации триплетных экситонов, но и о их диффузном распространении в кристаллах, триплет-тринлетных столкновениях с образованием носителей тока в виде электронов и дырок.

Работы в этом направлении еще только начинаются. Представляется интересным установление различных корреляций между физическими характеристиками органических полупроводников.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре мы стремились показать, что радиоспектроскопические методы позволяют получить много ценных сведений о носителях тока, триплетных экситонах, энергии активации, ширина запрещенной зоны в органических полупроводниках. Учитывая большое будущее органических полупроводниковых материалов, можно надеяться, что интерес к использованию методов ЭПР, ЯКР и ЯМР для изучения их будет увеличиваться.

Все методы, применяемые для изучения органических полупроводников, взаимосвязаны. Исследование электропроводности и фотопроводимости может быть связано с изучением парамагнитного резонанса триплетных экситонов и парамагнитных центров. Результаты, полученные мето-

дом ЯКР, также существенны для объяснения температурной зависимости частот ЭПР триплетных экситонов «в нулевом поле».

Данные радиоспектроскопических исследований позволяют внести ясность в понимание механизма проводимости органических полупроводников. Сейчас считают, что проводимость низкомолекулярных органических соединений связана с переходом электрона с нормального синглетного уровня на уровни возбуждения. В дальнейшем такой возбужденный электрон благодаря тупнельному эффекту может перемещаться с молекулы на молекулу. При этом в основном состоянии молекулы образуется вакансия («дырка»), что открывает возможность эстафетного механизма проводимости. Трудно переоценить значение методов радиоспектроскопии для изучения подвижных возбужденных состояний в органических полупроводниках. Особый интерес представляет экситонный магнитный резонанс в «нулевом магнитном поле», являющийся полным аналогом ядерного квадрупольного резонанса. Подобные исследования даже по методике эксперимента совершенно аналогичны; они проводятся на одних и тех же широкодиапазонных ЯКР-радиоспектрометрах и установках спинового эха.

Дальнейшие исследования экситонного магнитного резонанса «в нулевом поле», особенно процессов спин-решеточной релаксации триплетных экситонов на установках спинового эха, несомненно, очень интересны и перспективны. Дело в том, что эксперименты в «нулевом поле» возможны на поликристаллических образцах, а это особенно ценно для изучения биологически важных органических полупроводников. Выращивание же монокристаллов биологически важных комплексов переноса заряда практически невозможно. К сожалению, из-за отсутствия достаточного экспериментального материала невозможны какие-либо эмпирические методы оценок порядка величины ожидаемых частот поглощения.

Отдельные биологически важные макромолекулы могут также обладать свойствами твердого тела. В живых системах энергия может мигрировать по полосам проводимости. Обнаружение полупроводниковых свойств некоторых белков, возможность построения выпрямительных элементов из биологически важных комплексов имеют огромное значение для биологии, поскольку захват или отдача электронов могут приводить в действие биологическую систему.

Радиоспектроскопия биологически важных полупроводников еще только начинает развиваться, однако это направление представляется нам наиболее важным и принципиальным, поскольку оно связано с проблемой жизни.

Пермский государственный университет им. А. М. Горького

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Х. Инокути, Х. Акамату, Электропроводность органических полупроводников, М., ИЛ, 1963.
- 2. А. Т. Вартанян, ЖФХ 22, 769 (1948).
- 2. А. 1. Бартанян, тол 22, 709 (1948). 3. А. Т. Вартанян, Acta Physicochim. USSR 22, 201 (1947). 4. Я. И. Френкель, Phys. Rev. 37, 17 (1931); ЖЭТФ 6, 647 (1936). 5. Е. Ф. Гросс, УФН 63, 575 (1957). 6. А. С. Давыдов, УФН 82, 393 (1964). 7. Г. С. Жданов, Физика твердого тела, М., изд-во МГУ, 1961. 8. С. И. Цакар Масилизиии и орготоричей полник инистрист. М

- 8. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, М., Гостехиздат, 1951.
- 9. А. Сент-Дьердьи, Введение в субмолекулярную биологию, М., Наука, 1964.

- 10. I. E. Meinhard, J. Appl. Phys. 35, 3059 (1964).
- 11. B. D. McMichael, E. A. Kmetko, S. Mrozowski, J. Opt. Soc. Amer. 44, 26 (1954). 12. G. B. F. Goff, Англ. патент кл. L7 804911, 26.11. 1958. 13. M. Y. Kleimermann, S. P. McGlynn, Organic Semiconductors, New-
- York, Pergamon-Press, 1962.
- 14. Е. К. Завойский, Ј. Phys. USSR 9, 245 (1945). 15. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резо-нанс, М., Физматгиз, 1961.
- 16. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962. 17. Дж. Пейк, Парамагнитный резонанс, М., Мир, 1964. 18. В. С. Гречишкин, Г. Б. Сойфер, ПТЭ № 1, 5 (1964).

- 19. G. Boudoris, L'onde Electrique 41, 940 (1961).
- 20. Н. М. Александров, Ф. И. Скрипов, УФН 75, 585 (1961). 21. Н. Sternlicht, Н. М. МсСоппеll, J. Chem. Phys. 35, 1793 (1961). 22. A. D. McLachlan, Mol. Phys. 6, 441 (1963).
- 23. J. H. Van der Waals, M. S. de Groot, Mol. Phys. 2, 333 (1959). 24. M. S. de Groot, J. H. Van der Waals, Mol. Phys. 3, 190 (1960). 25. В. С. Гречишкин, Н. Е. Айнбиндер, ФТТ 3, 1821 (1961). 26. В. С. Гречишкин, Н. Е. Айнбиндер, УФН 80, 597 (1963). 27. В. Кайнбилдер, 20 202 (1962).

- 27. Р. Коttis, R. Lefebver, J. Chem. Phys. **39**, 393 (1963). 28. Н. Е. Айнбиндер, ЖСХ 5, 634 (1964). 29. И. В. Александров, К. К. Пухов, Оптика и спектроскопия **17**, 944 (1964).
- 30. C. A. Hutchison, B. W. Mungum, J. Chem. Phys. 29, 952 (1958). 31. C. A. Hutchison, B. W. Mungum, J. Chem. Phys. 34, 908 (1961). 32. A. W. Hornig, J. S. Hyde, Mol. Phys. 6, 33 (1963).

- M. S. de Groot, J. H. Van der Waals, Mol. Phys. 6, 545 (1963).
 M. S. de Groot, J. H. Van der Waals, Mol. Physica 29, 128 (1963).
 E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, J. Chem. Phys. 41,
- 1763 (1964).
- 36. W. A. Yager, E. Wasserman, R. M. R. Cramer, J. Chem. Phys.
- 37, 1148 (1962).
 37. R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wasserman, W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3213 (1962).
- 38. G. Smolinsky, E. Wasserman, W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc.
- 84, 3220 (1962). 39. R. W. Brandor, G. L. Closs, C. A. Hutchison, J. Chem. Phys. 37, 1878 (1962).
- R.E. Jesse, P. Biloen, R. Prins, J. D. W. Van Voorst, G. J. Hoijtink, Mol. Phys. 6, 633 (1963).
 A. M. Trozzolo, R. W. Murray, G. Smolinsky, W. A. Yager, E. Wasserman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2526 (1963).
 E. Wasserman, A. M. Trozzolo, W. A. Yager, J. Chem. Phys. 40, 000 (1000)
- 2408 (1963)

- 43. R. E. Kellogg, R. P. Schwenker, J. Chem. Phys. 41, 2860 (1964).
 44. М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, ДАН СССР 156, 630 (1964).
 45. J. H. Van der Waals, M. S. de Groot, J. Chim. Phys. et Phys.-chim. Biol. 61, 1643 (1962).
- 46. C. Thomson, J. Chem. Phys. 41, 1 (1964)
- 47. N. Hirota, C. A. Hutchison, P. Palmer, J. Chem. Phys. 40, 3717 (1964). 48. R. W. Brandon, R. E. Gerkin, C. A. Hutchison, J. Chem. Phys.
- 41, 3717 (1964).
- 49. N. Hirota, C. A. Hutchison, J. Chem. Phys. 42, 2869 (1965).

- 50. Э. В. Шпольский, УФН 67, 553 (1962). 51. М. Gouterman, W. Moffitt, J. Chem. Phys. 30, 1107 (1959). 52. М. Gouterman, J. Chem. Phys. 30, 1369 (1959).

- 53. M. Gouterman, J. Chem. Phys. 30, 1369 (1959).
 53. S. A. Boorstein, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 39, 2443 (1963).
 54. R. McWeeny, J. Chem. Phys. 34, 399, 1065 (1964).
 55. S. A. Boorstein, M. Gouterman, J. Chem. Phys. 41, 2776 (1964).
 56. M. Geller, R. W. Griffith, J. Chem. Phys. 40, 2309 (1964).
 57. Ying-Non Chiu, J. Chem. Phys. 39, 2736 (1964).
 58. J. H. Van der Waals, G. Van der Maten, Mol. Phys. 8, 301 (1964).
 59. H. M. McConnell, R. M. Lynden-Bell, J. Chem. Phys. 36, 2993 (1962).
 60. R. M. Lynden-Bell, H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 37, 794 (1962).
 61. G. Wannier, Phys. Rev. 52, 101 (1937).
- 61. G. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
 62. L. E. Luons, J. Chem. Soc. 5001 (1957).

- 63. J. L. Katz, S. A. Rice, S. Choi, J. Jortner, J. Chem. Phys. 39, 1683 (1963)
- 64. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **34**, 1835 (1961). 65. S. Choi, J. Jortner, S. A. Rice, R. Silbey, J. Chem. Phys. **41**, 3294 (1964).
- 66. J. Jortner, S. A. Rice, J. L. Katz, S. Choi, J. Chem. Phys. 42, 309 (1965).
- (1965).
 67. S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff, W. G. Schneider, J. Chem. Phys. 42, 330 (1965).
 68. W. Rothman, A. Case, D. R. Kearns, J. Chem. Phys. 43, 1067 (1965).
 69. D. B. Chesnut, W. D. Phyllips, J. Chem. Phys. 35, 1002 (1961).
 70. D. B. Chesnut, P. Arthur, J. Chem. Phys. 36, 2969 (1962).
 71. M. T. Jones, D. B. Chesnut, J. Chem. Phys. 38, 1311 (1963).
 72. R. G. Kepler, J. Chem. Phys. 39, 3528 (1963).
 73. R. G. Goll, W. D. Phyllips, J. Chem. Phys. 43, 1076 (1965).
 74. A. W. Merkel, R. C. Hughes, L. I. Berliner, J. Chem. Phys. 43, 953 (1965).

- 953 (1965).
- 75. D. D. Thomas, H. Keller, H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 39, 2321 (1963).
- 76. S. Choi, S. A. Rice, Phys. Rev. Letts 8, 410 (1962).
- 76. S. Choi, S. A. Rice, Phys. Rev. Letts 8, 410 (1962).
 77. К. Киwata, Y. Sato, К. Нігоta, Bull. Chem. Soc. Japan 37, 1391 (1964).
 78. В. А. Бендерский, И. Б. Шевченко, Л. А. Блюменфельд, Оптика и спектроскопия 16, 467 (1964).
 79. Г. П. Карычева, Изв. АН СССР, сер. химич., 190 (1965).
 80. Н. Кигоda, М. Каbayashi, М. Кіпоshito, S. Takamoto, J. Chem. Phys. 36, 457 (1962).
 81. W. H. Bentley, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 42, 1573 (1965).
 82. S. Yamoso, J. Phys. Soc. Japan 18, 1494 (1963).
 83. D. D. Thomas, A. W. Merkel, A. F. Mildebrandt, H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 40, 2588 (1964).
 84. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 19, 514 (1951).
 85. D. Bijl, H. Kainer, A. C. Rose-Innes, J. Chem. Phys. 30, 765 (1959).

- (1959).
- 86. Н. Е. Айнбиндер, В. С. Гречишкин, Г. И. Субботин, Оптика и спектроскопия 18, 108 (1965).
- 87. В. С. Гречишки, Оптика и спектроскопия 20, 532 (1966).
 88. В. С. Гречишки, Р. В. Гречишки на, в сб. «Радиоспектроскопия» 12, вып. 1, 49 (1966) (Пермь, изд-во Пермского гос. ун-та).
 89. L. S. Singer, J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 34, 133 (1961).
 90. J. Kommandeur, F. R. Hall, J. Chem. Phys. 34, 129 (1964).
 91. A. Ottenberg, C. J. Hoffman, J. Osiecki, J. Chem. Phys. 38, 1898 (4062)

- (1963).
- 92. Э. Г. Шароян, Ю. Н. Дубров, Н. Н. Тихомирова, Л. А. Блюменфельд, ТЭХ 1, 519 (1965).
 93. В. С. Гречишкпн, УФН 69, 189 (1959).
 94. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Оптика и спектроскопия 15, 832
- (1963).
- 95. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, ЖСХ 5, 53 (1964). 96. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Оптика и спектроскопия 16, 161 (1964).
- 97. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, Г. Б. Сойфер, Заводская лабо-
- ратория, 11, 1310 (1963). 98. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, всб. «Радиоспектроскопия» (Пермь, изд-во Пермского гос. ун-та) 11, вып. 2, 119 (1964). 99. Т. Р. Das, Е. L. Наhn, Solid State Physics Suppl. 1, 1958.

- 99. Т. Р. Das, E. L. Hahn, Solid State Physics Suppl. 1, 1958.
 100. В. С. Гречишкин, ЖСХ 6, 209 (1965).
 101. S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan 13, 618 (1958).
 102. А. П. Китайгородский, Э. И. Федин, ЖСХ 2, 216 (1961).
 103. В. С. Гречишкин, И. А. Кюнцель, ЖСХ 7, 119 (1966).
 104. Г. К. Семин, В. И. Робас, В. Д. Штейнгарц, Г. Г. Якобсон, ЖСХ 6, 160 (1965).
 105. В. С. Гречишкин, Г. Б. Сойфер, в сб. «Радиоспектроскопия» (Пермь, изд-во Пермского гос. ун-та) 11, вып. 2, 3 (1964).
 106. G. В. Вепеdек, Т. Kushida, Rev. Sci. Instr. 28, 92 (1957).
 107. Т. Токиhiro, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1293 (1962).
 108. Т. Kushida, G. B. Benedek, N. Bloembergen, Phys. Rev. 104, 1364 (1956).

- 1364 (1956). 109. R. I. C. Brown, J. Chem. Phys. 32, 1 (1960).
- 410. Ш. Ш. Раскин, ДАН СССР **123**, 645 (1958).

- 111. Е. Ф. Гросс, И. М. Гинзбург, Оптика и спектроскопия 1, 710 (1956). 112. Т. С. Wang, Phys. Rev. 99, 566 (1955). 113. Н. Bayer, Z. Phys. 130, 227 (1951).

- 113. Н. Вауег, Z. Phys. 130, 227 (1951).
 114. В. С. Гречишкин, ФТТ 3, 1066 (1961).
 115. В. С. Гречишкин, А. Д. Гордеев, ФТТ 6, 2528 (1964).
 116. Р. К. Sharma, S. К. Joshi, Physica 30, 948 (1964).
 117. В. С. Гречишкин, А. Д. Гордеев, Н. Е. Айнбиндер, Изв. вузов, Раднофизика, 9, № 3, 507 (1966).
 118. М. Етshwiller, Е. L. Наhn, D. Карlan, Phys. Rev. 118, 414 (1960).
 119. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., ИЛ, 1963.
 120. А. Daniel, W. G. Moulton, J. Chem. Phys. 41, 1833 (1964).
 121. D. E. Woessner, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 39, 440 (1963).
 122. E. L. Hahn, B. Herzog, Phys. Rev. 93, 639 (1954).
 123. P. I. C. Brown, H. S. Gutowsky, K. Shimomura, J. Chem. Phys. 38, 76 (1963).

- 38, 76 (1963). 124. A. Kawamori, J. Phys. Soc. Japan 20, 622 (1965).