

535[.215.1+.371]+538.6

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ФОТОПРОЦЕССЫ
В ОРГАНИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ****И. А. Соколик, Е. Л. Франкевич****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	261
2. Экспериментальные данные	264
а) Фотопроводимость (264). 1) Положительный магнитный эффект (264). 2) Отрицательный магнитный эффект (267). 3) Эффекты с перемепой знака (269). 4) Прочие магнитные эффекты (270). б) Люминесценция (270). 1) Замедленная флуоресценция (270). 2) Быстрая флуоресценция (273). в) Фотохимические процессы (276).	
3. Теоретические модели.	277
а) Системы электрон — положительный заряд. Состояния с переносом заряда (277). б) Триплет-триплетная аннигиляция и деление синглетных экситонов (280). в) Взаимодействие триплета с парамагнитной примесью (282). г) Взаимодействие триплетов ароматических углеводородов с кислородом (283).	
4. Выводы и перспективы	284
Цитированная литература	286

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно расширились исследования полупроводниковых свойств органических твердых тел. Такие свойства наблюдаются у широкого класса веществ, относящихся по типу связи, как правило, к молекулярным соединениям¹. Изучение механизма генерации свободных зарядов в этих веществах под действием света или проникающего излучения дает ценную информацию не только для самой физики органических полупроводников, но и для таких разделов науки, как биология, радиационная физика и химия, фотохимия. Наиболее широко исследуются оптические и фотоэлектрические свойства молекулярных кристаллов антрацена и тетрацена, занимающих в физике органических твердых тел место, аналогичное германию и кремнию в физике неорганических полупроводников. Схемы энергетических уровней возбужденных и ионизированных состояний антрацена и тетрацена приведены на рис. 1. Поглощение света приводит к образованию синглетных молекулярных возбуждений, называемых молекулярными экситонами (или экситонами Френкеля), способных мигрировать в кристалле. Деактивация синглетных экситонов происходит путем излучения кванта света (флуоресценция), интеркомбинационного превращения в триплетные молекулярные экситоны, взаимодействия с примесями, деления на пары триплетных экситонов и в других процессах. Триплетные экситоны могут погибнуть излучательно (фосфоресценция) или безызлучательно, при тушении на примеси, взаимной аннигиляции и т. д. Время жизни триплетных экситонов на несколько порядков выше, чем синглетных, что определяет их существенную роль в процессах миграции и превращения энергии в молекулярных кристаллах. Для образования свободных зарядов в молеку-

лярных кристаллах требуется энергия, значительно превышающая энергию экситонов. Поэтому ионизация происходит обычно при взаимодействии экситонов с примесью, обладающей низким потенциалом ионизации или повышенным сродством к электрону, а также при взаимодействии экситонов друг с другом. Наряду с молекулярными возбужденными состояниями в молекулярных кристаллах могут присутствовать так называемые полярные возбужденные состояния — состояния с переносом заряда, образуемые парами зарядов противоположного знака, связанных кулоновским взаимодействием. Эти состояния являются аналогом экситонов

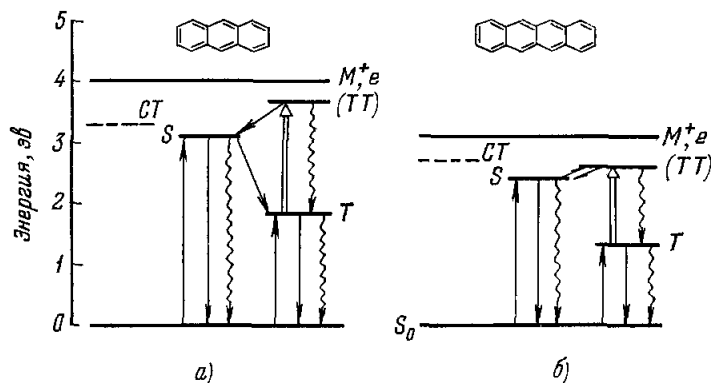


Рис. 1. Схематическая диаграмма уровней энергии для кристаллов антрацена (а) и тетрацена (б).

S_0 — основное состояние кристалла; S , T — уровни энергии синглетного и триплетного экситонов; (TT) — энергия состояния, образующегося при столкновении двух триплетных экситонов; CT — нижний уровень состояний с переносом заряда, их энергетическое положение точно не определено; M^+, e — ионизированное состояние кристалла; переходы в него происходят в результате взаимодействия возбужденных состояний друг с другом или (и) с примесями; на схеме эти переходы не показаны. Прямыми вертикальными стрелками обозначены переходы между состояниями, происходящие при поглощении света, флуоресценции и фосфоресценции. Двойными стрелками показана триплет-триплетная аннигиляция, волнистыми линиями — безызлучательные переходы.

типа Ванье — Мотта в неорганических кристаллах. В однокомпонентных молекулярных кристаллах их принято называть экситонами с переносом заряда. По энергии состояния с переносом заряда расположены ниже дна зоны проводимости; положение их нижнего уровня соответствует локализации электрона и дырки на соседних молекулах *). Вероятность превращения молекулярного возбужденного состояния в состояние с переносом заряда определяется перекрыванием молекулярных орбит соседних молекул. Оценка ¹ этой вероятности приводит к величине 10^{-5} , поэтому полярные возбуждения практически не проявляются в спектрах поглощения молекулярных кристаллов. Однако их роль как промежуточной стадии при образовании свободных электронов и дырок из молекулярных экситонов остается существенной. Отметим, что состояния с переносом заряда могут образовываться также при возбуждении примесных молекул (как прямо, так и в результате передачи энергии от молекул кристалла). При этом заряд одного знака оказывается локализованным на примеси.

*) В антрацене рассчитывалась энергия таких состояний ¹; предпринимались экспериментальные поиски особенностей в спектрах поглощения, которые можно было бы связать с переходами из основного синглетного состояния в состояние с переносом заряда ^{2, 3}. Однако достоверных спектроскопических данных об этих переходах в антрацене получено не было ⁴⁻⁷, что связано, по-видимому, с их малой вероятностью ^{3, 8-11}.

Наиболее распространенные методы исследования поглощения и преобразования энергии излучения в молекулярных твердых телах основаны на изучении люминесценции и фотопроводимости. С их помощью были получены основные сведения об особенностях возбуждения, ионизации, передачи энергии и переноса носителей тока. Эти особенности связаны, во-первых, с существенной ролью в таких процессах превращения возбужденных состояний, взаимодействия их с примесями и друг с другом и, во-вторых, с низкими подвижностями носителей тока.

Существенно новые возможности исследования процессов, сопровождающих возбуждение молекулярных твердых тел, появились в результате открытия в 1965 г. влияния магнитного поля на фотопроводимость антрацена и тетрацена¹². Эта работа явилась первой в целой серии работ, в которых находилось и исследовалось влияние магнитных полей на такие неравновесные свойства молекулярных кристаллов, как фотопроводимость и люминесценция. Вслед за ней последовало обнаружение магнитных эффектов на флуоресценции антрацена, возбуждаемой рекомбинацией электронов и дырок¹³ и синглет-триплетным поглощением света¹⁴, на быстрой флуоресценции тетрацена¹⁵ и т. д.

Следует отметить, что известные фотомангнитные эффекты в неорганических полупроводниках связаны с влиянием магнитных полей на движение носителей тока (см., например¹⁶). Но в первых же работах было показано, что влияние магнитного поля на величину фотопроводимости в органических полупроводниках не связано с изменением при наложении поля подвижности носителей тока^{12, 17, 18}. Действительно, при типичных подвижностях носителей тока в молекулярных кристаллах типа антрацена, $u \leq 1 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, относительное изменение проводимости, связанное с отклонением свободных зарядов в магнитном поле $H \approx 10^2 - 10^3 \text{ э}$, составляет всего $\Delta\sigma/\sigma = u^2 H^2 \cdot 10^{-16} = 10^{-12} - 10^{-10}$. Экспериментальные значения $\Delta\sigma/\sigma$ составляют $10^{-1} - 10^{-2}$. Кроме того, при магнитных эффектах, связанных с влиянием магнитного поля на движение носителей тока, величина эффекта зависит от относительной ориентации магнитного поля и электрического поля, вызывающего направленное движение носителей тока. Подобная зависимость от ориентации полей отсутствует в магнитных эффектах на молекулярных кристаллах. Было показано также, что магнитные поля в молекулярных кристаллах не приводят к изменению поглощения возбуждающего света^{14, 17, 19}, процессов испускания света синглетными молекулярными экситонами¹⁴, скорости мономолекулярной гибели возбужденных триплетных состояний¹⁴.

Важно отметить, что изменение населенности уровней парамагнитных состояний, образующихся при возбуждении, связанное с их зеемановским расщеплением, не может объяснить наблюдаемые эффекты для используемых полей ($10^1 - 10^3 \text{ э}$). Так как величина этого расщепления μH (μ — магнетон Бора, H — напряженность магнитного поля) много меньше тепловой энергии при комнатных температурах kT , для $H = 10^1 - 10^3 \text{ э}$ относительное изменение равновесной населенности зеемановских подуровней, определяемое отношением $\mu H/kT$, составляет всего $10^{-2} - 10^{-4}\%$. Эта величина пренебрежимо мала по сравнению с наблюдаемыми на опыте изменениями фототока или интенсивности флуоресценции, достигающими десятков процентов.

Наблюдаемые магнитные эффекты удастся объяснить с помощью следующей общей модели. Энергия взаимодействия парамагнитных частиц (или экситонов) с внешним магнитным полем напряженностью $10^1 - 10^3 \text{ э}$ соизмерима с энергией спин-спинового взаимодействия на расстояниях порядка межмолекулярных. Поэтому можно ожидать, в принципе, что магнитное поле влияет на процессы, зависящие от спина, в которых

проявляется это взаимодействие. Эти процессы могут иметь место в системах из двух частиц с ненулевым спином, таких, например, как электрон и дырка, два триплетных экситона, триплет и радикал и т. д. Если такая система не может быть охарактеризована полным спином, то внешнее магнитное поле будет смешивать ее различные спиновые подсостояния и, как будет показано ниже, изменять вероятности перехода системы из одного состояния в другое. Поскольку $\mu H \ll kT$, эти изменения могут наблюдаться лишь при условии, что рассматриваемые процессы происходят за время, много меньшее времени релаксации магнитных моментов в среде.

Число работ, посвященных изучению влияния магнитных полей на фотоэлектрические и люминесцентные свойства молекулярных кристаллов и органических полупроводников, в настоящее время продолжает возрастать, круг исследуемых задач и объектов расширяется. Однако кажущаяся парадоксальность эффектов, связанная с тем обстоятельством, что тепловая энергия значительно превышает энергию магнитного взаимодействия ($\mu H \ll kT$), различие экспериментальных подходов и интерпретаций, применяемых разными исследователями, ограничивает пока широкое применение магнитных методов для исследования неравновесных процессов. До сих пор эффекты, аналогичные описанным в настоящем обзоре, не изучались в неорганических полупроводниках. Однако, в принципе, они могут иметь место в любой среде, где происходит взаимодействие парамагнитных частиц, определяющее какое-либо макроскопическое свойство системы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

а) **Фотопроводимость.** При освещении кристаллов конденсированных ароматических углеводородов появляется фотопроводимость, которая в зависимости от условий поглощения света и расположения электродов на образце может иметь поверхностный или объемный характер. В отличие от неорганических фотопроводников, в молекулярных кристаллах практически не происходит прямого межзонного поглощения света, приводящего к появлению свободных электронов и дырок, поэтому фототок обусловлен движением зарядов, образующихся в результате диссоциации молекулярных экситонов. При использовании электродов, способных инжектировать в образец электроны или дырки, фотопроводимость может быть связана с тем, что под действием света происходит освобождение захваченных ловушками зарядов.

Для характеристики изменения фотопроводимости в магнитном поле (магнитного эффекта) пользуются величиной относительного изменения фототока $\Delta i/i$. Ниже рассматриваются различные типы магнитных эффектов.

1) *Положительный магнитный эффект.* Этот эффект был впервые обнаружен при исследовании антрацена и тетрацена¹² и состоит в стационарном увеличении фототока при наложении на образец постоянного магнитного поля. Эффект наблюдается на поверхностной^{12, 20-26} и объемной^{12, 20, 21, 26-30} проводимости тонких пленок и на поверхностной фотопроводимости кристаллов антрацена^{12, 18, 20, 21}. Величина положительного эффекта для всех этих случаев составляет 1—4% в полях 1—2 кэ при комнатных температурах; она не зависит от относительной ориентации магнитного поля и образца, интенсивности возбуждающего света и напряжения на электродах^{12, 18}. Типичная зависимость $\Delta i/i$ от напряженности магнитного поля H приведена на рис. 2; насыщение $\Delta i/i(H)$ происходит, как правило, в полях 200—1000 э. Наиболее подробно положительный магнитный эффект исследован на пленках тетрацена.

В работах ^{24, 28, 30} было показано, что относительная величина положительного магнитного эффекта в пленках тетрацена не зависит от длины волны света в области синглет-синглетного поглощения; величина $\Delta i/i$ спадает как при переходе к области автоионизации ³¹, так и на длинноволновом краю поглощения. Температурные зависимости положительного эффекта исследованы в ^{24, 30}; $\Delta i/i$ растет с понижением температуры и при $T \approx 150^\circ \text{K}$ достигает значения $\sim 13\%$ ²⁴ (рис. 3). Проводимость, наведенная электронным облучением пленок тетрацена, также возрастает в магнитном поле ²⁹; при этом зависимость $\Delta i/i(H)$ та же, что и в случае фотовозбуждения.

В модели ²⁰, используемой в настоящее время для объяснения положительного магнитного эффекта, магнитное поле влияет на время жизни пары взаимодействующих зарядов, так называемого экситона с переносом заряда. Согласно ²⁰ изменение среднего времени жизни экситонов с переносом

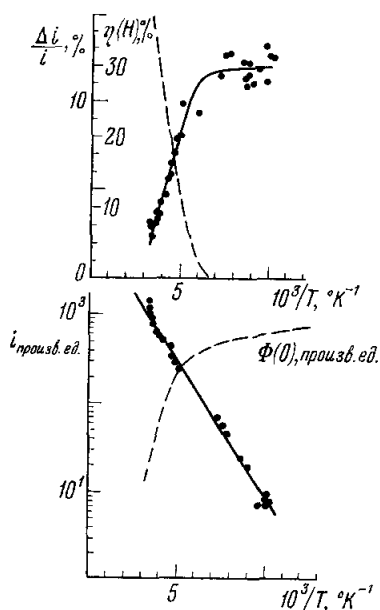


Рис. 3. Зависимости фототока i и интенсивности флуоресценции Φ пленки тетрацена и их относительных увеличений $\Delta i/i$ и $\eta(H) = \Delta\Phi/\Phi$, вызываемых насыщающим магнитным полем, от температуры.

Сплошные линии — i , Φ ; штриховые — $\Delta i/i$, η ^{24, 30}.

что в ячейке поверхностного типа носители тока не образуются из синглетных возбуждений, ответственных за флуоресценцию, а также из двухтриплетного (ТТ) или триплетного состояний.

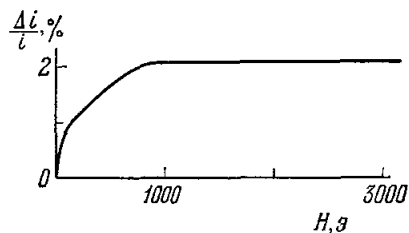


Рис. 2. Зависимость относительного увеличения фототока $\Delta i/i$ в поликристаллической пленке тетрацена (толщиной $\approx 10^4 \text{ \AA}$) от напряженности магнитного поля ²³.

заряда в магнитном поле приводит к изменению вероятности диссоциации их на примеси и, следовательно, скорости образования носителей тока. Возможно также, что магниточувствительные состояния с переносом заряда образуются в результате возбуждения примесных центров ³⁰. Существенным предположением в модели ²⁰ является различное время жизни для синглетных и триплетных состояний с переносом заряда.

К увеличению фототока в магнитном поле могут, в принципе, привести также «магниточувствительные» процессы с участием молекулярных экситонов, такие, как триплет-триплетная аннигиляция ¹⁴, взаимодействие триплетного экситона с парамагнитной примесью ³² и т. д., которые более подробно будут рассмотрены в следующих разделах. Оценка их относительной роли в фотопроводимости оказалась возможной благодаря тому, что каждый из механизмов определяет специфическую зависимость фототока от напряженности магнитного поля. Такой подход был применен в ^{24, 26} при исследовании природы положительного магнитного эффекта в тетрацене. Изучение вида кривых $\Delta i/i(H)$ (см. рис. 2) и $\Delta\Phi/\Phi(H)$ (см. рис. 3; Φ , $\Delta\Phi$ — интенсивность флуоресценции и ее изменение в магнитном поле) показало,

Удобным методом исследования различных механизмов генерации носителей тока и природы положительного магнитного эффекта является изучение изменений фотопроводимости при нанесении на поверхность образца слоя акцептора электронов. В работах ^{25, 26} таким акцептором служил хлоранил. Исследования поведения поверхностной фотопроводимости пленок тетрацена в магнитном поле ^{25, 26} показали, что увеличение фототока при напылении хлоранила на тетрацен связано с генерацией свободных

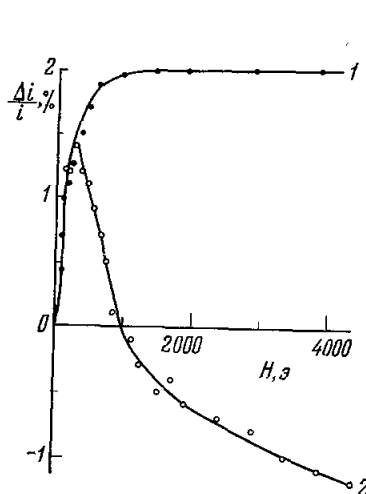


Рис. 4. Зависимости относительного увеличения фототока $\Delta i/i$ в поверхностной ячейке тетрацена от напряженности магнитного поля. 1 — чистый тетрацен, 2 — на поверхность образца напылен хлоранил ²⁶.

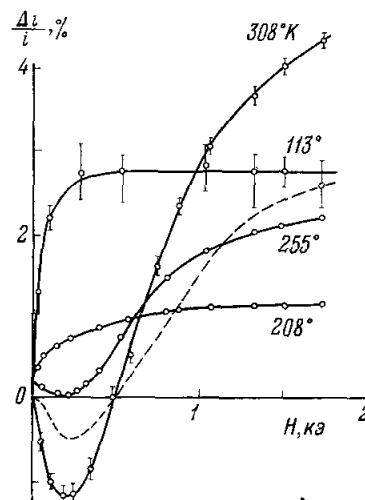


Рис. 5. Зависимости относительных изменений фототока $\Delta i/i$ от напряженности магнитного поля, полученные при различных температурах. Тетрацен, ячейка типа сэндвича. Штрихом показано изменение интенсивности флуоресценции в магнитном поле при комнатной температуре ³⁰.

зарядов при взаимодействии триплетных экситонов с молекулами акцептора. Величина электронного сродства хлоранила (2,5 эв ³³) допускает возможность генерации дырок триплетами тетрацена. Интересную информацию в этих условиях дает исследование магнитного эффекта на фототокке ^{25, 26} (рис. 4), который представляет собой суперпозицию положительного эффекта и эффекта, связанного с изменением в магнитном поле концентрации триплетных экситонов ³⁴⁻³⁶. Последний можно варьировать, изменяя вклад триплетов в механизм генерации свободных зарядов с помощью спектрального состава света, температуры и т. д. ^{25, 26}.

Аналогичные результаты получаются, если вместо хлоранила с поверхностью тетрацена взаимодействует кислород. Как известно, при этом образуются продукты фотоокисления, которые являются центрами диссоциации молекулярных экситонов, что приводит к возрастанию фототока на 1—2 порядка по сравнению с «вакуумным» значением ³⁷⁻³⁹. Положительный магнитный эффект сохраняет все свои особенности и для фотоокисленных образцов ^{40, 41}. На «толстых» образцах ($d > l_T$, l_T — диффузионная длина триплетных экситонов) наблюдается спад $\Delta i/i$ с ростом H ^{25, 41}, связанный, по-видимому, с диффузией к поверхности триплетов, концентрация которых в полях $H > 500$ э снижается ³⁴⁻³⁶.

При измерениях объемной проводимости пленок тетрацена положительный магнитный эффект при комнатных температурах «маскируется» эффектом, связанным с изменением в магнитном поле концентрации синг-

летных молекулярных экситонов^{26, 30} (рис. 5). Это вызвано тем, что носители тока в этих условиях рождаются на электродах в результате диффузии к ним синглетных экситонов, приводящих также к флуоресценции. Однако при понижении температуры роль процесса с участием синглетов снижается, и снова проявляется «чистый» положительный магнитный эффект^{26, 30}.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что при суперпозиции эффектов всегда возможно их разделение. При этом во всех случаях, когда генерация носителей тока связана с диссоциацией экситонов на примеси, наблюдается положительный магнитный эффект. Этот эффект не удается связать с изменениями в магнитном поле концентрации молекулярных экситонов или констант скорости их взаимодействия друг с другом или с примесями.

Поэтому возможности объяснения положительного магнитного эффекта следует искать в магниточувствительности процессов, приводящих к ионизации. Так как магниточувствительная фотопроводимость наблюдается,

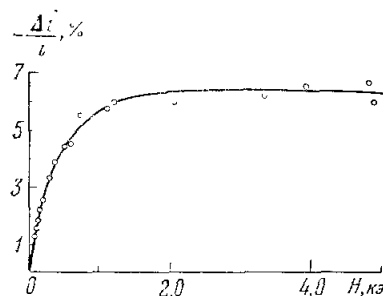


Рис. 6. Зависимость относительного уменьшения фототока $\Delta i/i$ в монокристалле антрацена от напряженности магнитного поля H . Освещение кристалла через вспомогательный водяной электрод.

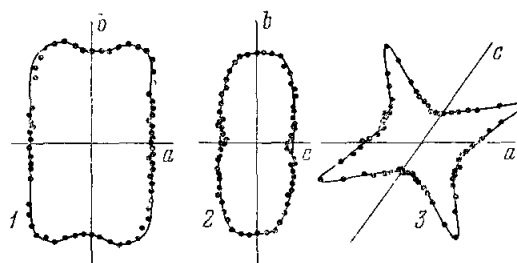


Рис. 7. Угловые диаграммы относительного уменьшения фототока $|\Delta i/i|$ в монокристалле антрацена в магнитном поле $H = 3000$ э. 1 — H в плоскости ab , 2 — bc , 3 — ac . Максимальная величина $|\Delta i/i| = 13\%$ ⁴⁹.

начиная с порога синглет-синглетного поглощения, появление свободных зарядов связано с передачей энергии синглетного возбуждения на центр, для ионизации которого этой энергии достаточно. Гипотеза, связывающая магнитный эффект с экситонами с переносом заряда²⁰, предполагает, что либо сам перенос энергии на эти центры происходит в результате захвата центром одного из зарядов экситона, который при этом диссоциирует, либо состояние с переносом заряда образуется у примесного центра. В пользу последнего предположения говорит наличие магниточувствительности флуоресценции возбужденных комплексов, образуемых тетраценом и антраценом⁴² (см. раздел 2, п. б)).

2) *Отрицательный магнитный эффект.* На объемной фотопроводимости монокристаллов наблюдается новый вид эффекта — уменьшение фототока при наложении магнитного поля^{18, 20, 21, 26, 44-54}. В антраcene при комнатной температуре величина $\Delta i/i$ может достигать -15% в полях 2 кэ. Отрицательный магнитный эффект насыщается в больших магнитных полях по сравнению с положительным; типичная зависимость $\Delta i/i(H)$ приведена на рис. 6. Величина $\Delta i/i$ резко зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей^{49, 53, 54} (рис. 7). Особенностью отрицательного магнитного эффекта является то, что он наблюдается только на участках квадратичной зависимости фототока от напряжения на образце V (рис. 8) и сублинейной зависимости от интенсивности

света $I: i \sim V^2 I^m$, $m < 1$ (рис. 9) ⁴⁵. Переход к линейным вольт- и люкс-амперным характеристикам фототока сопровождается спадом величины $\Delta i/i$ ^{45, 47}. Такое поведение $\Delta i/i$ помогло установить механизм отрицательного магнитного эффекта, который первоначально связывался с влиянием магнитного поля на время жизни экситонов с переносом заряда ^{18, 20, 21, 44-49 *}). Однако дальнейшие исследования ^{26, 50, 51, 54} показали, что отрицательный магнитный эффект на фототоке обусловлен уменьшением в магнитном поле константы скорости k_{TH} взаимодействия триплетных молекулярных экситонов с захваченными зарядами ³². Это взаимодействие приводит к освобождению зарядов из глубоких ловушек в зону проводимости и увеличению фототока ⁵⁷. Сам фототок при этом ограничен объемным зарядом носителей тока одного знака, инжектируемых в образец из электрода, время пребывания которых в глубоких ловушках зависит от интенсивности света. Теория таких токов, называемых фотоусиленными, развита Хелффрихом ^{57, 58}; экспериментально их поведение достаточно хорошо изучено (см., например, ⁵⁷⁻⁶¹). Типичными характеристиками фотоусиленных токов являются зависимости от напряжения и интенсивности света вида $i \sim V^2 I^{1-(1/l)}$, где $l = T_c/T$; T_c — характеристическая температура распределения ловушек по глубинам ⁵⁷. Инжекция носителей тока в объем образца осуществляется

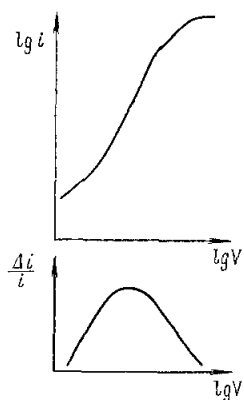


Рис. 8. Типичные зависимости фототока i в монокристалле антрацена и его относительного уменьшения в магнитном поле $\Delta i/i$ от напряжения на образце V .

Магнитный эффект максимален в области $i \sim V^2$.

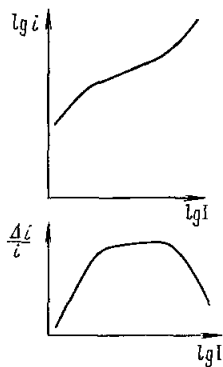


Рис. 9. Типичные зависимости фототока i в монокристалле антрацена и его относительного уменьшения $\Delta i/i$ в магнитном поле от интенсивности возбуждающего света I . Магнитный эффект максимален в области $i \sim I^m$, $m < 1$.

с помощью специального электрода или светом, создающим вблизи поверхности значительные концентрации синглетных экситонов, которые диффундируют к поверхности и на границе с электродом образуют подвижные дырки ^{62, 63}. Освобождение носителей тока из глубоких ловушек в объеме кристалла осуществляется фотонами или молекулярными экситонами, генерируемыми слабопоглощаемым светом или светом реабсорбированной флуоресценции ^{50, 51, 54, 64, 65}. Скорость возбуждения дырок из ловушек в валентную зону триплетными молекулярными экситонами значительно (по крайней мере на порядок) превосходит соответствующие скорости для синглетных экситонов и фотонов и не зависит от способа генерации триплетов в объеме образца.

Описанный выше механизм отрицательного магнитного эффекта позволяет понять зависимости $\Delta i/i$ от V и I и их связь с вольт- и люкс-амперными характеристиками образца, типичный вид которых показан на рис. 8

*) В работе ⁵⁵ предлагалось объяснение отрицательного магнитного эффекта, основанное на влиянии магнитного поля на движение носителей тока при их экспоненциальном распределении по толщине образца ⁵⁶. Однако такая модель не учитывает экспериментальных данных о независимости величины магнитного эффекта от относительной ориентации электрического и магнитного полей и не дает правильного порядка величины эффекта.

и 9. Переход к линейным зависимостям i от V и I связан с устранением ограничения тока объемным зарядом; при этом фототок перестает зависеть от величины k_{Th} , что ведет к спаду величины $\Delta i/i$. Следует особо выделить случай больших интенсивностей света ^{47, 48}, когда частичное устранение ограничения токов пространственным зарядом захваченных дырок происходит из-за значительного уменьшения времени жизни носителей тока в глубоких ловушках. В случае фотоинжектирующих контактов количество носителей тока, которые могут быть инжектированы в кристалл, зависит от интенсивности света. Число инжектированных зарядов всегда пропорционально напряжению на образце. Таким образом, при изучении зависимостей i и $\Delta i/i$ от напряжения и интенсивности действие этих факторов нельзя разделять.

Температурная зависимость отрицательного магнитного эффекта в антрацене исследована в работе ⁴⁶. При сохранении ограничения тока объемным зарядом активационный характер интеркомбинационного перехода в антрацене ⁶⁶ не должен сказываться на величине $\Delta i/i$. Спад величины магнитного эффекта с ростом T не удастся объяснить с помощью одной лишь теории фотоусиленных токов; по-видимому, он вызван также уменьшением времени спин-решеточной релаксации, приводящим к дополнительно смещиванию дублета и квартета.

Описанный выше механизм отрицательного магнитного эффекта был подтвержден исследованиями кинетики фототока при возбуждении кристалла прямоугольными импульсами света длительностью, соизмеримой с временем жизни триплетных экситонов ^{26, 51}. Регистрация формы импульсов фототока наглядно демонстрирует роль в фотопроводимости темновой и фотоинжекции, объемной генерации триплетных экситонов ^{26, 51}. Применение прерывистого возбуждения с регистрацией среднего тока ⁴⁴, позволяющее исследовать бимолекулярные процессы, в данном случае не имеет смысла, так как концентрация захваченных дырок не зависит от интенсивности света, а определяется лишь напряжением на образце. Спад величины $\Delta i/i$ с уменьшением τ , наблюдавшийся в ⁴⁴, связан с уменьшением средней интенсивности света при увеличении скважности импульсов.

Приближенное выражение для величины магнитного эффекта на фотоусиленном токе имеет вид

$$\frac{\Delta i}{i} \approx \left(1 - \frac{1}{l}\right) \frac{\Delta k_{Th}}{k_{Th}}, \quad (1)$$

где Δk_{Th} — уменьшение константы скорости возбуждения триплетами захваченных зарядов в магнитном поле. Максимальная величина $\Delta i/i$, наблюдавшаяся нами экспериментально, составляет 15%, при этом $1 - (1/l) = 0,5$. Следовательно, относительное изменение константы скорости взаимодействия триплетного экситона с захваченной дыркой достигает 30%.

3) *Эффекты с переменной знака.* В тетрацене на пленках ^{26, 27, 30} и монокристаллах ⁵⁴ наблюдается магнитный эффект на фототоке, изменяющий свой знак в зависимости от напряженности магнитного поля (см. рис. 5). Эффект зависит от относительной ориентации кристалла и магнитного поля ⁵⁴; он уменьшается с понижением температуры и пропадает при $T \lesssim 200^\circ \text{K}$ ³⁰. В поликристаллических образцах типа сэндвич этот эффект наблюдается одновременно с положительным, описанным выше, но они могут быть разделены благодаря их различной температурной зависимости ^{26, 30} (см. рис. 5). В монокристаллах тетрацена этот эффект наблюдается при возбуждении сильно поглощаемым светом; при использовании равномерного по объему кристалла возбуждения эффект превращается в отрицательный ⁵⁴.

Описанные эффекты связаны с изменением в магнитном поле стационарной концентрации экситонов, при диссоциации которых образуются носители тока. В случае тетрацена такими экситонами являются синглетные молекулярные экситоны, время жизни которых определяется распадом на два триплетных экситона⁶⁷. Последний процесс является магниточувствительным^{68, 69}.

4) *Прочие магнитные эффекты.* В ряде работ сообщается о наблюдении влияния магнитных полей на фото- и темновую проводимость органических твердых тел, однако в них не приводятся данные, позволяющие прийти к определенным выводам относительно природы этих эффектов. Так, в работе⁷⁰ наблюдалось увеличение электропроводности антрацена на 15—20% в магнитных полях ~ 8 кэ. Фотопроводимость фталоцианина меди возрастала на 0,5—1,0% в полях ~ 8 кэ; при этом $\Delta i/i \sim H$ ⁷¹. Увеличение фото- и темнового тока в многоядерных ароматических соединениях наблюдалось в работе⁷²; величина эффектов, как правило, составляла 0,5—2,6% в полях 2 кэ. Возрастание в магнитном поле ~ 4 кэ темновой проводимости твердого нитробензола, сопровождаемое симбатным ростом диэлектрической проницаемости, наблюдалось в^{73а}. В работе^{73б} обнаружено увеличение до 1,5% фотопроводимости тонких игловидных кристаллов тетратиотерацена в магнитных полях ~ 6 кэ.

б) Л ю м и н е с ц е н ц и я. 1) *Замедленная флуоресценция.* Вскоре после обнаружения влияния магнитных полей на фотопроводимость¹²

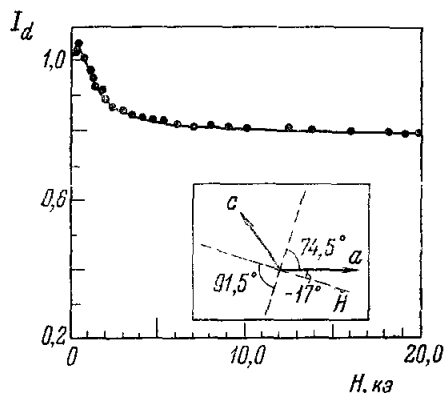


Рис. 10. Зависимости интенсивности замедленной флуоресценции кристалла антрацена от напряженности магнитного поля H .

Комнатная температура; магнитное поле ориентировано в плоскости ac , как показано на рисунке. Штриховые линии указывают направления H , при которых величина магнитного эффекта на ЗФ максимальна¹⁴.

последовали наблюдения такого влияния и на замедленную флуоресценцию (ЗФ) антрацена^{13, 14}. ЗФ молекулярных кристаллов возникает в результате образования синглетных молекулярных экситонов при столкновении двух триплетных: $T + T \rightarrow S + S_0$ (T и S — триплетный и синглетный экситоны, S_0 — основное состояние молекулы). Интенсивность замедленной флуоресценции пропорциональна квадрату концентрации триплетных экситонов: $I_d \sim \eta I^2$. При генерации триплетных экситонов светом (непосредственно в области $S_0 \rightarrow T$ -перехода или с помощью интеркомбинационной конверсии из синглетов) возможны две области зависимостей I_d от интенсивности возбуждающего света I . Квадратичная область $I_d \rightarrow I^2$ наблюдается при низких уровнях возбуждения, когда время жизни триплетов определяется

их мономолекулярной гибелью. При высоких n_T время жизни триплетов контролируется процессом их взаимной аннигиляции, что приводит к линейной зависимости I_d от I . Триплетные экситоны можно генерировать также в процессе рекомбинации электронов и дырок, инжектируемых в кристалл. При этом, как и в случае фотовозбуждения, наблюдается замедленная флуоресценция.

При изучении влияния магнитных полей на флуоресценцию были использованы две различные методики. В первой^{13, 74, 75} изучалась рекомбинационная люминесценция, возникающая при двойной инъекции в обра-

зец электронов и дырок из специально изготовленных контактов ^{57, 76, 77}. Вторая методика состоит в исследовании влияния магнитных полей на замедленную флуоресценцию антрацена при фотовозбуждении. Первоначально эти работы разделялись на две группы: изучение замедленной флуоресценции на участках квадратичной ^{14, 78-83} или линейной ^{48, 49, 84} зависимостей ее интенсивности от интенсивности возбуждающего света, причем интерпретация эффектов различалась. Однако более поздние исследования ^{85, 86} привели к выводу, что магнитный эффект на ЗФ антрацена во всех случаях обусловлен влиянием магнитного поля на величину константы скорости триплет-триплетной аннигиляции γ . Зависимость магнитного

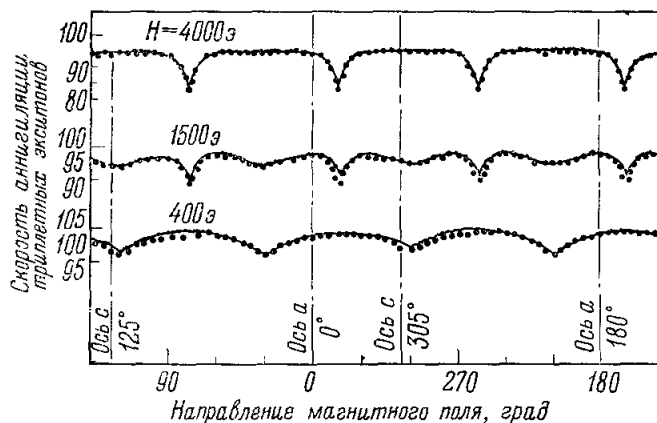


Рис. 11. Анизотропия относительного изменения константы скорости аннигиляции γ триплетных экситонов в кристалле антрацена для сильных (4000 э), слабых (400 э) и промежуточных (1500 э) магнитных полей H в плоскости ac кристалла. Сплошные линии — экспериментальные кривые, точки — расчетные данные ⁸⁰.

эффекта на ЗФ антрацена от напряженности магнитного поля воспроизведена на рис. 10; видно, что в слабых полях ($H \leq 350$ э) интенсивность ЗФ возрастает, а в более сильных — убывает. Анизотропия этого эффекта исследована в работах ^{14, 49, 78, 80, 86}, ее вид приведен на рис. 11. Для линейного участка зависимости I_d от I показано, что величина магнитного эффекта практически не изменяется в интервале температур 20—100° С ⁸⁴; его максимальное значение порядка 8% и не зависит от качества кристалла. Интересен тот факт, что при переходе от линейного к квадратичному участку зависимости I_d от I величина магнитного эффекта возрастает вдвое.

Тушение магнитным полем ЗФ антрацена при низких температурах (вплоть до гелиевых) исследовано в работе ⁸⁷. Этот эффект, проявляющийся в условиях, когда $\mu H \gg kT$, связан с неодинаковой населенностью зеемановских подуровней триплетных экситонов. Отметим, что даже низкотемпературное тушение не удается полностью объяснить только изменением населенности зеемановских подуровней ^{87, 88}.

С помощью наблюдения ЗФ в антрацене было исследовано влияние магнитных полей на тушение триплетных экситонов радикалами и другими парамагнитными примесями ³². На рис. 12 показаны экспериментальные зависимости изменения времени жизни триплетов от величины и направления магнитного поля в облученном кристалле антрацена, взятые из работы ³². Показано ³², что этот эффект обусловлен уменьшением в магнитном поле константы скорости тушения триплетных экситонов парамагнитными центрами, образующимися при облучении.

Исследовано также влияние магнитных полей на люминесценцию ^{89a} и ЗФ пирена ^{14, 89b}, *Chlorella* ^{89b} и 9,10-дифенилантрацена ⁹⁰.

Кроме аннигиляции двух «одинаковых» триплетных экситонов, обнаружено влияние магнитных полей на взаимодействие свободного триплета и триплета, захваченного специально введенной примесью ⁹¹. Эти исследования проводились на кристаллах антрацена с примесью тетрацена; наблюдалось ЗФ основного вещества и примеси. В работе ⁹⁰ предположено, что необычное поведение интенсивности ЗФ 9,10-дифенилантрацена в магнитном поле связано с взаимодействием двух триплетов, отличающихся по энергии примерно на 1 см^{-1} .

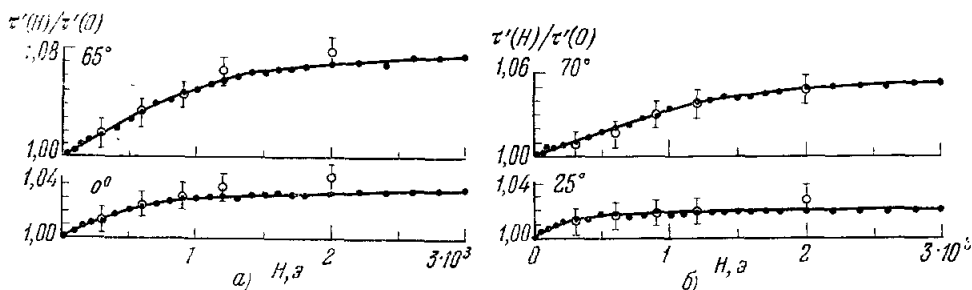


Рис. 12. Типичная зависимость времени жизни триплетных экситонов $\tau(H)/\tau(0)$ (нормализованного по отношению к нулевому полю) в облученном кристалле антрацена от напряженности магнитного поля H .

а) Кристаллы сколоты вдоль плоскости ab , доза $4 \cdot 10^3 \text{ рад}$; $\tau'(0) = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$; H — в плоскости ob в направлениях 65° (резонанс) и 0° по отношению к оси a ; б) скол по плоскости ac ; доза $1 \cdot 10^3 \text{ рад}$; $\tau'(0) = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ сек}$; H в плоскости ac в направлениях 70° (резонанс) и 25° по отношению к оси a . Светлые кружки — прямые измерения времени жизни, темные — из данных по стационарной замедленной флуоресценции ⁹².

В работе ⁹² обнаружено значительное, до 75 %, уменьшение фотосенсибилизированной родамином В замедленной флуоресценции антрацена при наложении магнитного поля 200—300 э. Адсорбированный на кристалле антрацена слой родамина В, возбуждаемый светом с длиной волны 680 нм, служил источником триплетов, аннигиляция которых в антрацене определяла регистрируемую флуоресценцию. Авторы ⁹² считают, что магнитный эффект определяется уменьшением скорости генерации триплетов, которые образуются при начальной рекомбинации пар зарядов, появляющихся возле поверхности в результате взаимодействия синглетно-возбужденного родамина с антраценом. Пара зарядов представляет собой состояние с переносом заряда, вероятности переходов между синглетным и триплетным состояниями которого зависят от магнитного поля. В дополнение к зеемановскому члену в спиновом гамильтониане авторы учитывают также сверхтонкое взаимодействие, позволяющее объяснить магнитный эффект даже при равенстве g -факторов электрона и дырки. Учет сверхтонкого взаимодействия приводит к тому, что при заселении синглетного подсостояния наложение слабого магнитного поля, при котором не разрывается магнитная связь электрона и ядра, приводит к возрастанию вероятности синглет-триплетного перехода; более сильные поля (выше 10 э) уменьшают эту вероятность.

Успешные наблюдения влияния магнитных полей на флуоресценцию ароматических углеводородов в твердой фазе стимулировали поиск аналогичных эффектов в жидкостях ⁹³⁻¹⁰⁰. В работах ^{93b}, в наблюдалось изменение в магнитном поле ЗФ антрацена и пирена, растворенных в N,N-диметилформамиде и ацетонитриле. Тушение магнитным полем ЗФ антрацена, растворенного в этаноле, изучалось в работе ⁹⁴. Использование импульсного магнитного поля позволило показать, что наблюдаемый эффект,

так же как и в кристалле, связан с уменьшением при наложении поля диффузионной константы скорости взаимодействия двух триплетных возбужденных молекул антрацена с образованием синглетно-возбужденной молекулы. Отсутствие возрастания I_d в слабых полях, характерное для твердой фазы, связывается с отсутствием упорядоченной ориентации взаимодействующих триплетных молекул. Наблюдалось также влияние магнитных полей на тушение триплетных молекул антрацена в растворе катионами голубого Вюрстера⁹⁵ и на электрохемилюминесценцию (ЭХЛ) некоторых производных антрацена⁹⁶ и карбазола^{97а}. В работах^{97б, 98} наблюдалось влияние магнитного поля на ЭХЛ систем, содержащих антрацен, тетрацен, фенантрен, 9,10-дифенилантрацен, рубрен, 1,3,6,8-тетрафенилпирен и флуорантен, растворенные в N, N-диметилформамиде. Увеличение интенсивности ЭХЛ достигало 27 % в полях ~ 7 кэ.

Измерение чувствительности к магнитному полю электрохемилюминесценции окислительно-восстановительных реакций в жидкостях было использовано Бардом, Фолкнером и сотрудниками^{98, 99} в качестве метода оценки энергии, выделяющейся при рекомбинации ионов (см. также^{97б}). Так, в случае, когда этой энергии достаточно для образования при рекомбинации синглетного возбуждения, дезактивация которого дает ЭХЛ, магнитный эффект на ЭХЛ отсутствует. Для систем, где энергия рекомбинации мала, образование синглета сразу невозможно. Рекомбинация ионов в этом случае дает только триплетные возбуждения, аннигиляция которых приводит к ЭХЛ. Естественно, что для таких систем наблюдается влияние магнитного поля на интенсивность ЭХЛ.

ЗФ 1,2-бензантрацена, растворенного в этиловом спирте, в магнитном поле изучалась в работе¹⁰⁰. В этом веществе мономерная и димерная замедленная флуоресценция и фосфоресценция хорошо разделены по спектру, что дало возможность изучать магнитные эффекты для каждого из свечений и установить механизм образования замедленной мономерной и димерной флуоресценции. Зависимости от H величин магнитных эффектов на мономерной и димерной ЗФ различны. Интересны полученные в этой работе результаты о частичной поляризации флуоресценции при низких температурах и о связи магнитного эффекта и поляризации.

2) *Быстрая флуоресценция*. В работе¹⁰¹ показано, что быстрая компонента рекомбинационной люминесценции кристаллов антрацена, возникающей при двойной инжекции зарядов в образец, чувствительна к магнитному полю. При этом магнитный эффект на замедленной компоненте люминесценции ведет себя так же, как и в случае фотовозбуждения, и вызван влиянием поля на константу скорости аннигиляции триплетов, образующихся при рекомбинации зарядов⁵⁷. Анизотропия магнитных эффектов на быстрой и замедленной компонентах рекомбинационной люминесценции антрацена одинакова, а знак эффектов всегда противоположен. Величина магнитного эффекта на быстрой компоненте примерно в 30 раз меньше, чем на замедленной; так, например, в полях ~ 10 кэ $\Delta F/F \leq 0,8\%$ ¹⁰¹. Авторы¹⁰¹ объясняют чувствительность к магнитному полю быстрой компоненты рекомбинационной люминесценции антрацена тем, что рекомбинация электронов и дырок приводит к образованию экситонов с переносом заряда, которые могут переходить как в двухтриплетные состояния (ТТ), так и в синглетные молекулярные экситоны. В этом случае зависимости магнитного эффекта на быстрой компоненте флуоресценции от ориентации и напряженности магнитного поля должны быть такими же, как и для эффекта на замедленной компоненте. Знак этих магнитных эффектов противоположен, а их относительная величина зависит от соотношения вероятностей перехода экситонов с переносом заряда в синглетное или в двухтриплетное состояния.

Однако результаты работ ¹⁰² заставляют усомниться в необходимости введения в механизм, предложенный в ¹⁰¹, экситонов с переносом заряда. В этих работах генерация пар зарядов производилась УФ светом с энергией квантов, достаточной для возбуждения высших синглетных состояний, имеющих заметную вероятность автоионизации. В таких условиях быстрая компонента флуоресценции зависит от магнитного поля ¹⁰² так же, как и при двойной инжекции ¹⁰¹. Отметим, что при возбуждении антрацена светом с энергией кванта, близкой к энергии первого возбужденного состояния (т. е. когда вероятность автоионизации чрезвычайно мала), магнитный эффект на быстрой компоненте флуоресценции отсутствует ^{15, 102}.

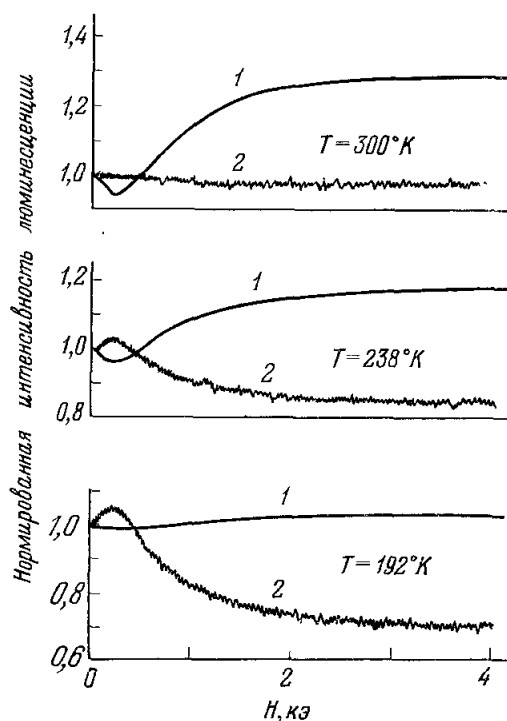


Рис. 13. Зависимости интенсивностей быстрой (1) и замедленной (2) компонент флуоресценции кристалла тетрацена от напряженности магнитного поля H .

Поле в плоскости ab в направлении -20° по отношению к оси b^{20} .

магнитных эффектов на быстрой и медленной компонентах флуоресценции тетрацена измерена при различных температурах в работах ^{35, 36}. Исследования магнитных эффектов на флуоресценции тетрацена показали, что эффект на быстрой компоненте связан с большой вероятностью деления синглета на два триплета ^{34-36, 68, 69}, теоретически предсказанного ранее ⁶⁷. Температурные зависимости магнитных эффектов связаны с активационным характером перехода $S + S_0 \rightarrow (TT)$.

Магнитное поле может влиять и на процесс деления синглетного экситона на два различных триплетных экситона ¹⁰³. Этот вывод следует из изучения флуоресценции кристаллов тетрацена с примесью пентацена ¹⁰³.

Быстрая флуоресценция, наблюдающаяся при возбуждении тетрацена, нанесенного из раствора в бензоле на поверхность кристалла антрацена,

эффект на быстрой компоненте флуоресценции отсутствует ^{15, 102}. Пороговая энергия появления такого эффекта равна энергии двухтриплетного состояния. Низкотемпературные измерения магнитного эффекта на быстрой компоненте флуоресценции антрацена и тетрацена при их фотовозбуждении показали, что делением экситонов с переносом заряда на два триплета объяснить этот эффект не удастся, и переход $S \rightarrow (TT)$ происходит, по видимому, через высшие колебательные уровни первого электронного возбуждения ¹⁰². Авторы работ ¹⁰² сообщают, что чувствительность к магнитному полю быстрой компоненты флуоресценции антрацена максимальна ($+2,5\%$ в поле 4 кэ) при возбуждении кристалла электронной бомбардировкой.

В тетраcene магнитный эффект на быстрой компоненте флуоресценции наблюдался впервые в работе ¹⁵; его величина достигает $30-40\%$ в полях $2000-3000$ э ^{68, 69} (рис. 13). С уменьшением температуры эффект на быстрой компоненте спадает, хотя интенсивность флуоресценции возрастает (см. рис. 3), в то же время магнитный эффект на ЗФ растет. Анизотропия

исследовалась в работе ⁴². Спектр возбуждения этой флуоресценции повторяет спектр поглощения тетрацена, однако спектр самой флуоресценции отличается от спектра флуоресценции твердого раствора тетрацена в антраcene. Наложение магнитного поля вызывает уменьшение интенсивности флуоресценции на 2% (рис. 14). Относительная величина эффекта $|\Delta L/L|$ слабо снижается с понижением температуры (с энергией активации 0,08 эв), зависит от ориентации монокристалла относительно магнитного поля (рис. 14). Поскольку исследуемая флуоресценция появляется при возбуждении тетрацена, но имеет анизотропию магнитного эффекта, связанную

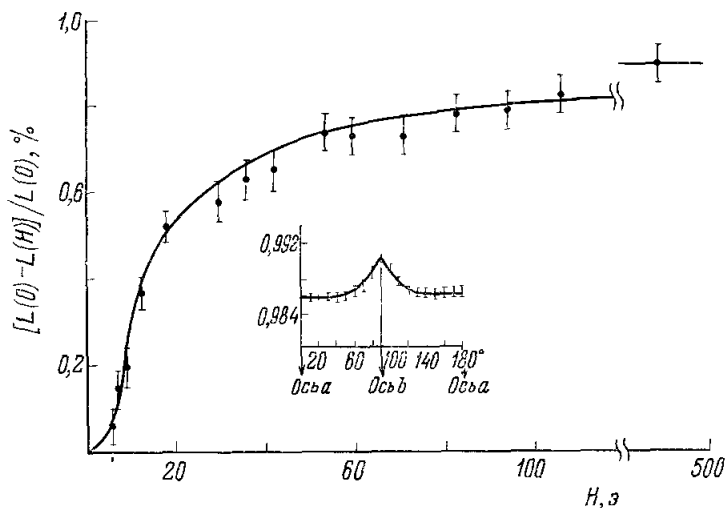


Рис. 14. Зависимости от напряженности магнитного поля относительного изменения интенсивности флуоресценции, возникающей при возбуждении тетрацена на поверхности кристалла антрацена.

Показана анизотропия магнитного эффекта (по оси ординат — относительная интенсивность флуоресценции в поле $H = 60$ э: $L(H)/L(0)$) ⁴².

с кристаллографическими осями антрацена, то в работе ⁴² предполагается, что она обусловлена излучательным синглет-синглетным переходом в возбужденных комплексах (эксиплексах), образованных на поверхности антрацена. Эксиплексы могут находиться в синглетном и триплетном состояниях, мало отличающихся по энергиям, но имеющих различное время жизни. Смешивание волновых функций синглетных и триплетных состояний ведет к уменьшению интенсивности флуоресценции.

О развитии этих исследований сообщается в работе ^{43a}. В ней изучались спектры флуоресценции при возбуждении светом ароматических молекул (тетрацена, рубрена, перилена и коронена), нанесенных на поверхность молекулярных кристаллов (нафталина, антрацена, пирена и стильбена). Тушение флуоресценции наблюдалось для следующих пар: тетрацен на нафталине, рубрен на нафталине и рубрен на антраcene. Величина $\Delta L/L$ достигала — 12%. Показано, что эмиссионный спектр флуоресценции имеет вид широкой бесструктурной полосы с максимумом при 527, 567 и 577 нм для перечисленных выше пар соответственно. Тушение на 30% быстрой флуоресценции возбужденных комплексов рубрена с кислотой и другими акцепторами магнитными полями $\sim 10^2$ э наблюдалось в работе ^{43b}.

в) Фотохимические процессы. При фотоокислении конденсированных ароматических углеводородов, в частности тетрацена, в реакцию с кислородом, находящимся в основном (триплетном) состоянии, вступают триплетные молекулярные экситоны ¹⁰⁴. Эта реакция приводит к образованию молекулы тетрацена в основном состоянии и синглетного кислорода (в состоянии ¹ Δ_g) ¹⁰⁵. Первичные продукты реагируют друг с другом с образованием промежуточных, нестабильных продуктов окисления, которые в дальнейшем могут превращаться в стабильные. Нестабильные фотооксиды являются центрами диссоциации молекулярных (триплетных) экситонов ^{1, 37-39, 41}.

При этом образуются носители тока, что позволяет изучать процесс твердофазного фотоокисления методом поверхностной фотопроводимости.

В работе ⁴⁰ обнаружено увеличение в магнитном поле скорости фотоокисления тетрацена. Интерпретация этого эффекта основана на влиянии магнитного поля на константу скорости взаимодействия двух триплетов — тетрацена и кислорода, приводящего к образованию синглетного продукта ^{104, 105}; в случае аннигиляции двух триплетов ароматических углеводородов такое влияние изучалось в работах ⁸⁰⁻⁸³ и др. Существенной особенностью магнитного эффекта на фотоокислении является то, что один из триплетов (кислород) не возбужден и имеет два вырожденных зеемановских подуровня. Вид зависимости наблюдаемого эффекта

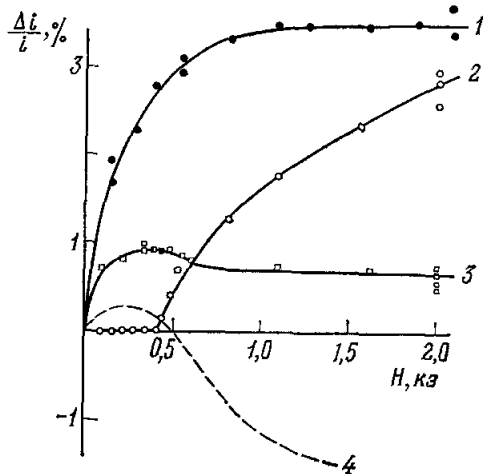


Рис. 15. Зависимость от напряженности магнитного поля относительных изменений: фототока в вакууме (1), скорости фотоокисления тетрацена (2), фототока в окисленном образце (3) и зависимости от H концентрации триплетных экситонов (4) ⁴¹.

от напряженности магнитного поля (рис. 15) позволяет отделить его от эффектов, связанных с изменением в магнитном поле концентрации молекулярных экситонов в тетраcene ³⁴⁻³⁶.

При изучении начальных стадий фотоокисления, когда количество продуктов пренебрежимо мало и обратный процесс их распада не существен, удалось показать, что увеличение константы скорости фотоокисления тетрацена в магнитном поле ~ 2 кэ составляет $50 \pm 10\%$ ⁴¹. В стационарных условиях увеличение скорости фотоокисления в полях $H \sim 2$ кэ составляет не более $10^{-30}\%$ сек⁻¹. Столь малые величины связаны с почти полной обратимостью (на свету) процесса фотоокисления ⁴¹.

Поиску влияния магнитных полей на тушение кислородом фосфоресценции коронена, хризена и α , h -дибензантрацена, помещенных в полистирол, посвящена работа ¹⁰⁶. С точностью 1—2% влияние магнитного поля 145 кэ на константу скорости тушения не было обнаружено. Авторами ¹⁰⁶ развита теория влияния магнитного поля на тушение триплетов многоядерных углеводородов кислородом и рассмотрены возможные причины того, что этот эффект не наблюдался ими в пределах точности эксперимента.

Исследования влияния кислорода на чувствительность к магнитному полю интенсивности замедленной флуоресценции антрацена и пирена в растворах предприняты в работе ^{93b}. Введение кислорода в растворы этих веществ в N,N -диметилформамиде меняло знак и вид зависимости I_d от H .

Подобный эффект отсутствовал, когда растворителем служил ацетонитрил. Поскольку кислород в растворе тушил триплетные возбуждения, авторы^{93в} считают, что они наблюдали уменьшение в магнитном поле константы скорости этого тушения в растворе N,N-диметилформамида.

В работе Гупты и Хэммонда^{107а} обнаружено, что в растворах наложение магнитного поля напряженностью ~ 9 кэ уменьшает начальные квантовые выходы фотоизомеризации стильбенов и пипериленов (акцепторы), сенсibilизированной кетонами (доноры). Возбуждение молекул акцептора А в триплетное состояние $^3A^*$ приводит к их изомеризации, причем несенсibilизированная фотоизомеризация не чувствительна к магнитному полю. В работе^{107а} предположено, что магнитное поле может влиять на соотношение путей распада триплетных возбужденных комплексов $^3(DA)^*$ на молекулы D и А или на D и $^3A^*$. Отметим, что возбужденные комплексы являются состояниями с переносом заряда и изменение соотношения скоростей распада комплексов по различным путям в магнитном поле следует из механизма магнитоувствительности подобных состояний^{20, 42}. Теоретическая интерпретация результатов работы^{107а}, основанная на S—T-смешивании в эксиплексе, индуцированном магнитным полем, предложена также в работе^{107б}.

Известно также, что поля ~ 85 кэ ускоряют сенсibilизированную йодом изомеризацию *цис-транс*-бугена¹⁰⁸, что связывается с влиянием магнитного поля на преддиссоциацию молекулярного йода.

В работе¹⁰⁹ наблюдалось влияние магнитного поля напряженностью 15 000 э на отношение выходов продуктов внутриклеточной рекомбинации радикалов и рекомбинации радикалов в объеме. Исследовалась реакция пентафторбензилхлорида с *n*-бутиллитием в *n*-гексане. Авторы связывают наблюдаемый эффект с влиянием магнитного поля на вероятность S—T-перехода в радикальной паре, учитывая сверхтонкое взаимодействие.

Имеется ряд обзоров (см., например,¹¹⁰), где рассмотрены попытки обнаружения влияния магнитных полей на скорость химических реакций. Описание этих попыток не входит в задачу настоящего обзора. Отметим лишь работы^{111–114} по влиянию магнитных полей на скорость *пара-орто*-водородной конверсии, катализируемой редкими землями.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Интерпретация магнитных эффектов в различных фотопроцессах в настоящее время основывается на учете изменения собственных функций пары взаимодействующих парамагнитных частиц при эффекте Зеемана. Теоретические модели, базирующиеся на чувствительности к магнитному полю условий движения зарядов^{55, 70, 115}, не получили экспериментального подтверждения и не будут рассмотрены в настоящем обзоре.

а) Системы электрон — положительный заряд. Состояния с переносом заряда. Положительный магнитный эффект на фототоке был объяснен смешиванием в магнитном поле синглетных и триплетных состояний с переносом заряда, образуемых связанными кулоновским взаимодействием электроном и дыркой²⁰. Экситон с переносом заряда рассматривается как промежуточная стадия в процессе ионизации молекулярных возбужденных состояний.

При интерпретации положительного магнитного эффекта предполагается, что состояния с переносом заряда образуются из синглетных молекулярных экситонов. Поскольку положительный магнитный эффект имеет место в области спектра от порога синглет-синглетного поглощения до порога автоионизации, необходимо предполагать, что для образования

состояния с переносом заряда достаточно энергии первого возбужденного синглетного состояния (3,15 эв в антрацене, 2,4 эв в тетрацене).

Появление носителей тока происходит в результате ионизации примеси; поэтому возможно, что состояние с переносом заряда образуется возле заряженного примесного центра. Следует отметить, что магнитными свойствами состояний с переносом заряда должны обладать также возбужденные комплексы с переносом заряда (эксиплексы), образующиеся при взаимодействии молекул, одна из которых возбуждена. Образование таких возбужденных комплексов изучалось экспериментально в растворах (см., например, ¹¹⁶) и кристаллах ¹¹⁷.

В основу модели, предложенной в работе ²⁰ для описания положительного магнитного эффекта, легла аналогия между экситоном с переносом заряда и атомом позитрония. Для атомов позитрония известно, что их время жизни до аннигиляции существенно уменьшается в магнитном поле из-за частичного перехода орто-состояний позитрония в более короткоживущие пара-состояния ¹¹⁸. Аналогичный эффект может ожидать и для экситонов или возбужденных комплексов с переносом заряда. Действительно, для них возможны два состояния с различной ориентацией спинов электрона и дырки — пара- и орто-состояния, причем орто-состояние трехкратно вырождено по проекции магнитного момента m . В магнитном поле это вырождение снимается, и становится возможным смешивание волновых функций орто- ($m = 0$) и пара-состояний. Если предположить, что времена жизни «чистых» состояний различны, то это приведет к изменению их времен жизни в смешанном состоянии и, следовательно, к изменению вероятности их диссоциации. Подробный расчет влияния магнитного поля на населенность орто- и пара-состояний экситонов с переносом заряда сделан в работах ²⁰ и ²³; здесь мы приведем лишь основные результаты этого расчета.

Орто- и пара-состояния с переносом заряда могут быть описаны ψ -функциями $\psi_{1, \pm 1}$, $\psi_{1, 0}$, $\psi_{0, 0}$, являющимися решениями уравнения Шрёдингера с потенциалом $U(r) = -e^2/\epsilon r$, где ϵ — диэлектрическая постоянная среды. Индексы ψ -функций обозначают соответственно полный магнитный момент и проекцию магнитного момента.

Энергетические уровни орто- и пара-состояний отличаются друг от друга на величину энергии ΔW спин-спинового и обменного взаимодействий.

Магнитное поле вызывает эффект Зеемана на орто-состоянии, снимая вырождение по магнитному квантовому числу (m). Кроме того, в магнитном поле происходит смешение пара- и орто-состояния с $m = 0$. В магнитном поле функции $\psi_{1, 0}$ и $\psi_{0, 0}$ заменяются на функции

$$\begin{aligned} u_{1,0} &= \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \psi_{1,0} + \frac{a}{\sqrt{1+a^2}} \psi_{0,0}, \\ u_{0,0} &= \frac{1}{\sqrt{1+a^2}} \psi_{0,0} - \frac{a}{\sqrt{1+a^2}} \psi_{1,0}. \end{aligned} \quad (2)$$

$a = \Delta g \mu H / \Delta W$. Здесь Δg — разность g -факторов электрона и положительного заряда. Для существования магнитного эффекта существенно, чтобы эта разность не была равной нулю.

Если без магнитного поля скорость заполнения состояния $\psi_{1,0}$ была равна A , а состояния $\psi_{0,0}$ — B , то в присутствии поля соответствующие скорости заполнения состояний $u_{1,0}$ и $u_{0,0}$ будут $A' = A(1-x^2) + Bx^2$ и $B' = Ax^2 + B(1-x^2)$, где через x обозначена величина $a/(1+a^2)^{1/2}$. При включении магнитного поля ($x > 0$) времена жизни пара-

и орто-состояний (τ_{Π} и τ_0) изменятся:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_{\Pi}'} &= \frac{1}{\tau_{\Pi}} (1-x^2) + \frac{1}{\tau_0} x^2, \\ \frac{1}{\tau_0'} &= \frac{1}{\tau_{\Pi}} x^2 + \frac{1}{\tau_0} (1-x^2).\end{aligned}\quad (3)$$

Концентрации n_{u_1} и n_{u_0} заполненных состояний $u_{1,0}$ и $u_{0,0}$ будут определяться уравнениями

$$\begin{aligned}\frac{dn_{u_1}}{dt} &= A(1-x^2) + Bx^2 - \frac{n_{u_1}(1-x^2)}{\tau_0'} - \frac{n_{u_1}x^2}{\tau_{\Pi}'}, \\ \frac{dn_{u_0}}{dt} &= Ax^2 + B(1-x^2) - \frac{n_{u_0}(1-x^2)}{\tau_{\Pi}'} - \frac{n_{u_0}x^2}{\tau_0'}.\end{aligned}\quad (4)$$

Уравнения (4) позволяют вычислить изменение стационарной суммарной населенности состояний с переносом заряда с $m = 0$ *):

$$\Delta n = n_{\psi_0} x^2 \frac{(1-\eta)}{(\xi + x^2)}; \quad (5)$$

здесь $\eta = n_{\psi_1}/n_{\psi_0}$ — отношение стационарных концентраций орто- ($m = 0$) и пара-состояний экситонов в отсутствие магнитного поля; $\xi = \tau_{\Pi}'/\tau_0'$. Предполагается, что $\xi \ll 1$. Из формулы (5) следует, что

$\Delta n = 0$, если $\eta = 1$; $\Delta n < 0$, если $\eta > 1$; $\Delta n > 0$, если $\eta < 1$.

Изменение в магнитном поле времен жизни состояний с переносом заряда должно приводить к изменению их диффузионной длины и вероятности передачи энергии, а изменение населенности этих состояний — к изменению скорости генерации носителей тока. В частности, при синглет-синглетном возбуждении $\eta < 1$ и $\Delta n > 0$; следовательно, наложение магнитного поля вызовет увеличение фототока. Зависимость прироста фототока $\Delta i \sim \Delta n$ от магнитного поля, описываемая формулой (5), насыщается при $x^2 \sim \xi$. При $\xi < 1$ насыщение может наблюдаться при $\Delta g \mu H \ll \Delta W$.

При изучении флуоресценции возбужденных комплексов с переносом заряда влияние магнитного поля связывается с изменением населенности синглетного (или пара-) состояния эксиплекса ⁴². Интенсивность флуоресценции L определяется скоростью G образования синглетных возбужденных состояний комплекса и распределением синглетной компоненты по различным спиновым состояниям

$$L = \sum_i G f_i \tau_i' \frac{f_i}{\tau_1}; \quad (6)$$

здесь f_i — доля синглетной компоненты в i -м спиновом состоянии, τ_i' — полное время жизни i -го состояния, $G \cdot f_i$ — скорость заселения i -го состояния в результате синглет-синглетного перехода, f_i/τ_1 — вероятность излучательного перехода в i -м состоянии. В отсутствие магнитного поля только одно состояние является синглетным: $\tau_i' = \tau_1$, $f_1 = 1$ и $L = G$. В магнитном поле:

$$\frac{\Delta L}{L} = - \frac{x^2}{(\tau_1/\tau_3) + x^2} \frac{\tau_1}{\tau_3}. \quad (7)$$

Модель экситона с переносом заряда ²⁰ в приложении к возбужденным комплексам, образованным из различных молекул, позволяет описать экспериментальные данные, связанные с тушением флуоресценции слабыми ($H \sim 10$ э) магнитными полями, насыщение эффекта с ростом H . Наблюдаемая анизотропия магнитного эффекта связывается в ⁴² с анизотропией зеемановского взаимодействия при наличии связи спина с осью эксиплекса.

*) Состояния с $m = \pm 1$ и $m = 0$ магнитное поле не смешивает.

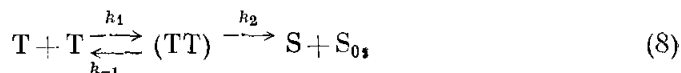
Отсутствие данных о разности g -факторов положительных и отрицательных ионов, образующих комплекс, не позволяет в настоящее время рассчитать разницу в энергиях синглетного и триплетного состояний комплекса.

Расчет вероятности синглет-триплетной конверсии во внешнем магнитном поле для возбужденных комплексов с переносом заряда с использованием теории возмущений, зависящих от времени, проведен недавно в работе ¹⁰⁷⁶. Этот расчет наглядно показывает, как прецессия спинов, образующих синглетное состояние комплекса, происходящая во внешнем магнитном поле с различной частотой для спинов с разными g -факторами, вызывает появление триплетной компоненты с вероятностью, пропорциональной разности зеемановских частот.

Смешивание синглетных и триплетных состояний, наряду с зеемановским взаимодействием (при различных g -факторах электрона и дырки), может определяться также сверхтонким взаимодействием. Учет взаимодействия спинов электрона и ядра должен приводить к изменению вероятности $S \rightarrow T$ -перехода даже при равенстве g -факторов взаимодействующих частиц. Подобный механизм влияния магнитного поля теоретически впервые рассмотрен для радикальных пар в работе ¹¹⁹, где он связывается с проблемой химической поляризации ядер и электронов. Для интерпретации экспериментальных данных, обсуждаемых в настоящем обзоре, этот механизм использован в работах ⁹² (для состояний с переносом заряда) и ¹⁰⁹ (для радикальных пар в химической реакции).

б) Триплет-триплетная аннигиляция и деление синглетных экситонов. Влияние магнитного поля на замедленную флуоресценцию антрацена обусловлено магниточувствительностью константы триплет-триплетной аннигиляции γ ¹⁴. На основе экспериментальных данных Джонсоном и Меррифилдом была разработана теория этого явления ^{79, 80, 90}.

Аннигиляция триплетов описывается следующим процессом:



где k_1 , k_{-1} , k_2 — константы скоростей столкновений, обратного рассеяния и образования синглетов соответственно. Предполагается, что свободные экситоны не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока не образовалась пара (TT). Предполагается также, что время жизни такой контактной пары значительно меньше времени спин-решеточной релаксации; следовательно, в состоянии (TT) становится существенным спиновое взаимодействие двух триплетов. Для описания такой системы необходимо применять матрицу плотности ¹²⁰ парных спиновых состояний.

Можно показать ⁸⁰, что в случае отсутствия вырождения близлежащих уровней применим приближенный расчет, основанный на населенностях стационарных состояний спинового гамильтониана пары, равного сумме спиновых гамильтонианов свободных триплетов:

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) + D(S_{z1}^2 + S_{z2}^2) + E(S_{x1}^2 + S_{x2}^2 - S_{y1}^2 - S_{y2}^2). \quad (9)$$

Дальнейшее рассмотрение будет проведено для такой приближенной модели.

Контактная пара из двух триплетов имеет 9 спиновых подсостояний, составляющих синглет, триплет и квинтиплет. Как уже отмечалось, при комнатных температурах населенности всех подсостояний одинаковы. Скорость образования каждого подсостояния равна $k_1 n^2/9$. Процесс рас-

сеяния не зависит от спина; в отличие от него, для аннигиляции существенно правило сохранения спина. Скорость аннигиляции для i -го спинового подсостояния запишется в виде $k_2 S_i^2$, где $S_i = |\langle S | \psi_i \rangle|$ — амплитуда синглетной компоненты в этом состоянии. Тогда вероятность аннигиляции для i -го подсостояния равна $k_2 S_i^2 / (k_{-1} + k_2 S_i^2)$. Полную константу скорости аннигиляции γ получим, просуммировав вероятности по всем состояниям:

$$\gamma = \frac{k_1}{9} \sum \frac{k_2 S_i^2}{k_{-1} + k_2 S_i^2} \quad (10)$$

Из формулы (10) следует, что γ возрастает с увеличением числа состояний, в которых имеется доля синглетной компоненты.

Магнитное поле может изменять распределение синглетной компоненты по состояниям. Спиновый гамильтониан (9) состоит из двух частей, описывающих: 1) зеемановское расщепление и 2) расщепление в нулевом поле. При $H = 0$ собственные состояния гамильтониана соответствуют главным значениям дипольного тензора нулевого поля H_0 ; показано^{79, 80}, что в монокристалле антрацена в этом случае лишь три спиновых состояния будут иметь синглетную компоненту. Включение внешнего поля $H < H_0$ приводит к дополнительному смешиванию состояний, соответствующих H_0 , и к распределению синглетности по большему числу состояний, т. е. к увеличению γ . В пределе сильного поля ($H > H_0$) зеемановское расщепление значительно превосходит расщепление в нулевом поле, и при расчете последнее может рассматриваться как возмущение. Спинные состояния в таких условиях квантуются вдоль внешнего поля, и остаются лишь два состояния, обладающих синглетностью, — меньше, чем в нулевом поле. Таким образом, в больших полях должно снижаться значение γ , а следовательно, и интенсивность флуоресценции. Зависимости $\gamma(H)$, рассчитанные в рамках данной теории^{79, 80, 121, 122}, хорошо совпадают с экспериментальными (см. рис. 10).

Так как речь идет о кристаллах, величина зеемановского расщепления должна зависеть от направления магнитного поля относительно осей дипольного тензора (или кристаллографических осей). При этом для некоторых направлений уровни различных состояний, обладающих синглетностью ($|0, 0\rangle$ и $|+ -\rangle$), будут пересекаться, что вызовет дополнительное вырождение и соответствующее снижение γ — будет наблюдаться анизотропия магнитного эффекта. Это справедливо и для случая слабых полей, когда поле ориентировано вдоль главных осей дипольного тензора, и зеемановское и нулевое расщепления соизмеримы. Здесь также наблюдается удовлетворительное согласие с экспериментом.

Более точный расчет процесса аннигиляции с учетом кинематики триплетных экситонов был выполнен Суной¹²¹. В расчете учтен приблизительно двумерный характер диффузии триплетов в антраcene.

Приведенные рассуждения первоначально применялись авторами лишь для случая квадратичной зависимости интенсивности замедленной флуоресценции от интенсивности возбуждающего света. В этих условиях не является существенным, какие продукты, кроме синглетов, образуются при триплет-триплетной аннигиляции. В дальнейшем было показано⁸³, что эта модель справедлива и для случая линейной зависимости I_d от I , если учесть, что в аннигиляции имеется триплетный канал: $T + T \rightarrow T + S_0$. Авторами⁸⁵ был сделан вывод о том, что константа скорости этого канала ТТ-аннигиляции не зависит от магнитного поля. Было также оценено, что при аннигиляции триплетов $0,22 \pm 0,01$ столкновений приводит к образованию синглетов.

Теория, развитая для антрацена, успешно применяется также при интерпретации магниточувствительности таких явлений, как ТТ-аннигиляция и обратный ей процесс — деление синглетов в тетрацене³⁴⁻³⁶, столкновение двух «неэквивалентных» триплетов⁹¹ и деление синглета на два различных триплета в смешанных кристаллах¹⁰³.

Развита также теория триплет-триплетной аннигиляции в жидких растворах⁹⁴, особенностью которой является учет произвольной ориентации сталкивающихся триплетных молекул антрацена. Эта особенность приводит к тому, что величина γ монотонно уменьшается с ростом напряженности магнитного поля.

в) Взаимодействие триплета с парамагнитной примесью. В работе³² было обнаружено уменьшение в магнитном поле константы скорости тушения триплетных молекулярных экситонов в антрацене парамагнитными центрами и предложена интерпретация этого явления. Рассмотрим основные положения модели, описанной в³².

При столкновении триплетного экситона Т (спин $S = 1$) с радикалом R или другой парамагнитной частицей ($S = 1/2$) может произойти рассеяние триплета, не зависящее от спина, или его тушение. В процессе тушения происходит переход из начального спинового состояния, являющегося смесью дублета и квартета, в чисто дублетное, конечное состояние:



Скорость k_l перехода из каждого из шести l -х начальных подсостояний в конечное будет зависеть от амплитуды в нем дублетной компоненты:

$$k_l = k (|D_l^+|^2 + |D_l^-|^2),$$

где $D_l^\pm = \langle \psi_l | {}^2\psi_{\pm 1/2} \rangle$ — амплитуда дублетной компоненты $M_S = \pm 1/2$ в начальном состоянии. Если обозначить скорость рассеяния k' , то вероятность тушения начального l -го подсостояния запишется как $k_l/(k' + k_l)$, и полная скорость тушения экситонов парамагнитной примесью будет

$$Q = \frac{1}{6} A \sum_{l=1}^6 \frac{k_l}{k' + k_l}, \quad (12)$$

где A — полная скорость экситон-радикальных столкновений. Значение Q будет максимальным при $|D_l^+|^2 + |D_l^-|^2 = 1/3$ для всех l , т. е. в случае равномерного распределения дублетной амплитуды по всем шести подсостояниям; минимальное значение будет наблюдаться для полного разделения дублета и квартета³².

Записав спиновый гамильтониан для триплетного экситона¹²³:

$$\mathcal{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + D S_z^2 + E (S_x^2 - S_y^2), \quad (13)$$

где первый член описывает зеемановское взаимодействие, а остальные — расщепление в нулевом поле, можно определить собственные функции (13) в нулевом поле¹²⁴ и показать, что в этих условиях скорость тушения будет максимальной.

В пределе сильного поля зеемановская энергия значительно превышает расщепление в нулевом поле, и все спиновые состояния квантуются вдоль внешнего поля. При этом дублетная компонента распределена по четырем начальным подсостояниям, что приводит к уменьшению Q ³² (см. рис. 12). Из уравнения (13) можно найти разность энергий состояний $|0, \pm 1/2\rangle$ и $|\pm 1, \mp 1/2\rangle$ для случая сильного поля:

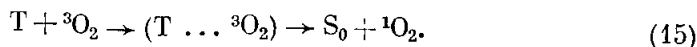
$$E\left(0, \pm \frac{1}{2}\right) - E\left(\pm 1, \mp \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} D (1 - 3 \cos^2 \gamma) + \frac{3}{2} E (\cos^2 \beta - \cos^2 \alpha). \quad (14)$$

Видно, что эта разность зависит от углов α , β , γ между направлением магнитного поля $\mathbf{H}$ и осями x , y , z тензора расщепления в нулевом поле. При некоторых ориентациях поля разность (14) может обращаться в нуль, что будет соответствовать минимальному значению Q при данном H . Используя значения параметров нулевого расщепления¹²⁵, можно рассчитать анизотропию тушения триплетов радикалами, которая аналогична анизотропии, найденной для ТТ-аннигиляции¹⁴. В работе³² показано качественное согласие расчета с экспериментом.

Теория, разработанная в³², успешно применяется также при интерпретации отрицательного магнитного эффекта на фототоке (см. раздел 2, п. а)).

г) Взаимодействие триплетов ароматических углеводородов с кислородом. Кирнс и Стоун¹²⁶ теоретически рассмотрели влияние спин-спиновых взаимодействий на тушение кислородом триплетного состояния молекул. Используя метод, аналогичный примененному Меррифилдом^{79, 80}, авторы показали, что в конденсированной фазе можно ожидать изменения в магнитном поле констант скоростей процессов тушения триплетов ароматических молекул кислородом и NO.

Вслед за обнаружением эффекта влияния магнитного поля на скорость фотоокисления тетрацена⁴⁰ появилась теоретическая модель этого явления¹²⁷. Она основана на магниточувствительности константы скорости γ процесса, являющегося одной из начальных стадий окисления:



Расчет проведен для молекул антрацена; его результаты не зависят от того, в каком состоянии образуется синглетный кислород (${}^1\Delta_g$ или ${}^1\Sigma_g$). Спин-овый гамильтониан контактной пары ($T{}^3O_2$) имеет вид¹²⁷

$$\mathcal{H} = g_1\beta\mathbf{H}\hat{S}_1 + \hat{S}_1 D \hat{S}_1 + g_2\beta\mathbf{H}\hat{S}_2 + D_2 \left(\hat{S}_{2z}^2 - \frac{2}{3} \right), \quad (16)$$

где D_1 и D_2 — тензоры нулевого расщепления, индексы 1 и 2 относятся к ароматическому углеводороду и кислороду соответственно; направление z выбрано вдоль оси O_2 .

Особенности расчета связаны с резким различием величин нулевого расщепления (~ 300 э у антрацена¹²⁵ и ~ 30 кэ у кислорода¹²⁸) и двукратным вырождением уровней кислорода в нулевом поле из-за аксиальной симметрии O_2 . Весь диапазон величин H можно разбить на три области:

1) *Малые поля*: $0 \leq H \leq 10^2$ э. Величина γ медленно растет с ростом H из-за снятия вырождения (при $H = 0$ шесть из девяти спиновых подсостояний контактной пары попарно вырождены).

2) *Средние поля*: 10^3 э $\leq H \leq 10^4$ э. Изменение величины γ при включении магнитного поля остается постоянным. Теория предсказывает анизотропию, которая существенно зависит от положения молекулы кислорода в кристалле, так как $D_{O_2} \gg D_{\text{аромат}}$. Рассчитана анизотропия магнитного эффекта на γ для случая ориентации оси молекулы O_2 вдоль короткой оси молекулы антрацена (см. рис. 1 в работах¹²⁷). Оценено также возможное увеличение γ в указанном диапазоне H , которое может достигать 70% в зависимости от величины отношения $k = k_S/k_{-1}$ (k_S — константа скорости аннигиляции, приводящей к образованию синглетного продукта; k_{-1} — константа скорости обратного рассеяния).

Влияние магнитного поля на γ в интервале $0 < H < 10^4$ э определяется не изменением распределения синглетной компоненты, как было

указано в работе ¹²⁶, а снятием вырождения уровней, содержащих синглетность.

3) *Большие поля*: $H > 10^5$ э. Зеемановское взаимодействие много больше нулевого поля как в O_2 , так и в триплете ароматического углеводорода. Это приводит к уменьшению числа состояний, содержащих синглетную компоненту. Величина γ меньше, чем в отсутствие внешнего магнитного поля.

В работах ¹²⁷ приводится вид ожидаемой зависимости $\gamma(H)$, которая удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными ^{40, 41}.

Теория влияния магнитного поля на константу скорости взаимодействия кислорода с триплетно-возбужденными молекулами многоядерных ароматических углеводородов разработана также в ¹⁰⁶. Сравниваются случаи нулевого внешнего поля и очень больших внешних магнитных полей, значительно превосходящих нулевое поле молекулы кислорода. Кроме спин-спинового взаимодействия в контактной паре, образованной триплетными молекулами кислорода и углеводорода, учтено также взаимодействие с переносом заряда. Рассмотрены различные соотношения величин энергий этих взаимодействий.

4. ВЫВОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В настоящем обзоре рассмотрены основные результаты исследований влияния магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах. Сейчас уже можно говорить о том, что эти работы открывают новую область исследований, тесно связанную с широким кругом научных дисциплин.

Появилась возможность детально исследовать поведение систем, в которых существенно спин-спиновое взаимодействие. Магнитное поле влияет на протекание неравновесного процесса с участием двух парамагнитных частиц; время контакта или реакции этих частиц должно быть значительно меньше времени релаксации их магнитных моментов. В этом отношении условия наблюдения влияния магнитного поля подобны условиям наблюдения химической поляризации ядер и электронов *) ¹²⁹. Подчеркнем еще раз одно, на наш взгляд весьма нетривиальное обстоятельство: речь идет о слабых магнитных полях и комнатных температурах, когда величина зеемановского расщепления много меньше kT . Исследования магнитных эффектов представляют не только самостоятельный интерес, но и дают обширную информацию о поведении возбужденных и ионизированных состояний в молекулярных твердых телах. В качестве примера достаточно привести такие результаты, как выяснение механизма фотоусиленных токов; исследования динамики триплетных экситонов; определение параметров тензора нулевого расщепления в кристаллах при концентрациях триплетов, много меньших, чем при использовании метода ЭПР; обнаружение деления синглетных экситонов на два «разных» триплета и аннигиляции этих триплетов в примесных кристаллах; уточнение механизма фотоокисления и многие другие.

Условия, необходимые для наблюдения влияния магнитных полей на фотопроцессы, позволяют говорить о возможности значительного расширения числа объектов, на которых такое влияние может наблюдаться и использоваться для изучения процессов с участием возбужденных состояний. Это, на наш взгляд, один из путей развития магнитного метода.

*) Общность этих исследований была осознана совсем недавно (см., например, ^{92, 107b}).

Второй путь — это исследование механизма магниточувствительности в тех случаях, когда еще нет достаточной ясности, и поиск новых магнитных эффектов, новых магниточувствительных процессов. Нам представляется целесообразным выделить здесь ряд моментов.

Недостаточно полно изучен положительный магнитный эффект на фототоке, проявляющийся в полях порядка 10^2 э. Выяснение этого вопроса должно внести существенный вклад в понимание таких процессов, как ионизация и передача энергии в твердых телах. Весьма примечательно также наблюдение положительного магнитного эффекта на токах, наведенных электронной бомбардировкой пленок тетрацена²⁹. Дальнейшие исследования в этом направлении могут быть полезны при выяснении природы радиационных превращений в молекулярных системах в конденсированной фазе.

Можно надеяться, что с помощью магнитных методов в ароматических веществах будут расширены исследования состояний с переносом заряда *). Большие перспективы связываются здесь с влиянием слабых магнитных полей на флуоресценцию возбужденных комплексов^{42, 43}.

Следует ожидать наблюдений влияния магнитных полей на взаимодействие триплетных молекулярных экситонов с захваченными электронами, аналогично тому, что имеет место для захваченных дырок (см. разделы 2, п. а) и 3, п. в)). Было бы интересным наблюдение магнитного эффекта на взаимодействии триплетов со свободными зарядами.

Весьма перспективными представляются работы по изучению влияния магнитных полей на фотопроеессы в жидкостях. В дальнейшем они могут оказаться мощным инструментом для изучения механизмов фотохимических реакций в растворах.

Одной из самых интересных областей применения магнитного метода обещает быть изучение взаимодействия ароматических углеводов с кислородом. Здесь получены пока лишь первые результаты, которые, однако, позволяют делать оптимистические прогнозы. Так, наблюдение ускорения полем фотохимической реакции фотоокисления тетрацена⁴⁰ дает основание предполагать магниточувствительность и других реакций фотоокисления. Влияние магнитных полей на взаимодействие триплетов ароматических углеводов с кислородом должно наблюдаться и методом замедленной флуоресценции. Следует ожидать также магнитных эффектов на взаимодействии кислорода с другими парамагнитными частицами в органических системах. Было бы интересным исследование влияния магнитных полей на взаимодействие ароматических углеводов с NO¹²⁶. Весьма важными являются процессы тушения кислородом возбуждений в растворах ароматических углеводов. По-видимому, и здесь магнитный метод был бы чрезвычайно полезен (см. ^{93в}). Можно надеяться, что исследования влияния магнитных полей на реакции фотоокисления внесут вклад в решение столь важной проблемы, как фотосинтез.

Возможно, исследования магнитных эффектов на сравнительно простых модельных системах откроют в будущем физические подходы к проблемам магнитобиологии, где, как известно¹³¹, слабые магнитные поля существенно влияют на многие процессы, происходящие в живых клетках и организмах.

Институт химической физики
АН СССР

*) Весьма перспективным методом исследования состояний с переносом заряд в молекулярных кристаллах является также измерение штарк-эффекта¹³⁰.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, М., «Мир», 1970.
2. G. A. Gerhold, J. Chem. Phys. 45, 1889 (1966).
3. R. S. Berry, J. Jortner, J. C. Mackie, E. S. Pysh, S. A. Rice, *ibid.* 42, 1535 (1965).
4. P. Pestel, C. R. Ac. Sci. B263, 1250 (1966).
5. M. Schott, H. C. Wolf, J. Chem. Phys. 46, 4996 (1967).
6. G. Castro, *ibid.*, p. 4997.
7. G. A. Gerhold, *ibid.*, p. 4998.
8. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Д. А. Попов, Ж. структур. хим. 7, 370 (1966).
9. L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 5001 (1957) (см. перевод в книге Х. Инокути и Х. Акамату «Электропроводность органических полупроводников», М., ИЛ, 1963, дополнение 1).
10. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. 34, 1835 (1961).
11. S. I. Choi, J. Jortner, S. A. Rice, R. Silbey, *ibid.* 41, 3294 (1964).
12. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Письма ЖЭТФ 1 (6), 33 (1965).
13. Е. Л. Франкевич, Б. М. Румянцев, *ibid.* 6, 553 (1967).
14. R. C. Johnson, R. E. Merrifield, P. Avakian, R. B. Flippen, Phys. Rev. Lett. 19, 285 (1967).
15. J. M. Donini, F. Abetino, C. R. Ac. Sci. B266, 1618 (1968).
16. С. М. Рывкин, Фотоэлектрические явления в полупроводниках, М., Физматгиз, 1963.
17. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Г. В. Вселюбская, ФТТ 8, 1970 (1966).
18. Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, *ibid.*, стр. 855.
19. M. Benaggoche, A. Schomacher, C. R. Ac. Sci. B261, 379 (1965).
20. Е. Л. Франкевич, ЖЭТФ 50, 1226 (1966).
21. Е. Л. Франкевич, Труды II Всесоюзного совещания по органическим полупроводникам (Рига, ноябрь 1966 г.), Рига, «Зинатне», 1968.
22. Е. Л. Франкевич, Б. А. Русин, Хим. выс. энергий 3, 335 (1969).
23. B. A. Rusin, E. L. Frankovich, Phys. Stat. Sol. 33, 885 (1969).
24. Б. А. Русин, Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, Опт. и спектр. 28, 926 (1970).
25. Б. А. Русин, Канд. диссертация (МФТИ, 1969).
26. E. L. Frankovich, Disc. Farad. Soc. 51, 37 (1971).
27. Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, доклад на Республиканском совещании по органическим полупроводникам (Киев, декабрь 1968 г.), Препринт ИХФ АН СССР, Москва, 1969.
28. Б. С. Яковлев, Е. Л. Франкевич, ФТТ 11, 1975 (1969).
29. Б. С. Яковлев, Л. И. Новикова, Е. Л. Франкевич, Хим. выс. энергий 3, 408 (1969).
30. Б. С. Яковлев, Л. И. Новикова, Е. Л. Франкевич, ЖЭТФ 58, 1574 (1970).
31. N. Geacintov, M. Pore, J. Chem. Phys. 50, 814 (1969).
32. V. Ern, R. E. Merrifield, Phys. Rev. Lett. 21, 609 (1968).
33. M. Batley, L. E. Lyons, Nature 196, 573 (1962).
34. М. Поре, N. E. Geacintov, F. Vogel, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. 6, 83 (1969).
35. R. P. Groff, P. Avakian, R. E. Merrifield, Phys. Rev. B1, 815 (1970).
36. R. P. Groff, P. Avakian, R. E. Merrifield, J. Luminesc. 1/2, 218 (1970).
37. А. Т. Вартамян, ДАН СССР 71, 641 (1950).
38. A. Vree, L. E. Lyons, J. Chem. Soc. 5179 (1960).
39. В. В. Слободяник, А. Н. Файдыш, ЖФХ 39, 1041 (1965).
40. Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, Письма ЖЭТФ 14, 577 (1971).
41. Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, Хим. выс. энергий 6, 433 (1972).
42. Е. Л. Франкевич, Б. М. Румянцев, ЖЭТФ 63, 2015 (1972).
43. а) В. И. Лесин, Б. М. Румянцев, Е. Л. Франкевич, Тезисы доклада на XI Европейском конгрессе по молекулярной спектроскопии (Таллин, 28-31 мая 1973 г.), Таллин, АН СССР — АН ЭССР, 1973, 160 (A5); б) E. L. Frankovich, B. M. Rumyantsev, V. I. Lesin, 6th Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, 1973.
44. Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, ЖЭТФ 52, 1189 (1967).
45. Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, ФТТ 9, 1945 (1967).
46. Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, *ibid.*, стр. 3441.

47. И. А. Соколик, Доклады на Юбилейной конференции молодых ученых по теоретическим проблемам физической химии (НИФХИ имени Л. Я. Карпова, 1968), М., НИИТЭХИМ, 1968, стр. 132.
48. Б. М. Румянцев, Е. Л. Франкевич, *Опт. и спектр.* **27**, 784 (1969).
49. B. A. Rusin, B. M. Rumyantsev, I. V. Alexandrov, E. L. Frankovich, *Phys. Stat. Sol.* **34**, K103 (1969).
50. E. L. Frankovich, I. A. Sokolik, *Sol. State. Comm.* **8**, 251 (1970).
51. Е. Л. Франкевич, И. А. Соколик, Б. М. Румянцев, *Хим. выс. энергий* **5**, 353 (1971).
52. J. M. Donnini, P. Pestel, *C. R. Ac. Sci.* **B266**, 724 (1968).
53. P. Delannoy, M. Schott, *Phys. Lett.* **A30**, 357 (1969).
54. N. E. Geacintov, M. Pope, S. Fox, *J. Phys. Chem. Sol.* **31**, 1375 (1970).
55. J. M. Donnini, *C.R. Ac. Sci.* **B266**, 626 (1968).
56. R. T. Bate, A. C. Beer, *J. Appl. Phys.* **32**, 800 (1961).
57. W. Helfrich, сборник «Physics and Chemistry of the Organic Solid State», v. 3, ed. by D. Fox et al., N. Y., Interscience, 1967.
58. W. Helfrich, *Phys. Stat. Sol.* **7**, 863 (1964).
59. P. Jansen, W. Helfrich, N. Riehl, *ibid.*, p. 851.
60. J. Adolph, *Helv. Phys. Acta* **38**, 409 (1965).
61. A. Many, J. Levinson, J. Teucher, *Mol. Cryst.* **5**, 273 (1969).
62. J. M. Hale, W. Mehl, *Electrochim. Acta* **13**, 1483 (1968).
63. B. J. Mulder, *Philips Res. Repts., Suppl. No. 4* (1968).
64. H. Bauser, H. H. Ruf, *Phys. Stat. Sol.* **32**, 135 (1969).
65. В. А. Бендерский, С. И. Худяев, *Опт. и спектр.* **31**, 915 (1971).
66. J. Adolph, D. F. Williams, *J. Chem. Phys.* **46**, 4248 (1967).
67. C. E. Swenberg, W. T. Stacy, *Chem. Phys. Lett.* **2**, 327 (1968).
68. N. Geacintov, M. Pope, F. Vogel, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 593 (1969).
69. R. E. Merrifield, P. Avakian, R. P. Groff, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 155 (1969).
70. K. Morgan, R. Pethig, *Nature* **213**, 900 (1967).
71. S. E. Harrison, *J. Chem. Phys.* **51**, 465 (1969).
72. Е. И. Балабанов, Л. М. Королев, Ю. М. Бунаков, Тезисы докладов на III Всесоюзном совещании по органическим полупроводникам (Киев, декабрь 1971 г.), Киев, ИФАН УССР, стр. 48.
- 73а) S. D. Chatterjee, K. D. Roychowdhury, *Phys. Stat. Sol.* **a2**, K121 (1971); б) И. С. Каулач, Э. А. Силиньш, *Изв. АН Латв. ССР, сер. физ.-техн. наук*, **69** (1972).
74. Е. Л. Франкевич, Б. М. Румянцев, *ЖЭТФ* **53**, 1942 (1967).
75. Б. М. Румянцев, Е. Л. Франкевич, *Опт. и спектр.* **25**, 938 (1968).
76. W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 229 (1965).
77. W. Helfrich, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **44**, 2902 (1966).
78. R. C. Johnson, R. E. Merrifield, *Bull. Am. Phys. Soc.* **13**, 640 (1968).
79. R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **48**, 4318 (1968).
80. R. C. Johnson, R. E. Merrifield, *Phys. Rev.* **B1**, 896 (1970).
81. R. E. Merrifield, *Acc. Chem. Res.* **1**, 129 (1968).
82. P. Avakian, R. E. Merrifield, *Mol. Cryst.* **5**, 37 (1968).
83. P. Avakian, A. Suna, *Mat. Res. Bull.* **6**, 891 (1971).
84. E. L. Frankovich, B. M. Rumyantsev, *Phys. Stat. Sol.* **30**, 329 (1968).
85. R. P. Groff, R. E. Merrifield, P. Avakian, *Chem. Phys. Lett.* **5**, 168 (1970).
86. J. Fourny, G. Delacote, *ibid.* **5**, 495 (1970).
87. G. S. Smith, R. C. Hughes, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1358 (1968).
88. Z. G. Soos, *J. Chem. Phys.* **51**, 2107 (1969).
- 89 а) А. А. Авдеенко, В. А. Кульчицкий, Ю. В. Набойкин, *ЖПС* **13**, 453 (1970); б) L. Yarmus, C. Swenberg, S. Rosenthal, S. Arnold, *Bull. Am. Phys. Soc.* **18**, 92 (1973); в) W. T. Stacy, T. Mar, C. E. Swenberg, Govindjee, *Photochem. Photobiol.* **14**, 197 (1971).
90. R. E. Merrifield, в сборнике «2nd International Symposium on Organic Solid-state Chemistry» (Rehovot, Israel, 14-18 September 1970), L., Butterworth, 1971, p. 481.
91. R. P. Groff, R. E. Merrifield, P. Avakian, Y. Tomkiewicz, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 105 (1970); J. Fünfschilling, I. Zschokke-Gränacher, 6th Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, 1973.
92. R. P. Groff, R. E. Merrifield, A. Suna, P. Avakian, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 429 (1972); R. P. Groff, A. Suna, P. Avakian, R. E. Merrifield, 6th Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, 1973.
93. а) L. R. Faulkner, A. J. Bard, *Chem. Instr.* **2**, 337 (1970); б) L. R. Faulkner, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 6495 (1969); в) Н. Тачикава, A. J. Bard, *ibid.* **95**, 1672 (1973).

94. P. Avakian, R. P. Groff, R. E. Kellog, R. E. Merrifield A. Suna, сборник «Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting» N.Y., Academic Press, 1971, p. 499.
95. L. R. Faulkner, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6497 (1969).
96. L. R. Faulkner, A. J. Bard, *ibid.*, p. 209.
97. а) K. S. V. Santhanam, Canad. J. Chem. **49**, 3577 (1971); б) N. Periasamy, S. J. Shah, K. S. V. Santhanam, J. Chem. Phys. **58**, 821 (1973).
98. L. R. Faulkner, H. Tachikawa, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc. **94**, 691 (1972).
99. C. P. Keszthelyi, H. Tachikawa, A. J. Bard, *ibid.* **94**, 1522 (1972).
100. D. Wyrsh, H. Labhart, Chem. Phys. Lett. **8**, 217 (1971).
101. H. P. Schwob, D. F. Williams, *ibid.* **13**, 581 (1972); J. Chem. Phys. **58**, 1542 (1973).
102. G. Klein, R. Voltz, M. Schott, Chem. Phys. Lett. **16**, 340 (1972); **19**, 391 (1973); G. Klein, R. Voltz, 6th Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, 1973.
103. N. E. Geacintov, J. Burgos, M. Pope, C. Strom, Chem. Phys. Lett. **11**, 504 (1971).
104. J. B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules, N.Y., Wiley-Interscience, 1970.
105. B. Stevens, B. E. Algar, Chem. Phys. Lett. **1**, 58 (1967).
106. N. E. Geacintov, C. E. Swenberg, J. Chem. Phys. **57**, 378 (1972).
107. а) A. Gupta, G. S. Hammond, *ibid.*, p. 1789; б) P. W. Atkins, Chem. Phys. Lett. **18**, 355 (1973).
108. W. E. Falconer, E. Wasserman, J. Chem. Phys. **45**, 1843 (1966).
109. R. Z. Sagdeev, Yu. N. Molin, T. V. Leshina, K. M. Salikhov, M. A. Kamha, S. M. Shein, Abstracts of Papers presented at the Intern. Symposium of Chemically Induced Dynamic Polarisation of Nuclei and Electrons (Tallin, August 13-16, 1972). Tallin, USSR Academy of Sciences — Academy of Sciences of the Estonian SSR, p. 74; P. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Т. В. Лешина, М. А. Камха, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин, Письма ЖЭТФ **16**, 599 (1972).
110. R. Delhez, Rev. Questions Scient. **18**, 176 (1957); П. Селвуд, Магнетохимия, М., ИЛ, 1958; J. L. Mulaу, L. N. Mulaу, сборник «Biological Effects of Magnetic Fields» ed. by M. F. Barnothy, N.Y., Plenum Press, 1964, p. 163; В. П. Казakov, ЖФХ **39**, 1798 (1965).
111. M. Misono, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2977 (1968); **91**, 1300 (1969).
112. P. W. Selwood, J. Catal. **19**, 353 (1970); **22**, 123 (1971).
113. P. W. Selwood, Nature **228**, 278 (1970).
114. D. D. Eley, H. Forrest, D. R. Pearce, R. Rudham, J. Chem. Soc. (Chem. Commun.), 1176 (1972).
115. С. И. Кубарев, ТЭХ **2**, 658 (1966).
116. A. Weller, Pure Appl. Chem. **16**, 115 (1968); H. Masuhara, N. Tsujino, N. Mataga, Chem. Phys. Lett. **12**, 481 (1971).
117. R. M. Hochstrasser, A. Malliaris, Mol. Cryst. and Liquid Cryst. **11**, 331 (1970).
118. V. W. Hughes, S. Marder, C. S. Wu, Phys. Rev. **98**, 1840 (1955).
119. J. I. Morris, R. C. Morrison, D. W. Smith, J. F. Garst, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2406 (1972).
120. D. ter Haar, Rept. Progr. Phys. **24**, 304 (1961).
121. A. Suna, Phys. Rev. **B1**, 1716 (1970).
122. M. Naito, J. Phys. Soc. Japan **28**, 796 (1970).
123. H. Sternlicht, H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **35**, 1793 (1961).
124. J. H. Van der Waals, M. S. de Groot, Mol. Phys. **2**, 333 (1959).
125. D. Haarer, D. Schmid, H. C. Wolf, Phys. Stat. Sol. **23**, 633 (1967).
126. D. R. Kearns, A. J. Stone, J. Chem. Phys. **55**, 3383 (1971).
127. С. И. Кубарев, Е. А. Пшеничников, А. С. Шустов, ДАН СССР **204**, 376 (1972); Chem. Phys. Lett. **13**, 485 (1972).
128. S. Foner, H. Meyer, W. H. Kleiner, J. Phys. Chem. Sol. **18**, 273 (1964).
129. А. Л. Бучаченко, Г. М. Жидомиров, Успехи хим. **40**, 1729 (1971).
130. Л. М. Блинов, Н. А. Кириченко, ФТТ **14**, 2490 (1972); D. M. Hanson, S. C. Abbi, F. P. Chen, S. J. Sheng, 6th Molecular Crystal Symposium, Schloss Elmau, 1973.
131. Biological Effects of Magnetic Fields, ed. by M. F. Barnothy, N.Y., Plenum Press, 1964; Влияние магнитных полей на биологические объекты, М., «Наука», 1971.