

537.63

**МАГНИТНО-СПИНОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХИМИИ  
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ**

**Я. Б. Зельдович**, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение . . . . .	3
2. Спиновая динамика . . . . .	6
3. Магнитные эффекты в молекулярных твердых телах и полупроводниках . . . . .	9
3.1. Процессы с участием дублет-дублетных пар. 3.2. Интеркомбинационные переходы в парах. 3.3. Примеры магниточувствительных процессов. 3.4. Магнитные спиновые эффекты при движении носителей заряда. 3.5. Аннигиляция триплетных экситонов. 3.6. Реакции триплетных экситонов с радикалами. 3.7. Реакции с участием кислорода.	
4. Магнитные эффекты в первичных процессах фотосинтеза . . . . .	18
4.1. Спиновые эффекты в процессах с участием молекул хлорофилла. 4.2. Спиновые эффекты в реакционных центрах.	
5. Влияние магнитного поля на химические реакции . . . . .	22
6. Магнитный изотопный эффект . . . . .	25
7. Химический радиочастотный мазер . . . . .	28
8. Магнитно-резонансная модуляция скоростей процессов с участием пар парамагнитных частиц . . . . .	30
8.1. Принцип метода для радикальных пар. 8.2. Величина магнитно-резонансного эффекта. 8.3. Детектирование спектров РИДМР по электропроводности. 8.4. Импульсные методы. 8.5. Спектры РИДМР пар, содержащих триплетные частицы. 8.6. Магнитно-резонансные эффекты в процессах, зависящих от спина, в других физических системах.	
9. Магнитные эффекты в молекулярной физике газов . . . . .	39
10. Заключение . . . . .	41
Список литературы . . . . .	42

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитное поле было открыто в глубокой древности (компас!) и долгое время представлялось таинственным. Никак не претендуя на полноту, напомним целителя-«магнетизера» XVIII века Мессмера, лермонтовское «...магнетизировать начнет и счастлив муж коли заснет» и воспоминания Эйнштейна о том, как его в четырехлетнем возрасте поразило действие магнита, передающееся через деревянные доски.

Огромным достижением XIX века было установление связи между магнетизмом и электричеством (Эрстед, Ампер, Фарадей, Максвелл).

С развитием квантовой теории и статистической механики появилась классификация величины поля, способного воздействовать на те или иные процессы:

1.  $\mu H_1 \sim kT$ , где  $\mu$  — магнитный момент электрона или атома,  $k$  — константа Больцмана,  $T$  — температура.

Поле, превышающее  $H_1$ , способно существенно влиять на равновесную ориентацию спинов электронов или атомов.

2.  $\mu H_2 \sim |E_a|$ , где  $E_a$  — энергия атомных и молекулярных термов:

$$E_a = -m_e c^2 \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^2.$$

Поле, превышающее  $H_2$ , существенно меняет структуру атомов, их энергию ионизации и энергию связи молекул.

3. Наконец, есть характерное поле  $H_3$ , такое, что

$$\frac{\hbar}{m_e c} H_3 = m_e c^2,$$

меняющее свойства вакуума и, в частности, влияющее на распространение электромагнитных волн в вакууме.

В поле  $H_3$  электродинамика становится нелинейной. Идя в обратном порядке, приведем характерные значения этих полей  $H_3 = 6 \cdot 10^{13}$  Гс. Приближаясь к такому значению поля осуществляются только в пульсарах. Так как фотоны проходят путь во много раз больше длины волны, то и существенно меньшие поля ( $10^{11} - 10^{12}$  Гс) уже вызывают сильные нелинейные эффекты — рождение пар  $e^+e^-$  одиночными фотонами и вращение плоскости поляризации (эффект Фарадея) в вакууме. Поле  $H_2$  порядка  $5 \cdot 10^9$  Гс также практически недостижимо в земных лабораторных условиях.

Наименьшим является поле  $H_1$ : при комнатной температуре оно равно  $\sim 3 \cdot 10^6$  Э, при 1К —  $10^4$  Э. Таким образом, в лабораторных условиях, на первый взгляд, можно рассчитывать на значительные эффекты лишь при низкой температуре. Действительно, ориентируя спины электронов в атомах водорода, удается стабилизировать атомный газ по отношению к образованию молекул: в молекуле спины двух электронов антипараллельны! Казалось бы, что реально достижимые магнитные поля при обычных условиях не могут воздействовать на молекулярные и химические процессы по причине абсолютно бесспорной: дополнительная магнитная энергия атомно-молекулярных частиц в этих полях ничтожно мала — в  $10^6 - 10^8$  раз меньше тепловой или химической энергии и ею можно пренебречь.

Однако имеется ряд ситуаций, когда магнитные эффекты существенны даже в слабых магнитных полях.

1) Ферромагнетики: если большое число  $N$  магнитных моментов в некоторой области (или частице) направлены в одну сторону, то суммарный момент такой области равен  $N\mu$  и соответственно в  $N$  раз уменьшается поле, достаточное для того, чтобы повернуть все спины. Существенно при этом, что совместная ориентация этих  $N$  спинов определяется не магнитным взаимодействием между ними, а обменным. Благодаря принципу Паули симметрия пространственной волновой функции частиц, а следовательно и электростатическая энергия частиц зависят от суммарного спина.

В некоторых простейших случаях (например, в молекуле  $H_2$ ) это приводит к антипараллельности спинов. Молекула  $H_2$  не магнитна, но бывают и более сложные системы, например металлическое железо, в которых минимум энергии (основное состояние) имеет большой спин, пропорциональный числу атомов.

Итак, не надо удивляться тому, что земное поле — порядка гаусса — поворачивает стрелку компаса, не надо удивляться тому, что поле порядка тысячи гаусс достаточно для магнитной сепарации частиц  $Fe_3O_4$  размером порядка миллиметра. В такой частице содержится  $\sim 10^{19}$  параллельных спинов. В данной статье явления, связанные с ферромагнетизмом, не рассматриваются.

2) Поля  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  отбирались выше по энергетическому критерию. В частности,  $H_2$  определялось из условия заметного влияния поля на энергетические и термодинамические свойства атомов и молекул с нулевым спином, поле  $H_3$  влияет на свойства систем атомов (или ионов, или свободных, невырожденных электронов) со спином.

Новая ситуация и новые возможности открываются при рассмотрении неравновесных систем. При малом отклонении от равновесия свойства системы характеризуются кинетическими коэффициентами, т. е. коэффициентами при первой степени параметра неравновесности. Такими коэффициентами

являются электропроводность и эффект Холла, теплопроводность и коэффициент диффузии.

Если мы имеем дело с заряженными частицами, то движение их в магнитном поле характеризуется ларморовой частотой

$$\omega = \frac{eH}{mc}$$

и соответствующим радиусом траектории

$$R = (v\omega \cos \theta)^{-1}.$$

Эти величины надо сравнивать с частотой столкновений и длиной свободного пробега. Поскольку столкновения редки, а длина пробега велика, уже малое поле оказывает сильное влияние. Поэтому слабые магнитные поля влияют на проводимость металлов, еще более слабые поля — микрогауссы — влияют на весьма разреженную плазму и космические лучи в астрофизических условиях. Но и этот круг явлений подробно рассмотрен во многих книгах и обзорах и здесь не обсуждается.

3) Влияние магнитного поля на кинетические коэффициенты парамагнитных газов, открытое экспериментально в 1913 году, весьма нетривиально. Ему посвящен п. 9 нашего обзора. Наряду с внешним магнитным полем аналогичное действие оказывает и поле, связанное с магнитным моментом ядер. При наличии магнитных и немагнитных изотопов возникает возможность их разделения с помощью диффузии.

4) Особое место в иерархии магнитных эффектов принадлежит недавно открытому влиянию слабых магнитных полей (постоянных и переменных, внешних и внутренних, обусловленных магнитным моментом ядер) на скорость процессов взаимодействия парамагнитных частиц — радикалов, электронов, дырок, ионов, солитонов и триплетных молекул и на химические реакции с их участием. В основе этих эффектов лежит принцип спиновой селективности — реакции разрешены только из определенных спиновых состояний. Например, при встрече двух радикалов образуется радикальная пара либо в синглетном, либо в триплетном состоянии, но рекомбинация этих радикалов в молекулу происходит лишь из синглетной пары, реакция в триплетной паре строго запрещена по спину; при встрече радикала с молекулой кислорода (дублет + триплет) в трехспиновой системе реализуются два дублетных и одно квартетное состояние, а присоединение радикала к кислороду происходит лишь в одном из дублетных состояний; при взаимодействии двух триплетных молекул спиновые состояния пары — синглет, триплет, квинтет, а аннигиляция разрешена по спину лишь из синглета и т. д.

Магнитные взаимодействия спинов с внешними и внутренними ядерными полями, ничтожные по энергии, оказывают сильное влияние на химические реакции, изменяя спин реагирующих частиц и снимая спиновые запреты. Эти эффекты имеют кинетическое происхождение; они составляют главную тему обзора.

Мы хотели бы предельно четко отмежеваться от фантастических утверждений о возможности влияния лабораторных полей или так называемого «омагничивания» на воду. Вода и растворы солей, находящиеся в состоянии равновесия, имеют время молекулярной релаксации  $\sim 10^{-11}$  с. Поэтому вода не может сохранить какой-либо «памяти» о воздействии на нее магнитных полей и изменить под этим воздействием свою структуру или кинетические и термодинамические свойства. Возможный эффект состоит в агломерации частиц окислов железа, встречающихся в технической воде <sup>1</sup>.

Все сенсационные сообщения о влиянии «омагничивания» воды на прочность бетона, урожайность посевов и т. д. основаны на безответственном отношении к опытам с сильным разбросом данных, зависящим от посторонних причин. Известно, что, произвольно выбирая «лучшие» результаты, не проводя правильного контроля и статистической обработки, можно подогнать результаты под любые желаемые выводы.

## 2. СПИНОВАЯ ДИНАМИКА

Открытие влияния магнитного поля на элементарные процессы с участием парамагнитных частиц и объяснение механизмов этого явления шло параллельно и практически независимо друг от друга в разных областях — в физике молекулярных кристаллов, в химической кинетике, в физике полупроводников, хотя основа явления одна: воздействие магнитного поля на спиновое состояние пары. Основными вехами явились обнаружение изменений под действием магнитного поля фотопроводимости<sup>2,3</sup> и интенсивности замедленной флуоресценции<sup>4,5</sup> кристаллов ароматических углеводов, открытие явлений химической поляризации ядер и электронов<sup>6,7</sup>, обнаружение влияния магнитного поля на скорость рекомбинации радикальных пар в жидких растворах<sup>8</sup> и магнитного изотопного эффекта<sup>9</sup>. Среди новых методов изменения спинового состояния короткоживущих пар парамагнитных частиц нужно отметить спектроскопию магнитного резонанса, детектируемого по выходу реакции в парах<sup>10</sup>.

Мы уже говорили о спиновых состояниях пары парамагнитных частиц и о химической селективности этих пар. Рассмотрим пример пары двух спиновых дублетов: радикал + радикал, электрон + дырка и т. д.

Спиновые состояния такой пары обладают высокой химической селективностью: рекомбинация (аннигиляция) происходит лишь в синглетных парах, триплетные пары не реагируют и выжидают, пока произойдет триплет-синглетная конверсия, индуцируемая магнитными взаимодействиями. Динамическим критерием появления магнитных эффектов служит соотношение двух времен — времени жизни пары  $\tau$  и времени ее спиновой эволюции  $\tau_{эв}$ .

Пусть исходное состояние пары является триплетным. Трансформация суммарного спина пары в процессе спиновой эволюции и переход между  $T_0$  и S-состояниями индуцируются разностью зеемановских частот прецессии электронов (характеристическое время спиновой эволюции

$$\tau_{эв} \approx (\Delta g \beta H)^{-1},$$

где  $\Delta g$  — разность  $g$ -факторов партнеров пары) и сверхтонким фермиевским взаимодействием электронов с магнитными ядрами (характеристическое время спиновой эволюции для одноядерной пары  $\tau_{эв} \approx (\gamma_e a)^{-1}$ ). Переходы между  $T_{\pm}$  и S индуцируются только сверхтонким взаимодействием и сопровождаются изменением ориентации ядерного спина, т. е. изменение углового момента в электронно-спиновой системе компенсируется изменением углового момента в ядерно-спиновой системе; характеристическое время  $T_{\pm}$  — S-эволюции

$$\tau_{эв} \approx (\gamma_e a)^{-1},$$

и оно тем короче, чем сильнее электрон-ядерная магнитная связь, т. е. чем больше фермиевская константа  $a$ . Значения величин  $\Delta g \beta H$  и  $a$  в среднем лежат в пределах  $10^7$  —  $10^{10}$  с<sup>-1</sup>, т. е.  $\tau_{эв}$  составляет  $10^{-10}$  —  $10^{-7}$  с.

Со спиновой эволюцией конкурируют процессы диффузионного разделения партнеров пары и их химического превращения. Эти процессы описываются молекулярной и химической динамикой и определяют время жизни пары  $\tau_{хим}$ .

Радикальная пара в жидкости является динамической системой, партнеры которой после первого контакта могут расходиться, совершая диффузионные путешествия, возвращаться, встречаться повторно, снова расходиться и т. д. За время этих путешествий происходит триплет-синглетная эволюция пары. Вероятность повторных контактов партнеров в радикальной паре падает во времени приблизительно как  $t^{-3/2}$ , однако среднее время существования пары  $\tau_{диф}$  составляет величину порядка  $10^{-10}$  —  $10^{-7}$  с в зависимости от вязкости жидкости и ее молекулярной организации. Характеристическое

время химической динамики  $\tau_{\text{хим}}$ , т. е. динамики химического превращения хотя бы одного из партнеров пары, лежит в широком интервале — от  $10^{-10}$  с до практически бесконечных времен для химически стабильных радикалов.

Таким образом, характеристические времена спиновой, молекулярной и химической динамики имеют сравнимые масштабы, а все эти три процесса являются конкурирующими. Это приводит к принципиально важному следствию: спиновая динамика управляет химической реакцией, она влияет на химическое превращение пары, определяет ее химическую судьбу — пара либо реагирует, если спиновая динамика успеет за время жизни пары перевести ее в синглетное состояние, либо партнеры пары расходятся, если спиновая динамика не успела изменить спин пары.

В свою очередь, спиновой динамикой может управлять внешнее магнитное поле. Схема зеемановских уровней радикальной пары показана на рис. 1. В нулевом поле триплетные уровни  $T_0$  и  $T_{\pm}$  вырождены и триплет-синглетная конверсия смешивает эти три уровня с синглетным за счет сверхтонкого и зеемановского взаимодействия. В сильных полях вырождение  $T_0$ ,  $T_{\pm}$  уровней снимается, отключаются каналы  $T_{\pm} - S$  спиновой конверсии, остается лишь один канал  $T_0 - S$ ; вследствие этого изменяется скорость триплет-синглетной эволюции спиновой системы.

Спиновой динамикой можно управлять также, изменяя внутренние магнитные поля (например, заменяя магнитные ядра их немагнитными изотопами или изменяя фермиевское взаимодействие путем изменения электронной структуры радикалов). Далее, на спиновую динамику можно воздействовать высокочастотными полями, индуцирующими магнитно-резонансные переходы между зеемановскими уровнями радикальной пары и снимающими спиновые запреты.

Три конкурирующие динамики — спиновая, молекулярная и химическая — характерны также для пар электрон — дырка в жидкости и твердом теле. В последнем случае молекулярная динамика мигрирующих в кристалле партнеров в принципе подобна динамике радикалов в жидкости; различие лишь в том, что она совершается в кулоновском потенциале, связывающем партнеров. В парах дублет + триплет (например, в паре  $\text{H} + \text{O}_2$ , предшествующей реакции  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ ) спиновая эволюция происходит между дублетом и квинтетом. Химическая реакция селективна к спиновому состоянию пары: она происходит только в дублете (образуя спиновый дублет радикала  $\text{HO}_2$ ), но запрещена в квинтете. Аннигиляция двух триплетов также является спин-селективным процессом: она происходит только из синглетного состояния пары  $T + T$ . Другие спиновые состояния этой пары — три триплетных и пять квинтетных — не способны к аннигиляции. Смещение векторов от этих состояний с синглетным происходит за счет магниточувствительной спиновой эволюции.

Известно огромное количество таких физических и химических процессов в жидкостях, молекулярных твердых телах, полупроводниках, фотосинтетических системах и т. д., в которых проявляется высокая химическая селективность спиновых состояний. Во всех этих процессах спиновая динамика, управляемая магнитными взаимодействиями, снимает (частично или полностью) спиновые запреты и влияет на конечный химический и физический результат процесса (протекание реакции, рекомбинация зарядов, аннигиляция и т. д.). По этой причине магнитные взаимодействия, пренебрежимо малые по энергии, оказывают сильное влияние на высокоэнергетические процессы (химические реакции, люминесценция, электропроводность, фотосинтез и

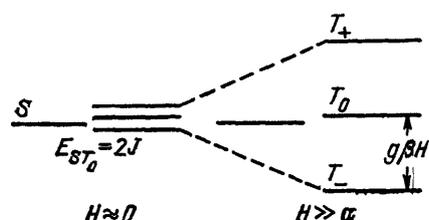


Рис. 1. Схема зеемановских уровней двухспиновой системы в полях  $H \approx 0$  и  $H \gg a$

т. д.). Это обстоятельство открывает новые, «магнитные» принципы управления этими процессами, принципы, имеющие не энергетическую, а спиновую природу. Для многих из таких процессов спиновая селективность и магнитные эффекты уже обнаружены, для других процессов можно надежно прогнозировать существование магнитных эффектов, их масштаб и условия реализации. Теория спиновых и магнитных эффектов в настоящее время достаточно хорошо развита на всех уровнях строгости (см., например, <sup>11</sup>).

Отметим различие спиновых и магнитных эффектов. Спиновые эффекты, т. е. запреты по спину, возникают во всех состояниях вещества — в газах, жидкостях, твердых телах. Однако только в жидкостях и твердых телах спиновые эффекты сопровождаются магнитными эффектами, поскольку только в этих системах время жизни пар реагирующих частиц сравнимо со временем спиновой эволюции и магнитные силы воздействуют на магнитные

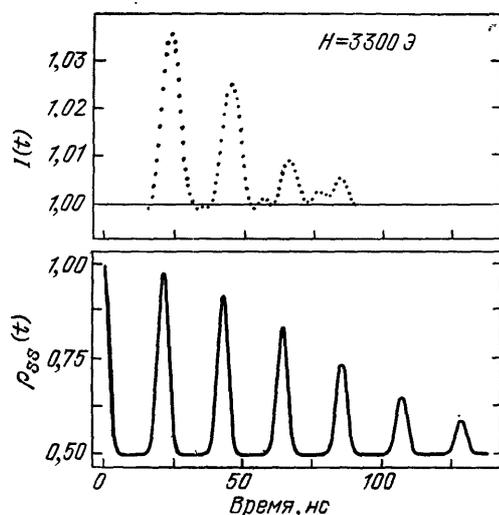


Рис. 2. Квантовые биения при рекомбинации катион-радикала тетраметилэтилена с анион-радикалом паратерфенила- $D_{14}$ .

Вверху — эксперимент, внизу — теория.  $I(t)$  — интенсивность люминесценции молекул паратерфенила, возбужденных за счет рекомбинации,  $\rho_{ss}(t)$  — рассчитанная плотность синглетного состояния радикальной пары как функция времени

моменты и спины достаточно долго. В газах длительность контакта частиц составляет  $10^{-13}$  —  $10^{-14}$  с, и это время слишком мало для того, чтобы осуществилась магнитно-индуцированная спиновая конверсия.

Отметим еще одно важное обстоятельство: спиновые и, следовательно, магнитные эффекты существуют лишь при условии, что спиновая система изолирована от решетки, т. е. время спин-решеточной электронной релаксации больше или, по меньшей мере, сравнимо со временем спиновой эволюции. В молекулярных системах это условие, как правило, выполняется; оно означает, что спиновая система находится и эволюционирует при эффективной температуре  $T \approx 0$  и поэтому даже слабые магнитные взаимодействия с энергией на 5–6 порядков меньше  $kT$  оказываются эффективными в спиновой эволюции. В тех случаях, когда электронная релаксация быстрая, вклад ее в спиновую конверсию становится значительным и даже иногда преобладающим над зеемановским и фермиевским взаимодействием. По этой причине шанс обнаружить магнитные эффекты в элементарных реакциях парамагнитных частиц с короткими временами электронной релаксации (например, ионов  $Fe^{2+}$ ) меньше, чем в реакциях органических радикалов.

Наконец, в заключение этого раздела рассмотрим прямые экспериментальные наблюдения спиновой эволюции. Когда время жизни радикальной пары достаточно велико и превосходит время спиновой конверсии, удается наблюдать периодические осцилляции пары между триплетными и синглетными состояниями (квантовые биения). Яркий пример биений дан в работе <sup>12</sup>. При рекомбинации ион-радикальных пар (тетраметилэтилен)<sup>+</sup> + (паратерфенил)<sup>-</sup>, полученных импульсом быстрых электронов в синглетном спиновом состоянии, образуется синглетно возбужденная флуоресцирующая молекула

паратерфенила. Поскольку аннигиляция пары происходит только в синглетном состоянии, периодическая осцилляция пары между синглетом и триплетом модулирует флуоресценцию молекул паратерфенила. На рис. 2 показаны экспериментальные и теоретически рассчитанные кривые интенсивности флуоресценции как функции времени. Период квантовых биений количественно совпадает с периодом спиновой эволюции пары, индуцированной фермиевским взаимодействием электрона с ядрами в катионе тетраметилэтилена.

Квантовые биения аналогичной природы на качественном уровне наблюдались также при рекомбинации ион-радикальных пар в растворах<sup>13</sup> и в кристаллах тетрацена при триплет-триплетной аннигиляции<sup>14,15</sup>.

### 3. МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Для выяснения механизма образования носителей заряда и других процессов с участием возбужденных синглетных и триплетных состояний в органических твердых телах наряду с традиционными оптическими и электрическими методами стали широко использоваться новые методы, основанные на влиянии внешнего магнитного поля на специфические стадии неравновесных электронных процессов и связанные с реакционной способностью парамагнитных частиц. Изменение скорости этих стадий детектируется по изменению фотопроводимости, интенсивности флуоресценции, оптической плотности и т. п. Специфичность влияния магнитного поля позволяет по этим эффектам судить о механизме процессов и о наличии магниточувствительных стадий.

Возможность воздействовать на скорость реакции с помощью внешних постоянных или переменных резонансных магнитных полей определяется действием этих полей на спиновое состояние пары частиц с коррелированными спинами. Будет ли скорость каждой конкретной реакции зависеть от магнитного поля, каков диапазон напряженностей полей, оказывающих влияние на ход реакции, и сильно ли проявится действие поля — все это определяется многими условиями.

Главные из них следующие. В ходе реакции должна образовываться и участвовать в реакции пара парамагнитных частиц. Реакция в паре должна идти по крайней мере по двум конкурирующим каналам, причем выбор канала должен зависеть от мультиплетности пары.

Время жизни пар  $\tau$  должно быть достаточно большим, чтобы спиновое состояние пары имело возможность эволюционировать в магнитном поле. Величина  $\tau$  не должна быть много меньше  $\omega^{-1}$ , где  $\omega$  — частота, характеризующая эволюцию спинового состояния пары.

Время жизни пары должно быть достаточно малым по сравнению с временем релаксации спинов,  $\tau < T_1$ , чтобы не успевало произойти равновероятное заселение всех спиновых состояний. Можно представить себе и такой случай, когда время жизни пар соизмеримо с  $T_1$ . Тогда возможен механизм влияния внешнего магнитного поля на спиновое состояние частиц в паре, связанный с зависимостью  $T_1$  от внешнего магнитного поля. Обычно  $T_1$  увеличивается с ростом  $H_0$ . Поэтому в сильном поле  $H_0$  происходит менее полная релаксация спинов пар, чем в нулевом поле, и соответственно может наблюдаться влияние внешнего поля, обусловленное различной степенью поляризации пар, вызванной зависящей от спина реакцией.

Хотя перечисленные условия довольно жестки, оказывается, что в большинстве случаев, когда в электронных процессах в молекулярных кристаллах и полимерах участвуют подвижные частицы, обладающие спином, магнитные эффекты той или иной величины удается наблюдать. К числу парамагнитных частиц, которые могут участвовать в различных неравновесных процессах в молекулярных твердых телах и определять чувствительность скорости

процесса к внешним магнитным полям, относятся: свободные и захваченные ловушками электроны и положительные заряды (дырки), определяющие электропроводность или фотопроводимость; триплетные экситоны, обладающие большим временем жизни (в кристаллах до  $10^{-2}$  с) и высокой подвижностью ( $D \approx 10^{-4} - 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с), что определяет их участие в различных экситонных реакциях; свободные радикалы и ионы-радикалы; парамагнитные примесные молекулы. Наиболее важной примесью, обладающей к тому же способностью захватывать электрон, является молекула кислорода  $O_2$ . Пары с коррелированными спинами могут образовываться любыми из этих частиц. При этом существенно, чтобы по крайней мере одна из частиц пары была подвижной. К настоящему времени обнаружено влияние магнитного поля на многие процессы с участием перечисленных выше частиц. Мы рассмотрим влияние магнитных полей на электронные процессы, типичные для молекулярных твердых тел.

### 3.1. Процессы с участием дублет-дублетных пар

При возбуждении молекулярных кристаллов светом в синглет-синглетной полосе поглощения обычно появляется фотопроводимость. Ее связывают с реакцией синглетных экситонов  $^1D_1$ , образующихся в результате поглощения света, с примесными молекулами  $^1A_0$ . Перенос электрона от  $^1D_1$  к  $^1A_0$  приводит к образованию состояния с переносом заряда  $D^+A^-$ , в котором дырка

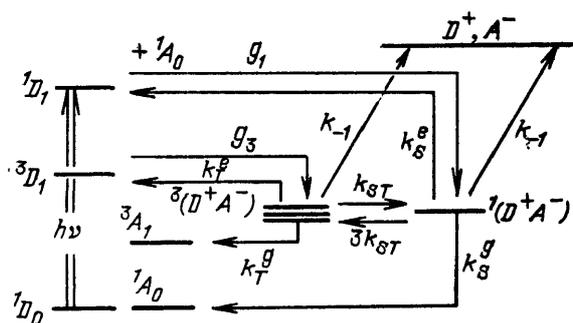


Рис. 3. Общая схема процессов превращения энергии возбужденной молекулы  $D$  и разделения зарядов в присутствии акцепторной молекулы  $^1A_0$ .

Показаны следующие элементарные процессы и их скорости: перенос заряда между синглетной возбужденной молекулой  $^1D_1$  и акцептором  $^1A_0$  с образованием синглетной пары  $(D^+A^-)$  ( $g_1$ ); аналогичный процесс для триплетной возбужденной молекулы  $^3D_1$  с образованием триплетной пары  $^3(D^+A^-)$  ( $g_3$ ); соответствующие обратные реакции ( $k_S^e$  и  $k_T^e$ ); диссоциация пар на свободные заряды  $D^+$  и  $A^-$  ( $k_{-1}$ ); рекомбинация пар ( $k_S^g$  и  $k_T^g$ ); интеркомбинационные переходы между спиновыми состояниями пары ( $k_{ST}$ ).

$D^+$  связана с ионом  $A^-$  кулоновским взаимодействием. Даже в отсутствие примесных молекул состояние с переносом заряда может образоваться из состояния  $^1D_1$  в результате автоионизации. Состояния с переносом заряда  $D^+A^-$  могут либо рекомбинировать, либо, затратив некоторую энергию активации, диссоциировать на свободные заряды. Фотопроводимость обусловлена скоростью образования свободных дырок  $D^+$ , которая пропорциональна концентрации пар  $D^+A^-$ . Общая схема описанных процессов, учитывающая различные спиновые состояния пары  $D^+A^-$ , которая впервые предложена в работе <sup>3</sup>, представлена на рис. 3. Здесь и в дальнейшем используются следующие обозначения электронных состояний:  $^m A_n$ , где  $A$  (или другая буква) — молекула,  $m$  — мультиплетность состояния,  $n$  — номер возбужденного состояния (для основного состояния  $n = 0$ ). Окислительно-восстановительные реакции также описываются этой схемой. В полярных жидких растворах подобная реакция с участием электронно-возбужденных молекул на первой стадии приводит к образованию эксиплексов, диссоциирующих затем на ионные пары и свободные ионы. В молекулярных твердых телах при образовании пар типа  $D^+A^-$ , как правило, имеет место магнитный эффект. Это указывает на выполнение условий, перечисленных ранее. В частности, из условия  $T_1 > \tau > \omega^{-1}$  при типичных значениях  $T_1 = 10^{-7}$  с, радиусе

Онзагера  $R = e^2/\epsilon kT = 200 \text{ \AA}$ ,  $\omega = 10^8 \text{ с}^{-1}$  получаем, что магнитный эффект можно ожидать для пар с участием подвижных частиц  $D^+$ , обладающих микроскопической подвижностью  $\mu$ , лежащей в диапазоне  $2 \cdot 10^{-4} < \mu < 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Слишком низкая подвижность приводит к тому, что пары живут время больше времени релаксации. Слишком высокая подвижность делает маловероятным повторный подход подвижной частицы пары  $D^+$  к  $A^-$  из-за возрастания вероятности захвата  $D^+$  примесью (при оценке принята концентрация примеси, равная  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).

Пары  $D^+A^-$  на рис. 3 в первый момент образуются в чисто синглетном состоянии, так как их предшественники — синглетные частицы. В общем случае пары в каждом состоянии могут образовываться независимо. Эффективно переходы между чистыми спиновыми состояниями S и T описываются константой скорости интеркомбинационного перехода  $k_{ST}(H_0)$ , и внешнее магнитное поле  $H_0$  может изменять эту константу. Изменение константы  $k_{ST}(H_0)$  проявляется во многих экспериментально измеряемых величинах, связанных с различными каналами процесса. Так, синглетный канал — это чаще всего образование при рекомбинации частиц  $D^+$  и  $A^-$  электронно-возбужденного состояния, изучаемого по его флуоресценции. Триплетный канал может вести к образованию при рекомбинации в паре триплетных возбужденных молекул  $^3D$ , регистрируемых либо по триплет-триплетному поглощению, либо по замедленной флуоресценции, связанной с аннигиляцией триплетов. Канал, скорость реакции по которому обычно не зависит от мультиплетности, — это диссоциация пар на свободные заряды, детектируемые либо по электропроводности, либо по другим процессам с их участием. Знак изменения различных параметров процесса при наложении магнитного поля зависит от соотношения констант скорости, механизма влияния магнитного поля, скоростей заселения спиновых состояний пары и дает дополнительную информацию о механизме процесса.

### 3.2. Интеркомбинационные переходы в парах

Возможность осуществления интеркомбинационных переходов в парах определяется взаимодействием электронных спинов с внешним магнитным полем  $H_0$  и с магнитным полем, создаваемым ядрами. Гамильтониан этого взаимодействия имеет вид

$$\hat{H} = g_A \beta \hat{S}_A H_0 + g_B \beta \hat{S}_B H_0 + \hbar \sum_j^a A_j I_{aj} \hat{S}_A + \hbar \sum_k^b A_k I_{bk} \hat{S}_B - \hbar J(r) \left( \frac{1}{2} - 2\hat{S}_A \hat{S}_B \right), \quad (1)$$

где  $g_A$  и  $g_B$  —  $g$ -факторы двух частиц  $\dot{A}$  и  $\dot{B}$ ,  $\beta$  — магнетон Бора,  $A_{j,k}$  — константы сверхтонкого взаимодействия  $j$ -го ядра в частице  $\dot{A}$  и  $k$ -го ядра в частице  $\dot{B}$ ,  $\hat{S}$  — оператор спина,  $J(r)$  — обменное взаимодействие. Вид гамильтониана указывает, что спин каждой из частиц  $\dot{A}$  и  $\dot{B}$  во внешнем поле  $H_0$  прецессирует вокруг направления поля с частотами, которые определяются зеемановским взаимодействием (первые два члена) и сверхтонким взаимодействием. Эволюцию исходного спинового состояния вызывает разность частот прецессии спинов двух частиц  $\dot{A}$  и  $\dot{B}$ . В слабом внешнем поле эволюция происходит из-за сверхтонкого взаимодействия, которое смешивает состояние S со всеми тремя состояниями T. В сильном поле  $H_0$  уровни  $T_{\pm 1}$  отщепляются от уровня  $T_0$  на энергию  $g\beta H_0$ . Когда это расщепление становится больше ширины уровней, переходы  $S - T_{\pm 1}$  оказываются невозможными по энергетическим соображениям, а переходы  $S - T_0$  могут осуществляться из-за

различия как зеэмановских частот ( $\Delta g$ -механизм смешивания), так и частот-прецессий спинов в локальных магнитных полях ядер (СТВ-механизм).

Гамильтониан (1) позволяет рассчитать изменение во времени спинового состояния каждой пары, выражающегося как суперпозиция синглетного и триплетного состояний:

$$\psi(t) = C_S(t) |S\rangle + C_T(t) |T_0\rangle. \quad (2)$$

Статистическое усреднение по всему набору пар физической величины, измеряемой на опыте (например, времени жизни пары, скорости рекомбинации пар по разным каналам и т. п.), производится обычно с использованием матрицы плотности<sup>16</sup>. Кинетическое уравнение для матрицы плотности учитывает как эволюцию спинов в паре, так и превращение пар по каналам различной мультиплетности<sup>17,18</sup>. Теоретический расчет магнитных эффектов с учетом ядерных спинов возможен аналитически только при наличии одного ядра<sup>19</sup>. Численные расчеты для более сложных случаев приведены в статьях<sup>20,21</sup>.

Эффективное смешивание состояний  $S$  и  $T_0$  по  $\Delta g$ -механизму происходит за время порядка полупериода ларморовской прецессии с частотой

$$\omega = \frac{\Delta g \beta H_0}{2\hbar}.$$

Учитывая, что  $\omega^{-1} < \tau < T_1$ , насыщения магнитного эффекта можно ожидать в полях

$$H_0^{\text{нас}} \gtrsim \frac{2\hbar}{\Delta g \beta T_1},$$

что для  $\Delta g \approx 10^{-3}$  и  $T_1 = 10^{-7}$  с дает  $H_0^{\text{нас}} \gtrsim 3 \cdot 10^3$  Э. Для СТВ-механизма смешивание происходит в нулевом внешнем поле; насыщения эффекта можно ожидать при такой напряженности внешнего поля, когда расщепление триплетных подуровней пары  $g\beta H_0 \gtrsim \Delta E$ , где  $\Delta E$  — ширина уровня, определяемая либо эффективным значением константы СТВ,

$$E = A_{\text{эф}} = \left( \sum_{j,k} A_{j,k}^2 \right)^{1/2},$$

либо малым временем жизни пары:  $\Delta E = \hbar/\tau$ . Поэтому  $H_0^{\text{нас}} \gtrsim A_{\text{эф}}/g\beta \approx \approx 10-100$  Э, либо

$$H_0^{\text{нас}} \approx \frac{\hbar}{g\beta\tau},$$

что дает, например, для  $\tau = 10^{-9}$  с

$$H_0^{\text{нас}} \approx 50 \text{ Э}.$$

Величина эффекта определяется изменением эффективной константы  $k_{\text{СТ}}$  с внешним полем. Для чистого  $\Delta g$ -механизма  $k_{\text{СТ}}$  возрастает с полем многократно, но этот механизм редко действует без примеси другого. По СТВ-механизму  $k_{\text{СТ}}$  падает с полем в 3 раза. На измеряемых величинах эти изменения  $k_{\text{СТ}}$  могут отразиться в различной степени в зависимости от того, какая функциональная связь имеется между ними, а также в зависимости от величины констант, характеризующих ход процессов по разным каналам. Так, например, при измерении фотопроводимости в процессе, схема которого приведена на рис. 3, максимально возможное значение

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma(H_0) - \sigma^{(0)}}{\sigma^{(0)}} = 50\%,$$

но оно близко к нулю при  $k_3 \gg k_{\text{СТ}}$ .

### 3.3. Примеры магниточувствительных процессов

Магнитные эффекты в твердых телах позволяют получить важную информацию о промежуточных стадиях процессов, недоступную другим методам. Хотя в парах присутствуют парамагнитные частицы, концентрация их обычно настолько низка, что их не удается зарегистрировать методом ЭПР. Даже при использовании высокой скорости образования пар,  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$  при времени жизни  $\tau \approx 10^{-9} \text{ с}$  стационарно будет присутствовать всего  $10^9$  пар/см<sup>3</sup> или в образце  $10^5 - 10^6$  пар, что на много порядков ниже чувствительности спектрометра ЭПР.

К настоящему времени с использованием магнитных спиновых эффектов исследовано большое число электронных процессов в молекулярных кристаллах и полимерах. Мы кратко рассмотрим несколько типичных примеров.

Механизм разделения зарядов на поверхности кристалла антрацена, покрытой слоем красителя, исследован в работе<sup>22</sup>. Возбуждение светом слоя красителя вызывало появление синглетных пар зарядов, причем дырка находилась в кристалле антрацена. Магнитное поле влияло на эволюцию спина пары. Рекомбинация зарядов в триплетных парах вызывала появление триплетных экситонов<sup>3</sup>, что регистрировалось по замедленной флуоресценции антрацена, индуцированной их аннигиляцией. Аналогичная работа, выполненная с изотопно замещенными веществами<sup>23</sup>, показала, что дырка в антраcene подвижна, и СТВ имеет место только в молекулах красителя.

Магнитный эффект в темновой инжекции носителей из металлических электродов в слой тетрагидротетрацена наблюдался в<sup>24</sup>, где первоначально образуется синглетное состояние с переносом заряда. В полях порядка  $10^5$  Э эффект обусловлен СТВ-механизмом. Обнаружено, что накопление зарядов в ловушках при инжекции влияет на магнитный эффект, изменяя локальное магнитное поле, в котором происходит эволюция спинов пары<sup>25</sup>.

При фотогенерации носителей заряда в руброне показано, что накопление в пленочном образце молекул перекиси рубрена приводит к образованию состояний с переносом заряда, в которых в качестве акцептора выступает молекула перекиси. В магнитном эффекте проявляется медленная компонента, связанная с диффузией кислорода в образец<sup>26</sup>. На фотопроводимости кристаллов комплексов с переносом заряда, таких, как антрацен — тетрацианбензол, антрацен — диметил — пиромеллитимид, также наблюдался магнитный эффект, связанный с начальной рекомбинацией пар зарядов, образующихся при фотовозбуждении кристалла в полосе переноса заряда<sup>27</sup>.

Образование пар электрон — дырка в результате автоионизации высших синглетных возбужденных состояний наблюдалось в кристаллах пара-терфенила при их возбуждении до 10 эВ<sup>28</sup>. При автоионизации этих состояний образовывались также триплетные экситоны, при аннигиляции которых возникает замедленная флуоресценция, чувствительная к магнитному полю.

Влияние магнитного поля на фотопроводимость и флуоресценцию поливинилкарбазола<sup>29</sup> использовано для изучения механизма образования носителей заряда в этом практически важном фотополупроводнике. Магнитный эффект на фототоке был положительным, зависел от приложенного напряжения и увеличивался при введении акцепторных примесей в полимер. Эти наблюдения привели к заключению, что носители заряда образуются в результате диссоциации возбужденных комплексов молекул поливинилкарбазола с акцепторами. В другом фотополупроводнике — полиэпоксипропилкарбазоле с добавками родамина 6Ж — метод магнитного воздействия на фототок и флуоресценцию позволил установить роль кислорода в образовании носителей заряда: магниточувствительность флуоресценции появлялась только в присутствии кислорода, при этом возрастала фотопроводимость<sup>30,31</sup>. Для полифенилацетилена с добавкой хлоранила также было показано, что фотопроводимость определяется диссоциацией возбужденных комплексов с переносом заряда, образуемых полимерной молекулой с молекулами добав-

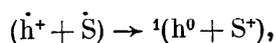
ки<sup>32</sup>. В этой работе магнитный эффект регистрировался при периодическом включении и выключении магнитного поля и было обнаружено, что в магнитном эффекте имеются две компоненты, быстрая и медленная, с разной зависимостью от  $H_0$ . Это послужило основанием для вывода о движении в полимере триплетных экситонов, взаимодействующих с захваченными ловушками носителями заряда, причем скорость этого процесса зависит от магнитного поля.

#### 3.4. Магнитные спиновые эффекты при движении носителей заряда

В литературе рассматривались модели, в которых учитывалась зависимость процесса переноса носителей заряда от спинов сталкивающихся частиц. Так, в работе<sup>33</sup> рассмотрена зависимость рассеяния носителей на водородоподобных примесях от взаимной ориентации спинов носителей и примеси. Поляризация спинов в магнитном поле при низкой температуре (0,4 К) действительно приводила к изменению фотопроводимости кремния, легированного фосфором<sup>34</sup>. При интерпретации аномального магнитосопротивления в аморфных германии и кремнии<sup>35</sup> использовалась модель, согласно которой прыжковая проводимость обусловлена переходами через двухзарядное состояние локальных центров, причем образование этого состояния зависело от взаимной ориентации спинов зарядов. Зависимость от внешнего магнитного поля связывалась с изменением при наложении поля времени спинрешеточной релаксации.

Недавно обнаружен новый магнитный эффект<sup>36,37</sup>, состоящий во влиянии слабого постоянного магнитного поля 10–100 Э на подвижность темновых носителей тока в полиацетилене  $(\text{CH})_x$ . Этот эффект, будучи аномальным по сравнению с обычными эффектами магнитосопротивления, имеет вид зависимости изменения сопротивления от магнитного поля, характерный для процесса с участием пар парамагнитных частиц, скорость которого зависит от взаимной ориентации спинов этих частиц, — монотонно возрастающая кривая, стремящаяся к насыщению при больших полях. Поле полунасыщения  $H_{1/2} = 30$  Э, максимальная величина эффекта  $\Delta R/R = 0,6\%$  при 300 К и 3% при 200 К. Эффект не зависел от взаимной ориентации магнитного и электрического полей. При интерпретации этого эффекта учитывали особенности энергетического спектра полиацетилена, состоящие в том, что в середине запрещенной зоны шириной 1,5 эВ находятся уровни, отвечающие подвижным топологическим дефектам — солитонам, расположенным в местах изменения фазы чередования одиночных и двойных связей в молекуле полиацетилена. Нейтральные солитоны имеют спин 1/2, они могут захватывать электрон или дырку, превращаясь в заряженные диамагнитные солитоны. Поскольку концентрация нейтральных солитонов достигает  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , то разумно предположить, что они могут играть определенную роль в процессах переноса. Солитон — интересный пример парамагнитной примеси, которая в отличие от обычных примесей обладает собственной подвижностью в пределах молекулы, хотя для проявления магнитного эффекта это обстоятельство не является принципиально важным.

В работах<sup>36,37</sup> предложено следующее объяснение обнаруженного эффекта. Носители заряда (дырки) появляются в полиацетилене в результате захвата электрона акцепторной примесью (I). Магниточувствительные прыжки происходят в парах «локализованные поляроны — солитоны», у которых поляроны локализованы вблизи ионизированных акцепторов. Уровни энергии таких поляронов находятся в середине запрещенной зоны. Магниточувствительный процесс можно записать в виде реакции<sup>1,3</sup>



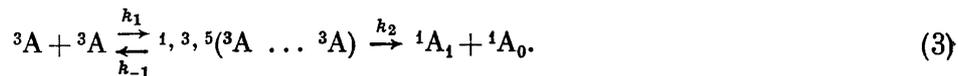
где  $\dot{h}^+$  — полярон,  $\dot{S}$  и  $S^+$  — нейтральный и заряженный солитоны,  $h^0$  — нейтральное звено цепи —  $CH$  —, на которое возможен прыжок электрона из солитона. Имеются также процессы переноса заряда, скорость которых не зависит от спина. Сверхтонкое взаимодействие за время жизни пары ( $\dot{h}^+ \dots \dot{S}$ ) при  $H_0 = 0$  успеваает смешать все S- и T-состояния, и уход по синглетному каналу опустошает все состояния пары. С увеличением поля  $H_0$ , состояния  $T_{+1}$ ,  $T_{-1}$  пары перестают смешиваться с S-состоянием, число эффективных каналов распада пары ( $\dot{h}^+ \dots \dot{S}$ ) уменьшается, что влечет за собой рост времени жизни пары в локализованном состоянии и, как следствие, уменьшение прыжковой подвижности носителей заряда. Таким образом, для интерпретации явления аномального магнитосопротивления вновь используется идея о парах парамагнитных частиц, возникающих в неравновесных условиях, время жизни которых меньше времени спиновой релаксации в среде. Неравновесность в данном случае возникает вследствие приложенного внешнего электрического поля. Более детальная теория этого магнитного эффекта приведена в работе <sup>38</sup>.

Наконец, следует отметить эффекты слабого магнитного поля в фотопроводимости облученных кристаллов кремния <sup>39</sup>, происхождение которых связывают со спин-зависимой рекомбинацией носителей заряда. Магнитно-спиновые эффекты наблюдались также в пластически деформированном кремнии <sup>40</sup>.

### 3.5. А н н и г и л я ц и я т р и п л е т н ы х э к с и т о н о в

Вскоре после обнаружения влияния магнитных полей на фотопроводимость последовали наблюдения такого влияния и на люминесценцию. Исследования <sup>41,42</sup> показали, что магниточувствительной является замедленная флуоресценция, возникающая в результате образования синглетных молекулярных экситонов при столкновении двух триплетных экситонов, и что влияние магнитного поля на интенсивность замедленной флуоресценции антрацена обусловлено изменением в магнитном поле константы скорости триплет-триплетной аннигиляции  $\gamma_{TT}$ .

Аннигиляция триплетных экситонов описывается процессом (3):



Константа скорости аннигиляции

$$\gamma_{TT} = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}},$$

где  $k_1$ ,  $k_{-1}$  и  $k_2$  — константы скорости столкновений, обратного рассеяния и образования синглетных продуктов соответственно.

Предполагается, что свободные экситоны не взаимодействуют друг с другом до тех пор, пока не образовалась пара ( ${}^3A \dots {}^3A$ ). Время жизни такой контактной пары предполагается значительно меньшим времени спин-решеточной релаксации, следовательно, скорость реакции становится зависящей от спинового состояния пары.

Можно показать, что при отсутствии вырождения близко лежащих уровней применим приближенный расчет, основанный на заселенностях стационарных состояний спинового гамильтониана пары, равного сумме спиновых гамильтонианов свободных триплетов:

$$\hat{H} = g\beta H_0 (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + D (\hat{S}_{z_1}^2 + \hat{S}_{z_2}^2) + E (\hat{S}_{x_1}^2 + \hat{S}_{x_2}^2 - \hat{S}_{y_1}^2 - \hat{S}_{y_2}^2). \quad (4)$$

Контактная пара из двух триплетов имеет девять спиновых подсостояний, составляющих синглет, триплет и квинтиплет. Скорость образования

каждого подсостояния равна  $k_1 n_T / 9$ , где  $n_T$  — концентрация свободных триплетных экситонов. Процесс рассеяния не зависит от спина, в отличие от него для аннигиляции существенно правило сохранения спина. Скорость аннигиляции для  $i$ -го спинового состояния запишется в виде  $k_2 |S_i|^2$ , где  $S_i$  — амплитуда синглетной компоненты в этом состоянии. Тогда аннигиляция из  $i$ -го подсостояния имеет вероятность

$$\frac{k_2 |S_i|^2}{k_{-1} + k_2 |S_i|^2}.$$

Полную константу скорости аннигиляции получим, просуммировав вероятности по всем подсостояниям:

$$\gamma_{TT} = \frac{1}{9} k_1 \sum_{i=1}^9 \frac{k_2 |S_i|^2}{k_{-1} + k_2 |S_i|^2}, \quad (5)$$

откуда следует, что  $\gamma_{TT}$  возрастает с увеличением числа состояний, в которых имеется доля синглетной компоненты. Причина влияния магнитного поля, как и в дублет-дублетных парах, состоит в том, что оно изменяет распределение синглетной компоненты по состояниям. Спиновый гамильтониан (4) состоит из двух частей, описывающих зеемановское расщепление и расщепление в нулевом поле. При  $H_0 = 0$  собственные состояния гамильтониана соответствуют главным значениям дипольного тензора нулевого поля  $H_0^T$ , в монокристалле антрацена в этом случае лишь три спиновых состояния будут иметь синглетную компоненту. Включение внешнего поля  $H_0 < H_0^T$  приводит к дополнительному смешиванию состояний, соответствовавших  $H_0^T$ , и к распределению синглетности по большему числу состояний, т. е. к увеличению  $\gamma_{TT}$ . В пределе сильного поля ( $H_0 \gg H_0^T$ ) зеемановское расщепление значительно превосходит расщепление в нулевом поле, и при расчете последнее может рассматриваться как возмущение. Спиновые состояния в таких условиях квантуются вдоль внешнего поля, и остаются лишь два состояния, обладающих синглетностью, т. е. меньше, чем в нулевом поле. Таким образом, в больших полях должно снижаться значение  $\gamma_{TT}$ , а следовательно и интенсивность флуоресценции. Зависимости  $\gamma_{TT}(H_0)$ , рассчитанные в рамках данной теории, хорошо совпадают с экспериментальными. Наиболее полная теория модуляции внешним магнитным полем скорости триплет-триплетной аннигиляции дана в работе<sup>43</sup>, в которой в явном виде учтена не только спиновая, но и пространственная волновая функция триплетного экситона.

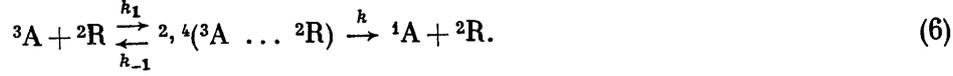
В процессе, обратном показанному уравнением (3), выражающемся в делении синглетного возбуждения на пару триплетных, изменение спинового состояния пары под действием внешнего магнитного поля проявляется в изменении интенсивности быстрой флуоресценции. Такие исследования проводились не только на тетраcene<sup>44</sup> и рубрене<sup>45</sup>, где энергия двух триплетных экситонов близка к энергии синглетного возбуждения, но и на антраcene, где деление испытывали колебательно-возбужденные синглетные экситоны<sup>46</sup>.

В молекулярных кристаллах, содержащих примесные молекулы, например в антраcene с примесью тетраcene, возможна аннигиляция разных триплетов, приводящая к магниточувствительной замедленной флуоресценции как самого кристалла, так и примеси<sup>47</sup>.

### 3.6. Реакции триплетных экситонов с радикалами

В работе<sup>48</sup> обнаружено уменьшение в магнитном поле константы скорости тушения триплетных молекулярных экситонов в антраcene парамагнитными центрами и предложена интерпретация этого явления. При столкновении триплетного экситона  $^3A$  с радикалом  $^2R$  или другой парамагнитной

частицей со спином  $1/2$  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  $l$ -ых начальных подсостояний в конечное будет зависеть от амплитуды в нем дублетной компоненты:

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

где  $D^\pm$  — амплитуда дублетной компоненты  $m_s = \pm 1/2$  в начальном состоянии. Полная скорость тушения экситонов парамагнитной примесью будет

$$Q = \frac{1}{6} q \sum_{i=1}^6 \frac{k_i}{k_{-1} + k_i}, \quad (7)$$

где  $q$  — скорость столкновений экситонов с радикалами,  $k_{-1}$  — скорость рассеяния. Тушение будет максимальным при равномерном распределении дублетной компоненты по всем шести подсостояниям, т. е. при

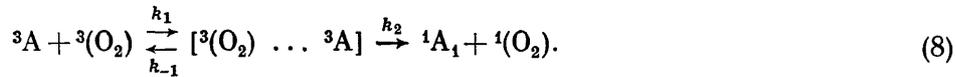
$$|D_l^+|^2 + |D_l^-|^2 = \frac{1}{3}$$

для всех  $l$ . Минимальное тушение будет при полном разделении дублета и квартета. Расчет показывает, что в нулевом поле скорость тушения максимальна. Включение внешнего магнитного поля приводит к тому, что дублетная компонента сосредоточивается на четырех подсостояниях и величина тушения уменьшается.

Часто фототек оказывается чувствительным к изменению константы скорости взаимодействия триплетных экситонов и захваченных ловушками зарядов. Это взаимодействие приводит к тушению триплетных экситонов и к появлению свободных носителей заряда<sup>49,50</sup>.

### 3.7. Реакции с участием кислорода

В реакции триплетных экситонов с молекулами кислорода в промежуточную пару входит стабильная частица  ${}^3(\text{O}_2)$ . Вслед за обнаружением эффекта влияния магнитного поля на скорость фотоокисления тетрацена<sup>51</sup> появилась теоретическая модель этого явления<sup>52</sup>. Она основана на магнито-чувствительности константы скорости  $\gamma$  процесса, являющегося одной из начальных стадий окисления:



Расчет проведен для молекул антрацена, его результаты не зависят от того, в каком состоянии образуется синглетный кислород. Спиновый гамильтониан пары  $[{}^3\text{A} + {}^3(\text{O}_2)]$  имеет вид

$$\hat{H} = g_1 \beta H_0 \hat{S}_1 + \hat{S}_1 D_1 \hat{S}_1 + g_2 \beta H_0 \hat{S}_2 + D_2 \left( \hat{S}_{2z}^2 - \frac{2}{3} \right), \quad (9)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  — тензоры нулевого расщепления, индексы 1 и 2 относятся к антрацену и кислороду соответственно, направление  $z$  выбрано вдоль оси молекулы  $\text{O}_2$ . Особенности расчета связаны с резким различием нулевого расщепления у антрацена и кислорода (300 Э и 30 кЭ) и двукратным вырождением уровней кислорода в нулевом поле из-за аксиальной симметрии  $\text{O}_2$ . В работе<sup>52</sup> приводится вид рассчитанной зависимости  $\gamma(H_0)$ , которая хорошо

согласуется с экспериментальными данными<sup>51</sup>. Изменение скорости фотоокисления под действием магнитного поля приводит к изменению стационарной концентрации кислорода, что является медленным процессом, связанным с диффузией кислорода в образце. Поэтому и во влиянии магнитного поля на концентрацию кислорода при фотоокислении наблюдается медленная компонента<sup>26</sup>.

#### 4. МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПЕРВИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ ФОТОСИНТЕЗА

Проблема разделения зарядов, образующихся при фотовозбуждении, является ключевой для понимания первичных процессов фотосинтеза и общей для органических полупроводников и биологических систем. Эта проблема особенно важна в связи с задачами преобразования солнечной энергии в электрическую с помощью электронных процессов в твердых телах. Исследования в области, где проблемы полупроводниковой молекулярной электроники и биологии пересекаются, особенно интересны, так как, с одной стороны, позволяют моделировать отдельные элементарные процессы, важные для биологии, на сравнительно простых молекулярных системах, а с другой — использовать те принципы организации процессов, которые ведут к максимальному коэффициенту полезного действия.

##### 4.1. Спиновые эффекты в процессах с участием молекул хлорофилла

Изучение фотопроцессов в модельных системах показало, что поведение хлорофилла является типичным для органических молекул с системой сопряжения. В твердых слоях хлорофилла-а наложение магнитного поля вызвало два вида изменений фотопроводимости вакуумированных пленок хлорофилла с различной зависимостью от времени: быстрое ( $\tau \ll 1\text{с}$ ) увеличение фотопроводимости, а затем медленное уменьшение с характерным временем  $\tau \simeq 10\text{--}100\text{ с}$ <sup>53</sup>. Каждая компонента магнитного эффекта имела свою зависимость от  $H_0$ . Первая — характерную для СТВ-механизма в парах донор — акцептор, вторая — типичную для пар триплетный экситон — захваченный носитель. С целью изучения процессов образования разделенных зарядов при участии возбужденных молекул хлорофилла в жидкой фазе было исследовано влияние магнитного поля на фотопроводимость растворов хлорофилла-а в изопропиловом спирте в присутствии различных донорных (пирен, диэтиланилин) и акцепторных (нитробензол, бензохинон) добавок<sup>54</sup>. Малые, около 30 Э, поля полунасыщения магнитного эффекта свидетельствуют о том, что механизм смешивания синглетных и триплетных состояний ион-радикальных пар имеет СТВ-природу. В целом картина процессов дезактивации возбужденной светом молекулы хлорофилла и генерации свободных зарядов очень похожа на схему процессов, приведенную на рис. 3, однако, есть и различия. Если в случае пары, образованной ионами-радикалами хлорофилла и нитробензола, энергетический уровень пары (1,69 эВ) располагается выше уровня триплета хлорофилла (1,33 эВ), то в случае пары хлорофилл — бензохинон — ниже (1,14 эВ). Во втором случае триплетные ион-радикальные пары не имеют возможности рекомбинировать с образованием триплетно-возбужденных молекул хлорофилла, возврат же в основное состояние запрещен по спину. Поэтому рекомбинация синглетной пары должна происходить быстрее, чем триплетной. Соответственно этому положительный знак наблюдаемого магнитного эффекта говорит о преимущественном образовании ион-радикальных пар через триплетное состояние хлорофилла. Энергетический уровень пары хлорофилл — нитробензол выше уровня триплета хлорофилла, и заселение пары поэтому идет через синглет хлорофилла (1,85 эВ). Изучение модельных реакций хлорофилла в растворе<sup>54</sup> показало, что перенос элек-

трона на акцептор с синглетно-возбужденной молекулы хлорофилла происходит в том случае, когда энергии его триплетного состояния недостаточно для образования ионной пары. Если же энергетически перенос электрона возможен как с синглетного, так и триплетного уровня, то перенос электрона при не слишком высоких концентрациях акцептора происходит преимущественно по триплетному каналу. Эти же исследования показали, что феофитин может служить акцептором по отношению к возбужденному хлорофиллу.

#### 4.2. Спиновые эффекты в реакционных центрах

В отличие от пленок и растворов, представляющих сравнительно однородные системы, в клетках фотосинтезирующих организмов хлорофилл распределен неравномерно и сосредоточен в основном в функциональных фотосинтетических единицах, входящих, в свою очередь, в более крупные образования — хлоропласты. Каждая клетка содержит от 2 до 100 хлоропластов. В пределах фотосинтетической единицы большое число молекул-светосборщиков работает на фотохимически активную молекулу хлорофилла, образующую вместе с первичными донором и акцептором, а также некоторыми другими молекулами так называемый реакционный центр. Считается общепризнанным, что первичная фотохимическая реакция фотосинтеза — это обратимое окислительно-восстановительное превращение хлорофилла в реакционном центре<sup>55</sup>. В результате этой реакции разделяются заряды, причем электрон по системе акцепторов передается к молекуле никотинамидадениндинуклеотидфосфата (НАДФ) и восстанавливает ее, запасая энергию для темновых реакций синтеза.

Мы уже видели, что к процессам разделения зарядов применимы методы магнитного воздействия на спиновое состояние пар ионов-радикалов. Первые работы по изучению влияния магнитного поля на спиновые процессы при фотосинтезе были выполнены на реакционных центрах некоторых фотосинтезирующих бактерий. В работе<sup>56</sup> методами наносекундной оптической спектроскопии было обнаружено, что выход триплетных состояний в изолированных реакционных центрах фотосинтезирующих бактерий уменьшается при включении магнитного поля. Зависимость эффекта от  $H_0$  представляла собой отрицательную «ступеньку», достигающую 50 % при комнатной температуре, с полем полунасыщения около 500 Э. Полученные результаты авторы объяснили образованием синглетной ион-радикальной пары  $^1(P^+I^-)$  в реакционном центре, в которой, происходит синглет-триплетная конверсия со скоростью, зависящей от  $H_0$ . Работа<sup>56</sup>, как и подавляющее большинство последующих работ, выполнена в условиях, когда электронный транспорт в реакционных центрах блокирован путем химического восстановления вторичного акцептора FeQ до состояния  $FeQ^-$  или удаления этого акцептора. Время жизни ион-радикальной пары  $(P^+I^-)$  при этом гораздо больше, чем в естественных условиях и составляет 10 нс. В работе<sup>57</sup> магнитный эффект был изучен в хроматофорах фотосинтезирующих бактерий *Rhodospseudomonas sphaeroides* для выделенных реакционных центров, а также для безкаротиноидных мутантов P-26 тех же бактерий. Измерялось триплет-триплетное поглощение и его изменение в магнитном поле. Время жизни триплетов бактериохлорофилла составляло при комнатной температуре 5 мкс, если отсутствовали каротиноиды, на которые происходила передача триплетного возбуждения. Схема первичных процессов, объясняющая влияние магнитного поля на выход триплетов бактериохлорофилла  $^3P$ , приведена на рис. 4.

Предположение о том, что радикальная пара может играть роль в S — T переходе в реакционных центрах, было сделано еще до экспериментального подтверждения этого с помощью магнитного эффекта в работе<sup>58</sup>. В<sup>59</sup> для смешивания синглетных и триплетных состояний пары предлагался механизм СТВ и с его помощью объяснялось, почему триплеты хлорофилла ока-

зываются поляризованными ( $m = 0$ ) во внешнем магнитном поле, в то время как в нулевом поле все подуровни триплетов заселены одинаково.

Теоретический расчет магнитного эффекта в реакционных центрах выполнен в работе<sup>60</sup>. На величину магнитного эффекта сильно влияет наличие обменного взаимодействия между  $P^+$  и  $I^-$ , а также между  $I^-$  и  $FeQ^-(X^-)$ . Обменное взаимодействие  $J(P^+I^-)$  приводит к увеличению эффекта в полях, примерно соответствующих  $2J$ , из-за смешивания состояний  $S$  и  $T_{+1}$ . Экспериментально такое увеличение эффекта не наблюдалось, следовательно,  $J$

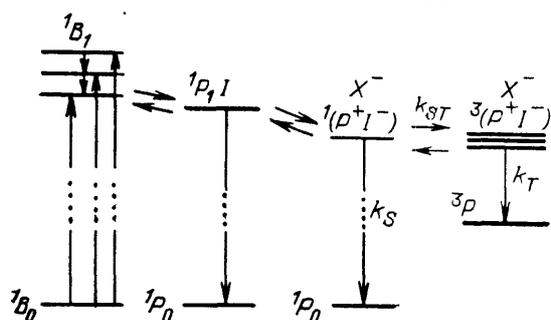


Рис. 4. Схема первичных процессов в реакционных центрах фотосинтезирующих бактерий<sup>54</sup>.

$P$  — бактериохлорофилл реакционного центра;  ${}^1B_1$  — бактериохлорофилл антенны,  ${}^1(P^+I^-)$  и  ${}^3(P^+I^-)$  — ион-радикальные пары в синглетном и триплетном состояниях;  $I$  — первичный акцептор (хлорофилл-а, феофетин-а или бактериофеофетин-а);  $X^-$  — восстановленный вторичный акцептор, препятствующий диссоциации пары

мало ( $<10$  Э). Обменное взаимодействие  $J(I^-X^-)$  нарушает корреляцию спинов в паре  $(P^+I^-)$ , что приводит к уменьшению величины магнитного эффекта. Расчет дает  $J(I^-X^-)$  порядка 2 Э.

Превращение синглетных пар в триплетные конкурирует с процессом рекомбинации, приводящей к флуоресценции. Следовательно, можно ожидать влияния магнитного поля на флуоресценцию фотосинтезирующих бактерий. В работах<sup>61,62</sup> обнаружено, что магнитное поле увеличивает на 1–3 % интенсивность флуоресценции химически восстановленных бактерий. Исследование влияния магнитного поля на выход радикальных пар и триплетных состояний в реакционных центрах, из которых удален вторичный акцептор  $FeQ$ , с использованием наносекундного разрешения показало<sup>63</sup>, что выход триплетов увеличивается, а поле полунасыщения уменьшается со временем. Из полученных данных определены константы скорости рекомбинации синглетных и триплетных состояний пары,  $k_s = 3,9 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$  и  $k_t = 7,4 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ , и величина обменного взаимодействия  $J(P^+I^-) = 3$  Э.

В работах<sup>64,65</sup> сопоставлены магнитные эффекты в нормальных и полностью дейтерированных бактериях. При замене всех протонов на дейтроны константа СТВ должна уменьшиться примерно в 2 раза, что, в свою очередь, должно привести к уменьшению выхода триплетов на 25 % согласно расчету<sup>60</sup>. Однако этого не произошло; величина магнитного эффекта и поле полунасыщения также не изменились при дейтерировании<sup>65</sup>. Объяснения этому факту пока нет.

В фотосинтезирующих системах, находящихся в естественных условиях, магнитные эффекты много меньше тех, что наблюдаются в химически обработанных препаратах. Путем синхронного детектирования магнитного эффекта, вызванного амплитудно-модулированным магнитным полем, удалось измерять малые, до нескольких тысячных долей процента, изменения интенсивности флуоресценции за времена порядка секунды<sup>66</sup>. При освещении листьев высших растений, пребывавших до этого в темноте, флуоресценция, обусловленная в основном фотосистемой II, изменяется во времени, следуя так называемой кривой индукции: в первый момент ( $\sim 10^{-9}$  с) флуоресцируют антенные пигменты, получившие энергию в процессах передачи энергии от электронно-возбужденных молекул хлорофилла, затем добавляется энергия возбуждения из-за рекомбинации ионов-радикалов. Ход кривой индукции в интервале времен  $10^{-1} - 100$  с определяется изменением условий рекомбинации и разделения зарядов в парах. Регистрация соответствующих изме-

нений магнитного эффекта позволяет получить информацию об эволюции спинов ионов-радикалов за времена жизни пар и количественно оценить эти времена. Два основных экспериментальных результата, которые удалось получить на листьях высших растений, сводятся к регистрации и изучению магнитного эффекта в районе максимума флуоресценции на кривой индукции, т. е. когда реакционные центры фотосистемы II, по существу, блокированы электронами, заполнившими пул акцепторов, и в стационарном случае, при временах больших 60 с на кривой индукции<sup>66</sup>. К этому времени в результате адаптации листа к свету и деятельности фотосистемы I пул акцепторов разгружен, и уход зарядов по электронно-транспортной цепи является основным каналом распада пар. Зависимости относительного изменения интенсивности флуоресценции от  $H_0$  для этих двух случаев приведены на рис. 5.

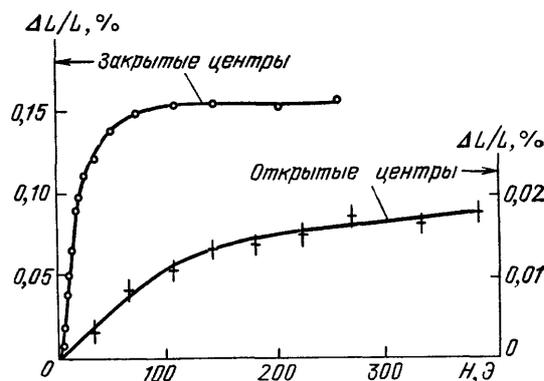


Рис. 5. Зависимости относительного изменения интенсивности флуоресценции зеленых листьев растений от напряженности магнитного поля для закрытых и открытых реакционных центров фотосистемы II<sup>66</sup>. Увеличение поля полунасыщения в открытых центрах по сравнению с закрытыми — следствие уменьшения времени жизни пар от 10 нс до 250 пс

Видно, что поле полунасыщения в закрытых для диссоциации реакционных центрах составляет около 16 Э, в случае открытых — около 200 Э. Это приводит к оценке времен жизни пар ионов-радикалов в реакционных центрах 10 нс и 250 нс для закрытых и открытых центров соответственно.

Таким образом, магнитные эффекты в фотосинтезе свидетельствуют об общих особенностях в процессах разделения зарядов в органических полупроводниках и в реакционных центрах. Интересно отметить, что магниточувствительность листьев сохраняется при понижении температуры до 77 К. Это указывает на существенно электронный, а не ионный характер движения зарядов в парах и позволяет считать, что модели на твердых системах более близки к действительности, чем на жидких растворах.

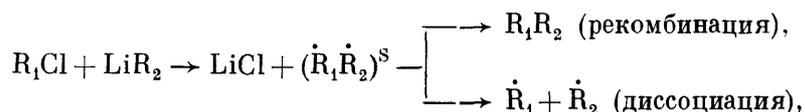
Сравнение первичных процессов, вызванных действием света в биологических фотосистемах и фотосистемах на основе органических полупроводников, показывает, что в обоих случаях происходят процессы поглощения света, миграции энергии, автоионизации возбужденной молекулы, разделения и миграции зарядов. Основные отличия связаны с высокой эффективностью разделения зарядов в фотобиосистемах по сравнению с однородными полупроводниками. Определение времен жизни пар в закрытых и открытых реакционных центрах показывает, что начальная, геминальная рекомбинация зарядов, имеющая скорость  $10^8 \text{ с}^{-1}$  в закрытых центрах, становится маловероятной в открытых центрах из-за высокой скорости необратимого перехода электрона с первичного акцептора в электронно-транспортную цепь. Столь быстрый переход может быть связан с тем, что в реакционных центрах происходят два процесса: 1) быстрая диссипация энергии электрона и 2) локализация его на акцепторных молекулах с последовательно увеличивающимся сродством к электрону. При фотосинтезе разделение зарядов достигается за счет более глубокой локализации электрона по мере удаления его от положительного заряда, что сопровождается потерей части его энергии. Обратная рекомбинация становится энергетически невыгодной. Моделирование этого прин-

ципа может оказаться полезным для создания эффективных систем разделения зарядов. Недостаточно исследованным остается вопрос о роли в процессе фотосинтеза триплетных возбужденных состояний хлорофилла, которые образуются в закрытых реакционных центрах и в антенне.

### 5. ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Эмпирический поиск эффектов воздействия магнитного поля на чисто химические процессы имеет давнюю историю. Как правило, его вели люди, мало осознававшие или просто игнорировавшие важный физический факт — ничтожность магнитной энергии по сравнению с химической энергией. Часто искомые эффекты обнаруживались, однако следовавшая затем более строгая экспериментальная проверка, производимая, как правило, серьезными учеными, опровергала их. Эта своеобразная дуэль продолжалась почти столетие и лишь с открытием спиновых явлений проблема магнитного поля в химических реакциях стала на прочную научную основу.

Надежные и метрологически обоснованные эффекты поля в жидкофазных химических реакциях обнаружены в 1972 г. <sup>8</sup>. Реакции фторзамещенных бензилхлоридов с бутиллитием, исследованные авторами <sup>8</sup>, протекают по схеме



где  $R_1$  — радикалы  $C_6F_5\dot{C}H_2$ ,  $n\text{-}FC_6H_4\dot{C}H_2$ ,  $(C_6F_5)_2\dot{C}H$ ,  $R_2$  — радикал  $\dot{C}_4H_9$  (точки обозначают наличие у радикала неспаренного электрона).

Предшественником продуктов перекрестной рекомбинации  $R_1R_2$  и симметричной рекомбинации  $R_1R_1$  и  $R_2R_2$  является радикальная пара  $(\dot{R}_1, \dot{R}_2)$  в синглетном состоянии, которая образуется при химическом взаимодействии двух молекул —  $R_1Cl$  и  $R_2Li$ . Соотношение выходов продуктов  $(R_1R_2)/(R_1R_1)$

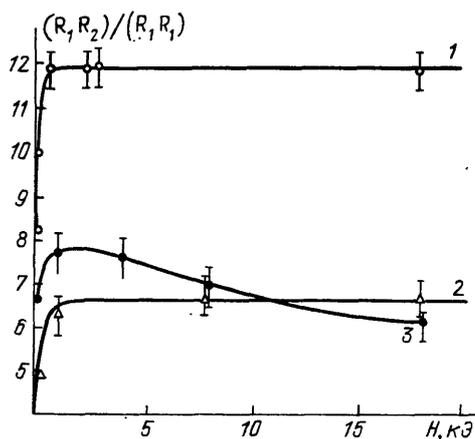


Рис. 6. Зависимость отношения выходов продуктов  $(R_1R_2)/(R_1R_1)$  от напряженности магнитного поля в реакции  $C_4H_9Li$  с пентафторбензилхлоридом (1), фторбензилхлоридом (2) и декафтордифенилхлорметаном (3) <sup>67</sup>

зависит от магнитного поля (рис. 6). Легко видеть, что этот эффект прекрасно согласуется с предсказаниями спиновой теории: при увеличении поля открываются каналы  $S \rightarrow T_{\pm}$ -конверсии (см. рис. 1) и уменьшается утечка пар в триплетное состояние; в результате уменьшается скорость диссоциации пар и увеличивается скорость конкурирующей реакции их рекомбинации. Для первых двух реакций с  $R_1 = n\text{-}FC_6H_4\dot{C}H_2$  и  $C_6F_5\dot{C}H_2$  в радикальной паре

$(\dot{R}_1\dot{R}_2)^S \Delta g \approx 0$ , синглет-триплетная конверсия индуцируется только фермиевским взаимодействием, поэтому эффект поля достигает насыщения уже в слабых полях  $H \approx a$ , причем эффект значительно больше для второй реакции из-за того, что фермиевское взаимодействие в радикале  $C_6F_5\dot{C}H_2$  (пять атомов фтора) больше, чем в радикале  $n-FC_6H_4\dot{C}H_2$  (один атом фтора).

В третьей реакции с  $R_1 = (C_6F_5)_2\dot{C}H$  с ростом поля сначала отключаются каналы  $S - T_{\pm}$ -конверсии и увеличивается вероятность рекомбинации пары; в результате отношение  $(R_1R_2)/(R_1R_1)$  сначала растет. Однако в этом случае в радикальной паре  $(\dot{R}_1\dot{R}_2) \Delta g \neq 0$  и с ростом поля возрастает скорость  $S - T_0$ -конверсии, возрастает утечка пар в триплетное (диссоциативное) состояние и потому падает вероятность рекомбинации. В результате отношение  $(R_1R_2)/(R_1R_1)$  проходит через максимум.

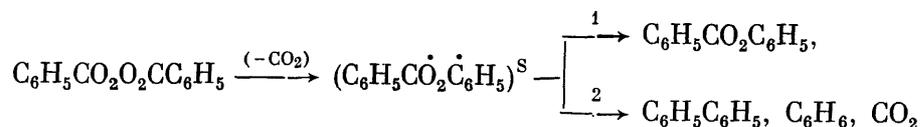
Особенностью рассмотренных реакций является участие радикалов в виде комплексов с ассоциатами бутиллития (гексамеров и тетрамеров). Закомплексованные радикалы обладают низкой молекулярной подвижностью, а медленная молекулярная динамика пар таких радикалов благоприятствует более полной  $S - T$ -конверсии и увеличивает магнитные эффекты. Аналогичное влияние должна оказывать вязкость растворителя. Эти предсказания теории подтвердились экспериментально: в маловязких растворителях влияние магнитного поля на реакции не обнаруживалось, с ростом вязкости эффект возрастал (до ~50 %), однако в сильно вязких системах эффект опять исчезал, так как время жизни пар становится большим и  $S - T$ -конверсия становится периодической и обратимой (квантовые биения; см. выше).

Значение цитированных работ состоит в том, что в них впервые обнаружены устойчивые и воспроизводимые эффекты магнитного поля в жидкофазных химических реакциях, показаны их масштабы и подтверждены основные предсказания теории: эффекты поля существенны лишь в тех реакциях, где участвуют радикальные пары с большими значениями  $\Delta g$  (или с большими фермиевскими энергиями) и с медленной молекулярной динамикой («крупные» радикалы, вязкие растворы).

Эти работы стимулировали широкий поток исследований эффектов магнитного поля в разнообразных реакциях; итоги их обсуждены в обзорах и книгах<sup>11,67,68</sup>. Поток этот непрерывно нарастает и в настоящее время ежегодно на эту тему публикуется несколько десятков статей. Их анализ не входит в нашу задачу, мы ограничимся лишь некоторыми примерами, иллюстрирующими эффекты в реакциях разных типов.

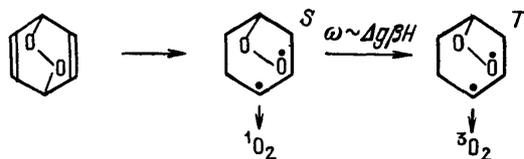
При импульсном радиоллизе ароматических углеводородов в циклогексане или сквалане образуются ион-радикальные пары  $(\dot{M}^+ \dot{M}^-)$  в синглетном состоянии. Их аннигиляция (рекомбинация) рождает синглетно-возбужденные флуоресцирующие молекулы  $M^*$ . Фермиевское взаимодействие индуцирует  $S - T$ -конверсию и уменьшает интенсивность флуоресценции, увеличивая долю триплетных пар, аннигиляция которых рождает триплетно-возбужденные нефлуоресцирующие молекулы  $M$ . С увеличением магнитного поля выход синглетов растет, а триплетов падает. Причина эффекта такая же, как и в экспериментах Молина с сотрудниками: с ростом поля отключается  $S - T_{\pm}$ -конверсия, увеличивается доля пар, сохранивших исходную спиновую мультиплетность, и возрастает интенсивность флуоресценции. В согласии с предсказаниями теории величина эффекта достигает предела уже в слабых полях  $H \approx a$  ( $\Delta g = 0$ ) и увеличивается в вязких растворителях. Эффект зависит от фермиевской энергии: он увеличивается в том же ряду углеводородов, в котором растут константы электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия (СТВ) в соответствующих заряженных радикалах, и уменьшается при дейтерировании, когда СТВ падает почти на порядок<sup>69</sup>. Аналогичные эффекты найдены в многочисленных реакциях, индуцированных импульсным (в том числе лазерным) фотолизом.

При термическом распаде и фотолизе перекиси бензоила по схеме



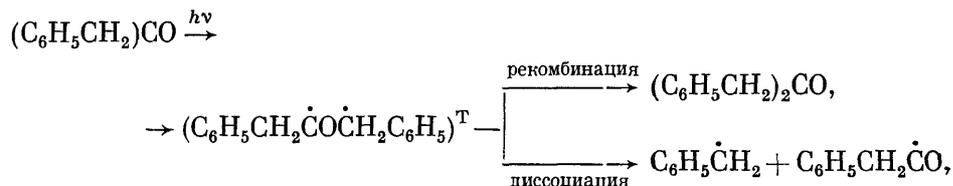
выход продукта рекомбинации — фенолбензоата  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  — падает монотонно с ростом поля, а выход других продуктов также монотонно возрастает. Промежуточная радикальная пара  $(\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{O}_2\dot{\text{C}}_6\text{H}_5)^{\text{S}}$  в синглетном состоянии либо рекомбинирует (путь 1), либо диссоциирует на изолированные радикалы (путь 2), которые превращаются в различные другие продукты (дифенил, бензол и др.). В этой паре  $\Delta g$  велико и разность зеемановских энергий значительно превосходит энергию СТВ, поэтому магнитное поле ускоряет лишь  $\text{S} - \text{T}_0$ -конверсию и увеличивает сечение диссоциативного канала превращения пары. По этой причине выход фенолбензоата падает монотонно с ростом поля<sup>70</sup>.

При термолизе эндоперекисей ароматических соединений магнитное поле влияет на выход синглетного кислорода<sup>71</sup>:



Распад первичного синглетного бирадикала создает синглетный кислород, распад триплетного бирадикала генерирует кислород в основном, триплетном состоянии. С ростом поля возрастает скорость  $\text{S} - \text{T}_0$ -конверсии (главный вклад вносит  $\Delta g \beta H$ ), монотонно растет выход  $^3\text{O}_2$  и падает выход  $^1\text{O}_2$ .

Вмешательство магнитного поля в спиновую конверсию особенно ярко проявляется в цепных реакциях, в которых акты инициирования и обрыва кинетических цепей осуществляются в радикальных парах. Например, при фотолизе дибензилкетона триплетная возбужденная молекула кетона распадается, образуя триплетную пару,



которая либо рекомбинирует (после  $\text{T} - \text{S}$ -конверсии), либо диссоциирует на изолированные радикалы. Квантовый выход радикалов при фотолизе зависит от магнитного поля: он увеличивается на 20 % уже в слабых полях  $H \approx 100$  Э из-за выключения каналов  $\text{T}_{\pm} - \text{S}$ -конверсии.

При радикально-цепной полимеризации стирола в водной эмульсии в присутствии дибензилкетона как фотоинициатора скорость инициирования полимеризации в магнитном поле  $H \gg a$  растет за счет увеличения квантового выхода радикалов из фотоинициатора. Поскольку рост кинетической цепи полимеризации (и рост макромолекулы) происходит в пределах одного микрореактора — эмульсионной «капли» мономера, то исходная радикальная пара, партнеры которой ведут полимеризацию, сохраняет спиновую корреляцию и остается за время полимеризации в триплетном состоянии. По этой причине рекомбинация растущих макрорадикалов также уменьшается в магнитном поле и, следовательно, уменьшается скорость обрыва кинетических цепей, растет длина образующихся макромолекул. Оба эффекта — увеличе-

ние скорости инициирования и уменьшение скорости обрыва кинетических цепей — приводят к пятикратному возрастанию скорости полимеризации и к такому же увеличению молекулярной массы образующегося полимера, уже в поле  $H \approx 500 \text{ Э}^2$ . Это яркий пример того, как в цепных реакциях даже слабые эффекты магнитного поля могут «умножаться» и достигать крупных масштабов.

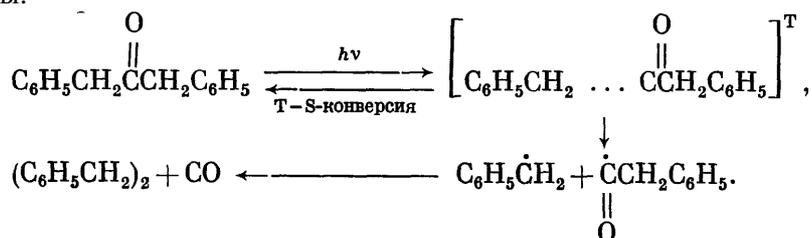
Влияние магнитного поля обнаружено в реакциях элементоорганических соединений, фото- и радиационно-индуцированных реакциях распада, изомеризации и ионизации молекул, в термических реакциях разнообразных типов. Величина эффекта по выходу продуктов, люминесценции или проводимости достигает нескольких десятков процентов, а по скорости взаимодействия радикалов между собой — нескольких сот процентов. Эффекты магнитного поля используются уже химиками для диагностики механизмов химических реакций: наблюдение их означает участие радикалов в химических превращениях, а зависимость эффекта от поля указывает, какого типа радикалы преобладают в реакции. Если в радикальных парах  $\Delta g = 0$ , эффект поля достигает насыщения при  $H \approx a$ ; если же главный вклад в S — T-конверсию пар обеспечивает разность зеемановских энергий, эффект монотонно растет с ростом поля пропорционально  $H^{1/2}$ , и это свидетельствует о протекании реакции через радикальные пары с  $\Delta g \neq 0$ . При суперпозиции обоих вкладов —  $a$  и  $\Delta g \beta H$  — наблюдается максимум в полевой зависимости магнитного эффекта (пример на рис. 6, кривая 3).

Для диагностики механизмов важен также знак эффекта: из теории следует, что он зависит от спиновой мультиплетности радикальных пар и обращается при смене знака спиновой конверсии — S → T или T → S. Все это предсказанные теорией закономерности многократно обнаруживались экспериментально. Часто, однако, эффекты поля невелики (несколько процентов), и для их обнаружения необходимо обеспечивать достаточно высокую метрологическую надежность экспериментов.

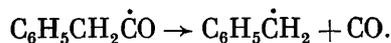
### 6. МАГНИТНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Химическое взаимодействие радикалов, будучи селективным по электронному спину радикальной пары, оказывается селективным и по ядерным спінам, так как обе спиновые системы — электронная и ядерная — связаны магнитным сверхтонким (фермиевским) взаимодействием. Селективность реакций к спінам и магнитным моментам ядер, т. е. зависимость скорости реакций от магнитного момента ядер реагирующих радикалов, приводит к различию в скоростях реакций радикалов, содержащих магнитные и немагнитные ядра — это и есть магнитный (или ядерно-спиновый) изотопный эффект. Он обнаружен экспериментально в ряде реакций (термический и фотохимический распад пероксида бензоила, фотолиз кетонов в растворах и в мицеллах, цепное окисление углеводородов и полимеров). Магнитный изотопный эффект в этих реакциях приводит к разделению пар изотопов:  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$  и  $^{17}\text{O}$ . Покажем, как происходит разделение изотопов на примере некоторых реакций.

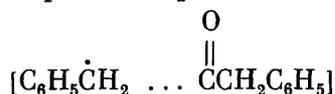
Фотолиз дибензилкетона происходит путем распада возбужденной молекулы из триплетного состояния с образованием триплетной радикальной пары:



Главными продуктами фотолиза являются дибензил ( $C_6H_5CH_2$ )<sub>2</sub>, который образуется рекомбинацией бензильных радикалов  $C_6H_5\dot{C}H_2$ , и оксид углерода CO, который выделяется при распаде бензоил-радикала



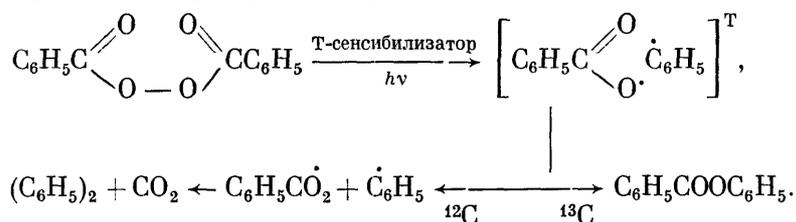
Первичная триплетная пара



имеет две судьбы: либо она за время своей жизни испытывает конверсию в синглетное состояние и рекомбинирует, регенерируя исходную молекулу дибензилкетона, либо радикалы покидают пару за счет диффузии, превращаясь в растворе в дибензил и оксид углерода. Конкуренция этих двух превращений радикальной пары зависит от скорости T — S-конверсии и, следовательно, от того, являются ли ядра углерода в радикалах магнитными или немагнитными. Если в радикалах  $C_6H_5\dot{C}H_2$  и  $C_6H_5CH_2\dot{C}O$  имеются ядра углерода, принадлежащие магнитному изотопу <sup>13</sup>C, то такие радикальные пары быстрее испытывают T — S-конверсию и предпочтительно рекомбинируют, а регенерируемый при этом дибензилкетон обогащается ядрами <sup>13</sup>C. Триплет-синглетная конверсия пар, радикалы которых не содержат <sup>13</sup>C, запаздывает, и радикалы предпочтительно покидают такие пары, а образующиеся из них продукты — дибензил и CO — обогащены немагнитным изотопом <sup>12</sup>C.

Действительно, при фотолизе дибензилкетона с естественным содержанием <sup>13</sup>C оказывается, что исходный кетон обогащается в 2—3 раза изотопом <sup>13</sup>C, а дибензил и CO обедняются этим изотопом. Разделение изотопов зависит от степени превращения исходного кетона: чем она глубже, т. е. чем меньше остается кетона, тем больше в нем содержание <sup>13</sup>C.

Таким образом, в радикальных парах происходит сортировка радикалов по ядрам: радикалы с магнитными ядрами реакция отправляет в одни химические продукты, а радикалы с немагнитными ядрами — в другие. При этом сортировка происходит тем эффективнее, чем больше энергия электрон-ядерного сверхтонкого взаимодействия, т. е. чем больше различие в скоростях триплет-синглетной конверсии радикальных пар с магнитными и немагнитными ядрами. Так, при фотолизе дибензилкетона наиболее обогащен изотопом <sup>13</sup>C центральный углерод группы CO, так как в радикале  $C_6H_5CH_2\dot{C}O$  на углероде группы CO сверхтонкое взаимодействие максимально и составляет 125 Э; на других ядрах углерода этого радикала, а также его партнера — радикала  $C_6H_5\dot{C}H_2$  — сверхтонкое взаимодействие гораздо меньше, и вклад его в сортировку изотопов незначителен. Другой пример изотопной селективности реакций — фотораспад пероксида бензоила:

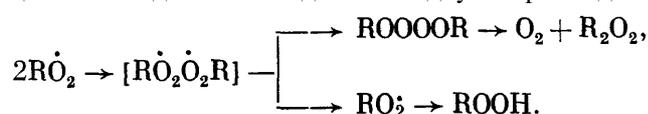


В присутствии T-сенсibilизатора фотолиз сопровождается образованием триплетной радикальной пары бензоилокси-радикала  $C_6H_5\dot{C}O_2$  и фенильного радикала  $\dot{C}_6H_5$ . Если любой из радикалов-партнеров содержит ядра <sup>13</sup>C, то такие пары с магнитными ядрами быстрее трансформируются в синглетные и рекомбинируют в фенилбензоат  $C_6H_5CO_2C_6H_5$ , уносящий ядра <sup>13</sup>C. Пары

с немагнитными изотопами предпочтительно распадаются на радикалы  $\dot{C}_6H_5$  и  $C_6H_5\dot{C}O_2$ ; последний распадается на  $CO_2$  и  $\dot{C}_6H_5$ , а конечные продукты — дифенил  $(C_6H_5)_2$  и  $CO_2$  — обеднены изотопом  $^{13}C$ . Наибольшей эффективностью в разделении изотопов обладает фенильный радикал, в котором на одном из углеродных атомов сверхтонкое взаимодействие значительно и составляет около 150 Э.

На примере этих двух реакций был впервые обнаружен магнитный изотопный эффект<sup>9</sup>, установлены его свойства, условия и режимы его максимального проявления.

Было обнаружено также разделение изотопов кислорода в цепных реакциях окисления полимеров молекулярным кислородом<sup>73</sup>. Магнитный изотопный эффект, ответственный за разделение изотопов, возникает в этой реакции на стадии взаимодействия двух пероксидных радикалов:



Опять, если один из радикалов-партнеров  $R\dot{O}_2$  (где R обозначает макромолекулярную цепь) содержит концевой атом  $^{17}O$  (магнитное ядро), то такие радикальные пары быстрее рекомбинируют в тетроксид  $ROOOOR$ , который очень неустойчив и регенерирует из двух центральных атомов молекулярный кислород, который уносит ядра  $^{17}O$ . Радикалы, содержащие немагнитные изотопы  $^{16}O$  и  $^{18}O$ , покидают пары превращаются в молекулы гидропероксида  $ROOH$ . Таким образом, регенерированный кислород обогащен  $^{17}O$ , а гидропероксид обеднен им. На рис. 7 показано, как по мере расходования молекулярного кислорода в реакции растет обогащение его изотопом  $^{17}O$ , причем

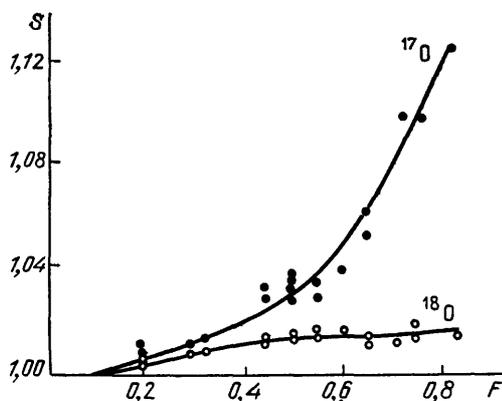


Рис. 7. Зависимость изотопного содержания  $S$  для  $^{17}O$  и  $^{18}O$  в молекулярном кислороде от конверсии его  $F$  в цепной реакции окисления полипропилена<sup>73</sup>

оно значительно превосходит обогащение изотопом  $^{18}O$  и свидетельствует о том, что величина магнитного изотопного эффекта значительно превосходит величину классического (массового) изотопного эффекта.

Магнитный изотопный эффект и индуцированное им разделение изотопов обнаружены во многих реакциях, разработана теория эффекта, позволяющая прогнозировать величину и знак эффекта, ведутся поиски эффекта на других тяжелых ядрах.

В отличие от классического изотопного эффекта, зависящего от масс изотопных ядер, новый эффект зависит от магнитных свойств ядер. Кроме того, он обладает рядом других замечательных свойств: он чувствителен к молекулярной динамике радикалов и радикальных пар; зависит от внешнего магнитного поля, от времени жизни радикалов (химическая динамика); величина его в десятки и сотни раз превосходит величину классического эффекта; величина и знак эффекта зависят также от спиновой мультиплетности ради-

калькой пары — при обращении мультиплетности обращается направление спиновой конверсии и соответственно обращается знак магнитного изотопного эффекта.

Открытие магнитного изотопного эффекта тождественно открытию нового принципа фракционирования изотопов по магнитным моментам ядер в природных процессах. Анализируя изотопные аномалии в составе геологических или космических объектов и сопоставляя их с предсказаниями магнитного изотопного эффекта, можно делать заключения о происхождении и путях химической эволюции вещества в геологических и космогонических масштабах. На основе магнитного изотопного эффекта предложены также новые методы исследования химических и биохимических процессов.

### 7. ХИМИЧЕСКИЙ РАДИОЧАСТОТНЫЙ МАЗЕР

Одним из замечательных магнитно-спиновых эффектов, обнаруженных вслед за открытием эффекта магнитного поля в фотохимических и фотофизических процессах в молекулярных твердых телах (1965 г.), является химически индуцированная поляризация ядер (1968 г.). Скорость триплет-синглетной конверсии радикальных пар зависят от магнитного момента ядер и константы сверхтонкого взаимодействия, но величина ее определяется полной энергией электрон-ядерного взаимодействия, которая зависит от проекции ядерного спина. По этой причине радикальные пары, различающиеся ориентацией ядер, отличаются также и скоростью триплет-синглетной конверсии. Отсюда следует, что химическое взаимодействие радикалов в паре сортирует по разным молекулам не только магнитные и немагнитные ядра (как в магнитном изотопном эффекте), но и производит сортировку магнитных ядер по их ориентации: ядра с одной ориентацией реакции отправляет в одни продукты, ядра с противоположной ориентацией — в другие. В результате молекулы одного сорта имеют ядерную поляризацию одного знака, молекулы другого сорта — другого знака<sup>6,7</sup>. Так создается химически индуцированная поляризация ядер в сильных (порядка нескольких килоэрстед) магнитных полях.

Замечательным свойством химической поляризации ядер является большая величина поляризации  $P$ , составляющая, как правило,  $10^3 - 10^4$  и значительно превосходящая оверхаузеровский предел. Однако известны реакции, в которых  $|P|$  имеет рекордную величину и приближается к предельному значению

$$|P_{\text{пр}}| = \frac{2kT}{\hbar\gamma_n H_0}.$$

Так, при фотолизе циклододеканона в жидкой фазе при 20 °С в поле 125 Э создается отрицательная поляризация протонов этой молекулы с  $|P| \gtrsim 3,6 \cdot 10^6$ , а вероятность «забрасывания» протона на верхний зеемановский уровень при поглощении одного химически активного кванта света превышает 0,3<sup>74</sup>, т. е. квантовый выход ядерной поляризации составляет 0,3. Известны и другие реакции с огромными коэффициентами ядерной поляризации.

При отрицательной поляризации ядер инверсная заселенность ядерных зеемановских уровней соответствует запасанию в зеемановском ядерном резервуаре молекул — продуктов химической реакции — значительной энергии. Если эта энергия превосходит порог генерации, то возникает когерентная прецессия отрицательно поляризованных ядерных спинов, обеспечивающая поперечную компоненту ядерной намагниченности. В этих условиях появляется самопроизвольная радиочастотная генерация продуктов химической реакции, т. е. генерация переменного тока с частотой, равной частоте прецессии ядерных спинов  $\gamma_n H$ . Таким образом, химическая реакция ведет себя как молекулярный квантовый генератор радиочастотного диапазона — химический мазер<sup>75,76</sup>.

Для мономолекулярной реакции с константой скорости  $k$  и коэффициентом ядерной поляризации продуктов  $P$  условие самовозбуждения мазера (достижение порога генерации) имеет вид

$$\frac{(1 - PkT_1)^{1/(1 - kT_1)}}{(1 - P)^{kT_1/(1 - kT_1)}} > 1 + \frac{\Delta f}{\gamma_n \eta q M_0},$$

где одни величины ( $P, k, M_0$ ) являются «химическими» параметрами, а другие ( $\Delta f, \eta, T_1, q$ ) — радиофизическими (здесь  $M_0$  — равновесная ядерная намагниченность излучающих молекул,  $\Delta f$  — полуширина линии ЯМР,  $\eta$  и  $q$  — коэффициент заполнения и добротность контура, в котором происходит химическая накачка,  $T_1$  — время спин-решеточной ядерной релаксации).

Свойство химических реакций генерировать высокочастотный переменный ток перебрасывает мосты между такими, на первый взгляд, разными науками, как химия и радиофизика. Экспериментально это свойство было обнаружено в 1978 г.<sup>77</sup> в фотохимической реакции порфирина с хиноном; эмиттером служили молекулы хинона, в которых создавалась огромная отрицательная поляризация протонов за счет химической реакции обратимого переноса электрона между партнерами реакции — молекулами порфирина и хинона. Пример записи генерации в этой реакции показан на рис. 8. После

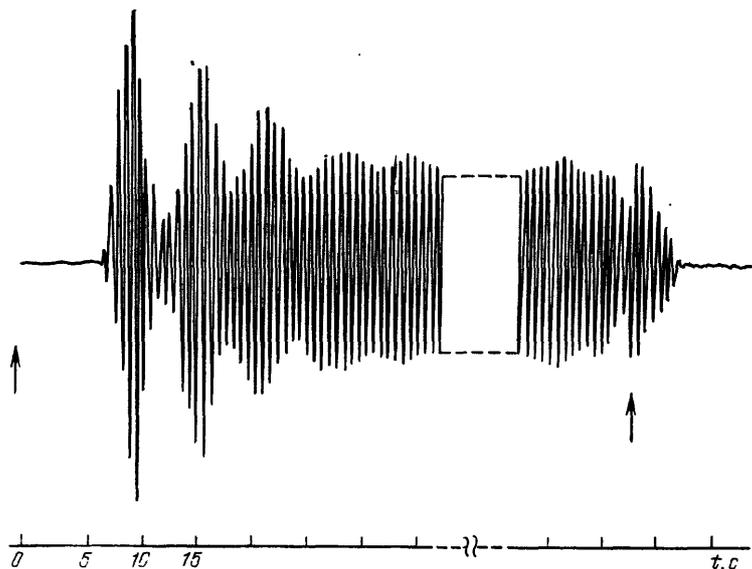


Рис. 8. Химически индуцированное высокочастотное излучение химического мазера на фотохимической реакции порфирина с хиноном<sup>76</sup>.

Стрелками показаны моменты включения (начало химической накачки) и выключения света. Частота генерации 60 МГц, сигнал записан после детектирования на низкой частоте

включения света (фотохимическая накачка) имеется «мертвое» время, в течение которого создается инверсная населенность зеемановских уровней и ядерная поляризация. При достижении порога генерации появляется сигнал химического генератора, который после некоторого переходного периода работает стационарно в течение длительного времени (более часа). После выключения света (снятие накачки) генерация исчезает. В этой системе удалось реализовать разные режимы генерации — непрерывный, аperiodический, а также режим химического «пульсара».

Другой пример радиочастотного мазера с химической накачкой — реакция термического распада пероксида бензоила  $C_6H_5CO_2CO_2C_6H_5$  при  $120^\circ$  в циклогексаноне. Эмиттером служил один из основных продуктов реакции — бензол, протоны которого имели отрицательную поляризацию, превосходящую порог генерации<sup>78</sup>.

Радиочастотная генерация — свойство химических реакций, на основе которого можно создавать новые методы исследования химических реакций и новые радиотехнические устройства типа магнитометров и химических мазеров, в которых рабочим веществом являются продукты химической реакции с инверсной ядерной намагниченностью. Макет такого магнитометра создан на реакции фотораспада циклододеканона в Институте химической кинетики и горения СО АН СССР. В определенном смысле можно говорить о появлении новой области — химической радиофизики, предметом исследования которой являются генерация и прием радиоизлучения на химическом, молекулярном уровне.

## 8. МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНАЯ МОДУЛЯЦИЯ СКОРОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ПАР ПАРАМАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ

### 8.1. Принцип метода для радикальных пар

Магнитные эффекты проявляются только при неравновесной заселенности спиновых состояний промежуточной пары парамагнитных частиц. В этих условиях можно ожидать, что резонансные переходы между неравновесными заселенными уровнями одной мультиплетности могут изменить скорости взаимодействия парамагнитных частиц, составляющих пару. Хотя эта идея была сформулирована еще в 1966 г.<sup>4</sup>, теоретические оценки условий, при которых СВЧ магнитное поле будет заметно влиять на процесс с участием пар, оказались не очень благоприятными: при времени жизни пары  $< 10^{-7}$  с необходимы микроволновые магнитные поля  $H_1 > 10$  Э, которые при непрерывном действии неизбежно вызовут нагрев образцов. Оказалось, что для регистрации пар по флуоресценции достаточно изменения скорости процесса под действием СВЧ всего на  $10^{-2} - 10^{-3}$  %, что достижимо при  $H_1 = 0,1 - 1$  Э.

Первый эксперимент, продемонстрировавший возможность магнитно-резонансного воздействия на короткоживущую пару парамагнитных частиц, был проведен на состояниях с переносом заряда, образующихся при взаимодействии синглетных экситонов с примесными молекулами перекиси рубрена в рубрене. Изучалась флуоресценция тонких (3–5 мкм) поликристаллических слоев рубрена (тетрафенилтетрацена) площадью  $0,3 \text{ см}^2$ , нанесенных вакуумной сублимацией на кварцевую подложку и помещенных в резонатор оптически детектируемого магнитного резонанса<sup>79</sup>. В этой работе было зарегистрировано вызванное резонансными переходами уменьшение интенсивности флуоресценции образца при комнатной температуре. Спектр состоял из слабо-разрешенных линий, он был интерпретирован как дублет, характерный для спектра магнитного резонанса ион-радикальных пар. В дальнейшем были сняты аналогичные спектры, изменяющиеся по мере увеличения степени фотоокисления рубрена<sup>80</sup>. На спектрах, приведенных на рис. 9, видно появление при фотоокислении двух центральных линий, связанных с переходами в дублет-дублетных парах ( $D^+ \dots A^-$ ) на фоне спектра пар триплетных экситонов, природу которого мы обсудим позже. Увеличение концентрации перекисных молекул А приводит к подавлению процесса образования пар триплетных экситонов и к переносу электрона с молекул рубрена D на перекисные молекулы А. Расщепление в спектре  $\delta H_0 = 250$  Э связано с взаимодействием ионов-радикалов в паре. На рис. 10 приведена схема переходов в изучаемой системе, поясняющая наблюдаемый эффект, здесь  $G$  — интенсивность возбуждения,  $L$  — регистрируемая интенсивность флуоресценции,  $k_{ST}(H_0)$  — константа скорости интеркомбинационного перехода, зависящая от напряженности внешнего магнитного поля. Рекомбинация пар ионов-радикалов  ${}^3(D^+ \dots A^-)$  приводит к образованию триплетных экситонов рубрена. Наблюдаемое резонансное тушение флуоресценции определяется переходами  $\hbar\omega$  при напряженностях внешнего магнитного поля  $H_{01}, H_{02}, H_{03}$ .

Следует отметить, что при регистрации магнитного резонанса по флуоресценции достигается исключительно высокая чувствительность. В первых экспериментах было зарегистрировано  $10^7$  пар частиц в образце с временем.



Рис. 9. Спектры магнитного резонанса, детектируемого по выходу реакции РИДМР, короткоживущих пар, образующихся при фотовозбуждении рубрена<sup>80</sup>.  
Спектры 1—4 сняты при детектировании флуоресценции твердых слоев рубрена по мере увеличения степени фотоокисления рубрена кислородом. На спектрах 2—4 видно появление в центре линий, обусловленных переходами в дублет-дублетных парах ( $D^+ \dots DO_2^-$ ), образующихся в реакции  ${}^1D_1 + DO_2 \rightarrow (D^+ \dots DO_2^-)$ , где  $D$  — молекула рубрена,  $DO_2$  — перекись рубрена. Спектр 1 обусловлен переходами в двухтриплетной паре ( ${}^3D \dots {}^3D$ ), образующейся при делении синглетно-возбужденной молекулы рубрена:  ${}^1D_1 \rightarrow {}^1D_0 \rightarrow ({}^3D_0 \dots {}^3D)$

жизни  $5 \cdot 10^{-9}$  с. В дальнейшем чувствительность была, значительно повышена. В настоящее время при записи спектра в течение 30 мин можно получить сигнал от 100 пар спинов в образце.

На этой основе разработан метод экспериментального изучения короткоживущих пар парамагнитных частиц в конденсированной фазе. В отличие

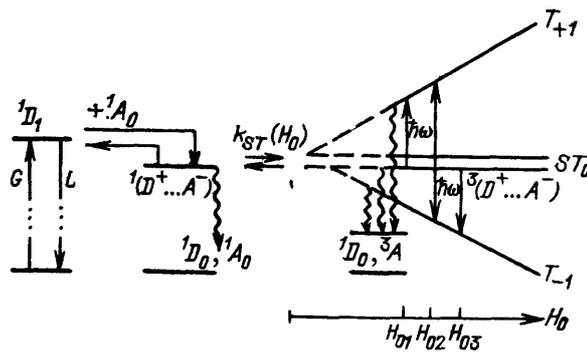


Рис. 10. Схема образования дублет-дублетных пар, поясняющая связь резонансных переходов  $\hbar\omega$  в триплетной паре ионов-радикалов  ${}^3(D^+ \dots A^-)$  с интенсивностью флуоресценции  $L$ <sup>80</sup>

от обычного метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР), в котором в результате переходов между магнитными уровнями молекулы изменяется вероятность оптических переходов в этой же молекуле, в новом методе переходы между зеемановскими уровнями парамагнитных частиц, изменяют реакционную способность этих частиц по отношению друг к другу. Такое изменение реакционной способности приводит к тому, что изменяется скорость образования продуктов реакции. Последние могут детектироваться любым, не обязательно оптическим методом. Эта особенность метода дала

основание назвать его методом магнитного резонанса, детектируемого по выходу реакции, — RYDMR (reaction yield detected magnetic resonance). Возможна регистрация изменений выхода продуктов реакций в парах не только по люминесценции, но и по электропроводности, специфическому оптическому поглощению или по другим свойствам, кинетически связанным с процессами в парах.

### 8.2. Величина магнитно-резонансного эффекта

Относительное изменение выхода  $y$  процесса в парах, связанное с резонансными переходами, определяется произведением вероятности  $P$  перехода под действием микроволнового поля  $H_1$  и времени жизни пары  $\tau$ :

$$\frac{\Delta y}{y} = \alpha P \tau.$$

Для радикала

$$P = \frac{1}{2} \left( \frac{g\beta}{\hbar} \right)^2 \frac{H_1^2(\tau)}{1 + (g\beta/\hbar)^2 (H_0 - H_0^{\text{рез}})^2}. \quad (10)$$

Коэффициент  $\alpha < 1$  дает относительное изменение выхода при полном изменении мультиплетности пары. В условиях резонанса  $H_0 = H_0^{\text{рез}}$  и

$$\frac{\Delta y}{y} = \alpha \omega_1^2 \tau^2,$$

где  $\omega_1 = g\beta H_1/\hbar$ . Можно оценить, что для пар с временем жизни  $\tau = 5 \times 10^{-9}$  с  $\Delta y/y$  порядка 1 % достигается при  $H_1 \approx 1$  Э (при  $\alpha = 1$ ). Минимально регистрируемое значение  $\Delta y/y$  зависит от измеряемого параметра. Так, если измеряется интенсивность люминесценции, то минимальное значение  $\Delta y/y$  задается числом фотонов  $N$ , попавших на детектор за время накопления сигнала:

$$\left( \frac{\Delta y}{y} \right)_{\text{min}} \sim N^{-1/2}.$$

### 8.3. Детектирование спектров РИДМР по электропроводности

Изменение фотопроводимости под действием постоянного магнитного поля отражает изменение полной концентрации синглетных и триплетных состояний с переносом заряда, поскольку носители образуются из этих состояний. Это следует из схемы, приведенной на рис. 5. Можно ожидать, что резонансные переходы между зеемановскими уровнями состояний  $T_{\pm 1}$  и смешанного состояния  $S - T_0$  (см. рис. 10) вызовут изменение фотопроводимости, если времена жизни этих состояний различаются. Такие изменения действительно наблюдались. В первых экспериментах использовались образцы двух типов — объемного (слой тетрацена между двумя напыленными электродами) и поверхностного. Освещение образцов, помещенных в резонатор спектрометра ЭПР в область СВЧ магнитного поля  $H_1 \perp H_0$ , производилось светом лампы накаливания с интенсивностью до  $10^{15}$  квант/см<sup>2</sup>. Величина фототока в образцах объемного типа при разности потенциалов на электродах 20 В и  $T = 300$  К составляла  $10^{-7}$  А, такой же фототок был в образцах поверхностного типа при разности потенциалов 150 В. Спектр РИДМР представлял собой одиночную линию с шириной на половине высоты, равной 17 Э. Полярность спектра отрицательная: фотопроводимость уменьшалась под действием СВЧ поля<sup>81</sup>.

В образцах объемного типа источником носителей заряда при комнатной температуре является взаимодействие синглетных экситонов с электродом, а также диссоциация состояний с переносом заряда. На концентрацию син-

глетных экситонов  ${}^1D_1$  оказывает влияние скорость реакции синглетных экситонов с примесными молекулами  ${}^1A_0$  (наиболее вероятными примесями являются молекулы перекиси тетрацена). Эта скорость, в свою очередь, зависит от заселенности синглетных состояний с переносом заряда. В магнитном поле  $H_0 = 3500$  Э синглетные состояния с переносом заряда смешаны с триплетными с  $m = 0$ . Триплетные состояния с  $m = \pm 1$  остаются незаселенными. Резонансные переходы в паре, показанные на рис. 10 вертикальными стрелками, вызывают обеднение смешанного  $S - T_0$  состояния и уменьшение концентрации синглетных экситонов  ${}^1D_1$ , регистрируемой по уменьшению фотопроводимости.

Для образцов поверхностного типа в генерации носителей преобладает процесс диссоциации состояний с переносом заряда, скорость которого не зависит от мультиплетности. Уменьшение полной концентрации пар ( $D^+ \dots A^-$ ) в результате осуществления переходов между зеемановскими уровнями триплетного состояния пары свидетельствует о том, что время жизни смешанного состояния  $S - T_0$  больше, чем время жизни состояний с  $m = \pm 1$ .

Метод РИДМР на фотопроводимости был применен также для изучения состояний с переносом заряда в кристаллах слабых комплексов с переносом заряда антрацен-тетрацианбензол ( $A - TCNB$ )<sup>82</sup>. Исследование проводилось на поликристаллических образцах. При поглощении света получались возбужденные пары ( $D^+ \dots A^-$ ), которые затем могли диссоциировать на свободные носители заряда. Зарегистрирован сигнал РИДМР отрицательного знака, откуда следует, что время жизни триплетного состояния пары меньше, чем смешанного с синглетным. На фотопроводимости кристаллов  $A - TCNB$  наблюдался положительный статический магнитный эффект на фотопроводимости. Сопоставление этих данных приводит к заключению, что механизм смешивания синглетных и триплетных состояний пар связан со сверхтонким взаимодействием.

Таким образом, регистрация магнитного резонанса по изменению фотопроводимости дает новую информацию о механизме превращения энергии электронного возбуждения и полезна в тех системах, где промежуточные состояния не проявляют себя в флуоресценции.

Интересным примером магнитно-резонансного воздействия на неравновесную пару частиц является увеличение темновой электропроводности слоев полиацетилена<sup>83</sup> при выполнении условий электронного парамагнитного резонанса. Этот результат является первой прямой демонстрацией образования неравновесных пар парамагнитных частиц, причиной поляризации которых является прохождение тока через образец. Спектр магнитного резонанса-имеющий вид линии положительной полярности шириной 10 Э, зарегистрированный по изменению тока через образец, не только подтверждает спиновую природу магнитного эффекта на электропроводности полиацетилена, но и указывает на участие пар дублетных частиц в прохождении тока. Согласно интерпретации авторов, этими частицами являются полярон и парамагнитный дефект в цепи сопряжения — солитон. Изменение времени жизни пар в результате резонансного перехода в триплетном состоянии пары приводит к изменению прыжковой подвижности носителей заряда.

#### 8.4. Импульсные методы

Определенные преимущества дает использование импульсных методов возбуждения реакции, осуществления резонансных переходов в парах и разрешенной во времени регистрации люминесценции или поглощения света продуктами реакции. Действительно, поскольку относительное изменение скорости реакции

$$\frac{\Delta y}{y} \sim \tau^2,$$

то дискриминация пар с малыми временами жизни введением искусственной задержки между моментом образования пар и моментом регистрации рекомбинационной люминесценции позволяет значительно увеличить величину эффекта. Кроме того, использование коротких (порядка 10 нс) импульсов возбуждения позволяет использовать высокие интенсивности возбуждения, не вызывая нагрева образца. При импульсной подаче СВЧ мощности можно использовать высокие значения  $H_1$ .

Импульсное возбуждение использовалось при изучении важной радиационно-химической реакции — разделения пар ионов-радикалов в неполярных жидких растворах, содержащих растворенные донорные и акцепторные молекулы. При ионизации раствора образуются ионы растворителя и электроны, но заряд иона быстро передается на донорную примесь, а электрон захватывается акцепторной примесью. Особенностью неполярной среды является начальная, геминальная рекомбинация ионов примеси. Процессы передачи заряда, захвата электрона и рекомбинации пар заряженных доноров и акцепторов происходят за времена  $10^{-9}$  —  $10^{-8}$  с, в течение которых спин-решеточная релаксация не успевает изменить спиновое состояние пары. В таких реакциях обнаружен магнитный эффект<sup>84</sup>, связанный с подавлением внешним магнитным полем смешивания S и  $T_{\pm 1}$  состояний пары, вызванного СТВ в ионах-радикалах.

В работе<sup>85</sup> зарегистрирован спектр магнитного резонанса ион-радикальных пар ( $C_{10}H_8^+ \dots C_{10}H_8^-$ ), создаваемых ионизирующим излучением в  $10^{-2}$  М растворе нафталина в сквалане. В качестве ионизирующего излучения использовались быстрые позитроны, испускаемые радиоактивным  $^{22}Na$ . Поскольку испускание позитрона сопровождается вылетом  $\gamma$ -кванта, то была возможность синхронизировать измерение рекомбинационной флуоресценции с импульсом ионизации. Вводя задержку, можно было измерять флуоресценцию достаточно долго живущих пар ионов-радикалов, с временем жизни более  $10^{-9}$  с. Наложение СВЧ поля на фиксированной частоте на образец, находящийся в резонаторе в магнитном поле спектрометра, вызывало уменьшение скорости счета фотонов при выполнении резонансных условий поглощения СВЧ мощности. При использовании в качестве добавки в сквалане молекул бифенила получены спектры магнитного резонанса ионов бифенила с разрешенной сверхтонкой структурой.

В работе<sup>86</sup> для ионизации в растворах пирена в декалине применялись периодические импульсы быстрых электронов длительностью 5—55 нс. Использовались импульсы СВЧ мощности длительностью 100 нс, причем имелась возможность изменять положение во времени импульса СВЧ по отношению к импульсу ионизации, а также вводить регулируемую задержку между СВЧ импульсом и началом регистрации рекомбинационной флуоресценции.

Более детальное исследование этим же методом<sup>87</sup>, проведенное на системе  $10^{-3}$  М дифенилоксазола в циклогексане, продемонстрировало возможность получения спектров РИДМР пар ионов-радикалов с временами жизни от 30 нс до 4 мкс по уменьшению выхода флуоресценции продуктов геминальной рекомбинации пар.

В приложении к проблемам фотосинтеза применение импульсного метода РИДМР также оказалось плодотворным. Этот метод удалось использовать для получения спектра магнитного резонанса пар ионов-радикалов при бактериальном фотосинтезе<sup>88</sup>. Получен сигнал РИДМР в виде одиночного пика с шириной 30 Гс для безхинонного образца и 135 Гс для восстановленного образца. Возбуждение образцов проводилось импульсами лазера. Сигнал РИДМР наблюдался по изменению оптического поглощения образца, связанного с образованием триплетных молекул бактериохлорофилла при рекомбинации пар ионов-радикалов. Положительный знак сигнала прямо указал, что предшественниками ион-радикальных пар являются синглетные возбуж-

денные состояния бактериохлорофилла. Сделаны оценки энергии взаимодействия в парах.

В работе<sup>89</sup> показано, что продолжительность процесса разделения зарядов в реакционном центре может изменяться под воздействием резонансных переходов в пределах 22—25 нс. Следовательно, осуществлен метод РИДМР, детектирование в котором происходит по изменению времени жизни пары. При небольшой мощности СВЧ в импульсе (<1 кВт) время жизни пары уменьшалось. Если же мощность СВЧ увеличивалась так, что  $H_1$  становилось больше сверхтонкого расщепления, то наблюдалось увеличение времени жизни в соответствии с ожидаемым движением спинов в сильных полях  $H_1$ .

### 8.5. Спектры РИДМР пар, содержащих триплетные частицы

Большие возможности имеются в приложении метода РИДМР к изучению пар триплетных частиц — в молекулярных твердых телах и в жидких растворах. В этом случае метод основан на измерении изменений в скорости аннигиляции пар триплетных возбужденных частиц, вызванных резонансными переходами между зеемановскими уровнями пары.

Аннигиляция описывается процессом (3). Схема уровней энергии пары одинаковых триплетных экситонов в магнитном поле приведена на рис. 11.

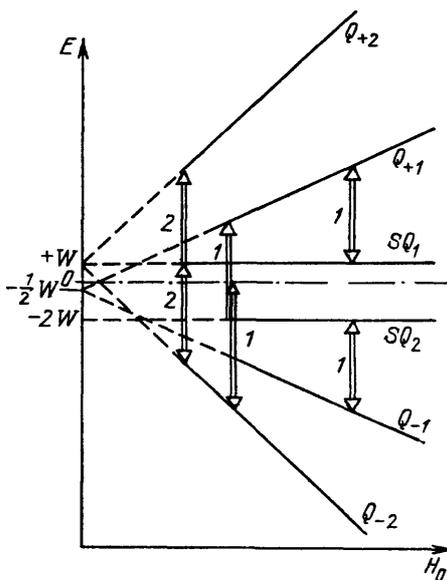


Рис. 11. Диаграмма уровней энергии пары эквивалентных триплетных частиц в сильном магнитном поле<sup>95</sup>.

Энергия определяется зеемановским взаимодействием и тонким расщеплением в триплетных частицах и зависит от их ориентации относительно направления внешнего постоянного магнитного поля  $H_0$ .  $SQ_1$  и  $SQ_2$  — уровни энергии смешанных синглет-квинтетных состояний,  $Q$  — уровни чисто квинтетных состояний. Уровни триплетных состояний пары не показаны. Переходы, обозначенные цифрой 1, соответствуют  $\Delta m = \pm 1$ , цифрой 2 —  $\Delta m = \pm 2$ . Эти переходы приводят к изменению выхода реакции в синглетный канал

Уровни энергии получены суммированием энергий соответствующих уровней двух триплетных экситонов в предположении, что взаимодействие между триплетами отсутствует. В сильном внешнем магнитном поле  $H_0 \gg D, E$  (где  $D$  и  $E$  — параметры тонкого расщепления в триплетных экситонах) для пары эквивалентных триплетных частиц два из девяти спиновых состояний пары содержат синглетную компоненту с амплитудами, равными 1/3 и 2/3. Это состояния  $SQ_1$  и  $SQ_2$  на рис. 11. В них синглетные компоненты находятся в смеси с компонентами квинтуплета. Другие состояния двухтриплетной пары ( $Q_{\pm 1}, Q_{\pm 2}$ ) являются чисто триплетными и квинтетными. Под действием резонансного СВЧ-поля возможны переходы с изменением проекции магнитного квантового числа  $m$  на  $\Delta m = \pm 1$  при сохранении полного спина. Следовательно, из всех переходов к изменению скорости реакции, идущей по синглетному каналу, ведут только те, которые затрагивают уровни, содержащие синглетную компоненту. Триплетные состояния пары эквивалентных

триплетных частиц не содержат примеси синглета, и переходы между ними не будут влиять на полную заселенность уровней, содержащих синглет. В случае образования пары неэквивалентных триплетов или конфигурационного взаимодействия между ними синглетная компонента будет примешана к состояниям всех мультиплетностей. Необходимо подчеркнуть, что заселенности квинтиплетных уровней  $Q_{+1}$  и  $Q_{-1}$ , в которых отсутствует синглетная компонента, значительно выше, чем заселенности смешанных уровней  $SQ_1$  и  $SQ_2$ . Это является следствием того, что скорости заселения каждого из уровней одинаковы ( $k_1 n_T / 9$ , где  $n_T$  — концентрация триплетов,  $k_1$  — константа скорости столкновения триплетов), а времена жизни состояний, содержащих синглетную компоненту, меньше, чем времена жизни чисто квинтиплетных

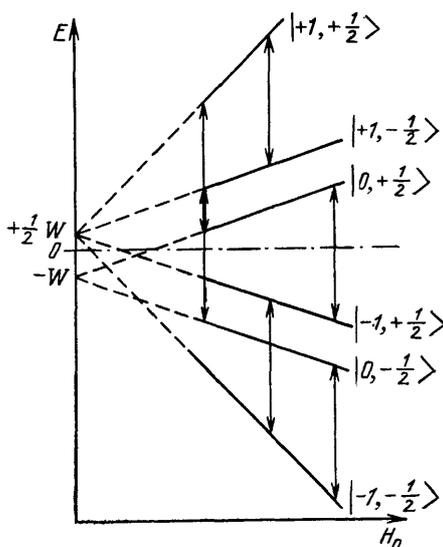


Рис. 12. Диаграмма уровней энергии пары «триплетная частица — радикал» в сильном магнитном поле <sup>96</sup>.

Указаны волновые функции каждого уровня и те резонансные переходы в триплетных (T) и радикалах (R), которые приводят к изменению скорости реакции тушения триплетных возбужденных состояний радикалами, т. е. к изменению выхода реакции  ${}^3D + {}^2R$  в дублетный канал

состояний. Поэтому СВЧ-поле вызывает преимущественно переходы с квинтиплетных уровней на синглетные, увеличивая их заселенность. Это соответствует тому, что спектр РИДМР двухтриплетной пары будет иметь положительный знак и соответствовать спектру ЭПР триплетных частиц.

Такие спектры наблюдались при изучении замедленной флуоресценции при комнатной температуре в поликристаллических порошках комплексов с переносом заряда антрацен-диметилпиромеллитимид <sup>90</sup>, в монокристаллах комплекса антрацен-тетрацианбензол <sup>91</sup>. Спектры пар триплетных экситонов получались также при изучении быстрой флуоресценции тетрацена <sup>90</sup> и рубрена <sup>92</sup> в условиях, когда возбужденные синглетные молекулы, дающие флуоресценцию, приводили к образованию пары триплетных экситонов в реакции, обратной аннигиляции триплетов.

Интересные особенности наблюдали в спектре РИДМР, если в образовании двухтриплетных пар принимали участие предварительно поляризованные триплетные экситоны. При поляризации спинов экситонов скорость заселения уровней пары (см. рис. 11) будет неодинаковой. При этом может наблюдаться обращение знака сигнала РИДМР, если из-за поляризации центральные (содержащие синглетность) уровни окажутся заселенными в большей степени, чем чисто квинтиплетные уровни. Такое обращение знака линий РИДМР при определенной ориентации кристалла антрацен-тетрацианбензола наблюдалось на опыте <sup>93,94</sup>, что означает, что в триплетных экситонах населенности состояний с  $m = \pm 1$  и 0 не равны.

При большом времени жизни пар триплетов имеется вероятность того, что при достаточной мощности СВЧ можно осуществить двукратные резонансные переходы. Таким переходам на рис. 11 соответствуют переходы с уровней

$Q_{\pm 2}$  (в более слабом поле  $H_0$ ) и  $Q_{-2}$  (в более сильном поле  $H_0$ ) на уровень  $SQ_1$ , содержащий синглетную компоненту. Двукратные переходы наблюдаются в спектре РИДМР как узкие линии аномальной полярности, интенсивность которых пропорциональна квадрату СВЧ-мощности<sup>95</sup>.

Важные фотохимические реакции связаны с взаимодействием триплетных экситонов с дублетными частицами — это, например, реакции тушения триплетного возбуждения свободными радикалами или передача энергии на захваченный электрон или дырку. Экспериментально спектр РИДМР пар ( $^3D...^2R$ ) был зарегистрирован в работе<sup>96</sup> по изменению интенсивности замедленной флуоресценции, вызванной аннигиляцией триплетных экситонов в поликристаллах антрацен-диметилпиромеллитимида в условиях, когда время жизни триплетных экситонов определялось их взаимодействием со свободными радикалами, образованными в веществе  $\gamma$ -облучением. Спектр РИДМР характеризуется тремя линиями положительной полярности: одной от радикалов и двумя — от триплетных экситонов. Схема переходов в паре ( $^3D...^2R$ ) приведена на рис. 12, где показаны резонансные переходы в триплетных и дублетных, проявляющиеся в изменении выхода реакции (6) в дублетный канал. Отметим, что при использовании реакции тушения триплетных экситонов радикалами и регистрации спектра РИДМР удается получить сигнал от такого количества радикалов, в которых они еще не дают сигнала на самых чувствительных спектрометрах ЭПР ( $< 10^{11}$  частиц).

8.6. Магнитно-резонансные эффекты в процессах, зависящих от спина, в других физических системах

#### 8.6.1. Атомы позитрония

Атом позитрония представляет собой короткоживущую пару электрон—позитрон, связанную кулоновским взаимодействием, превращения которой сильно зависят от относительной ориентации спинов составляющих ее частиц. Атом позитрония послужил первым аналогом модели пары парамагнитных частиц в молекулярных кристаллах<sup>3</sup>. Существуют синглетное и триплетное состояния атома позитрония, чаще называемые пара- и орто-состояниями. Они отстоят друг от друга на  $8,41 \cdot 10^{-4}$  эВ из-за обменного и диполь-дипольного взаимодействия и отличаются по временам жизни и по способам распада: пара-состояние живет  $1,25 \cdot 10^{-10}$  с и исчезает вследствие аннигиляции позитрона с электроном, образуя два фотона; орто-состояние живет  $1,4 \cdot 10^{-7}$  с и образует при аннигиляции три фотона.

Переход между орто- и пара-состояниями может быть наведен зеемановским взаимодействием. Внешнее магнитное поле смешивает пара-состояние с орто-состоянием ( $m = 0$ ) по  $\Delta g$ -механизму. Следует отметить, что у позитрона, в отличие от электрона, магнитный момент направлен противоположно спину, поэтому для позитрония  $\Delta g = 2g$ . По той же причине внешнее магнитное поле не влияет на энергию триплетных уровней с  $m = \pm 1$ , но изменяет энергию синглетного уровня и триплетного уровня с  $m = 0$ . Под действием внешнего магнитного поля триплетное состояние приобретает частично свойства синглетного, и время жизни позитрония до аннигиляции уменьшается.

В работе<sup>97</sup> изучались переходы между уровнями  $m = \pm 1$  и  $m = 0$  в орто-позитронии, наведенные СВЧ излучением в условиях электронного парамагнитного резонанса, которые приводили к изменению времени жизни атома позитрония и способа его распада.

#### 8.6.2. Ионные кристаллы

В щелочно-галогидных кристаллах<sup>98, 99</sup> изменение интенсивности флуоресценции F-центров вызывалось резонансным поглощением СВЧ мощности, индуцировавшим переходы между триплетными уровнями пар F-центров,

находящихся во внешнем постоянном магнитном поле. Здесь также имеют место спиновые эффекты, связанные с зависимостью выхода реакции от мультиплетности пары. F-центр— анионная вакансия, занятая электроном — является парамагнитной частицей со спином 1/2. Возможна «реакция» возбужденного светом F-центра (F\*) с другим, соседним, находящимся в основном (F<sub>0</sub>) состоянии и расположенным на 10—80 Å от него, заключающаяся в туннельном переносе электрона:  $^1(F^* + F_0) \rightarrow \alpha + F'$ . Поскольку продукты реакции  $\alpha$  и F' существуют только в синглетном состоянии, то перенос электрона происходит в синглетных парах F-центров. В F\*-центрах, входящих в триплетную пару ( $^3(F^* + F_0)$ ), происходит переход  $F^* \rightarrow F_0 + h\nu$ , наблюдаемый по флуоресценции. В исходном облученном кристалле имеется равновесное отношение количеств триплетных и синглетных пар F-центров. Необходимая для наблюдения действия внешних полей поляризация пар достигалась в самом процессе возбуждения F-центров светом, приводящим к преимущественной гибели синглетных пар в более быстром процессе.

Таким образом, и здесь изменение спинового состояния пары приводит к изменению соотношения между скоростью переноса электронов и скоростью конкурирующего с ним излучательного процесса. Времена релаксации спиновых состояний в щелочно-галогидных кристаллах при температурах 2—30 К, при которых наблюдались эти эффекты, велики и составляли 0,1—1 с.

В облученных при низкой температуре ионных кристаллах наблюдается послесвечение, вызванное туннельной рекомбинацией захваченных электронов и дырок, сохраняющееся длительное время после облучения. При этом имеют место спиновые эффекты, обусловленные тем, что только синглетные пары зарядов рекомбинируют. Поляризация спинов внешним магнитным полем при низкой температуре приводит к тому, что интенсивность свечения снижается. Этот эффект использовался при магнитно-резонансном воздействии на скорость туннельной рекомбинации, которое приводило к возрастанию интенсивности послесвечения кристаллов NaCl — Ag, KCl — Ag, облученных рентгеновскими лучами при 77 К<sup>100</sup>. Можно усилить послесвечение не только нагревом образца, но и воздействуя на него светом. Оптическое детектирование ЭПР по фотостимулированной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов и кристаллов флюорита наблюдалось в работе<sup>101</sup>.

### 8.6.3. Аморфные полупроводники

Спиновые эффекты в аморфных полупроводниках связаны в основном с зависимостью скорости рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда от ориентации их магнитных моментов. В первой работе, где наблюдалось изменение фотопроводимости кремния<sup>102</sup> в условиях ЭПР, эффект связывался со снижением СВЧ-полем равновесной поляризации спинов электронов и дырок, вызванной внешним магнитным полем. Поляризацией называют величину

$$P = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1},$$

где  $n_2$  и  $n_1$  — число спинов частиц одного вида, направленных по и против выбранного направления (например, вдоль внешнего магнитного поля). При равновесной поляризации во внешнем поле  $H_0$

$$P = \frac{1}{2} \frac{g\beta H_0}{kT},$$

что при комнатной температуре и  $H_0 = 3000$  Э дает  $P \approx 10^{-3}$ . Изменение скорости рекомбинации электронов и дырок  $w$  по синглетному каналу из-за возникновения равновесной поляризации в магнитном поле

$$\frac{\Delta w}{w} = P_e P_h = 10^{-6}.$$

Резонансные переходы в триплетных парах снижают степень поляризации, поэтому эффекты, связанные с действием СВЧ поля, ожидалось на уровне  $\lesssim 10^{-6}$ . Обнаружение резонансных изменений фотопроводимости, на 2–3 порядка больших <sup>105</sup>, послужило поводом предложить <sup>104</sup> такой же механизм неравновесной поляризации в **парах**, связанный с зависимостью скорости рекомбинации от спина, который обычно используется при интерпретации магнитных эффектов и магнитного резонанса, детектируемого по выходу реакции в молекулярных кристаллах и растворах. В аморфном кремнии **пáры** образуются заряженными донорными и акцепторными центрами, имеющими энергию вблизи уровня Ферми (так называемыми «мягкими» центрами). При их рекомбинации возникает люминесценция, по изменению которой удается регистрировать спектры магнитного резонанса. В настоящее время методы, основанные на изучении зависимости скорости процесса от спина, широко применяются при исследовании полупроводников <sup>105</sup>.

### 9. МАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ ГАЗОВ

В 1930 г. Зентфлебен обнаружил, что в постоянном магнитном поле теплопроводность кислорода изменяется на несколько промилей. Спустя два года аналогичный эффект был обнаружен в сдвиговой вязкости кислорода <sup>106</sup>. Таким же образом ведут себя транспортные свойства парамагнитного газа NO. Магнитный эффект достигает насыщения при достаточно высоких полях, величина насыщения является функцией  $H/p$ , где  $p$  — давление газа, и не превосходит 1 %.

Физика явления ясна из следующих простых соображений. В температурном градиенте распределение скоростей молекул деформируется таким образом, что более горячие молекулы предпочтительно двигаются в холодные области, а более холодные — в горячие. Во встречных потоках из-за несферичности молекул столкновения их стремятся выстроить вращательные моменты молекул вдоль направления потоков, что приводит к увеличению коэффициента диффузии. Каган и Максимов <sup>107</sup> показали, что именно эта анизотропия выстраивания лежит в основе эффекта Зентфлебена. Парамагнитные молекулы имеют магнитный момент, связанный с угловым моментом молекулы как целого, и внешнее магнитное поле индуцирует прецессию магнитного момента вокруг направления поля, частично разрушая анизотропию молекулярного выстраивания. Это приводит к изменению коэффициента диффузии и теплопроводности в магнитном поле.

Величина эффекта зависит от того, в какой степени анизотропия выстраивания разрушается за время свободного, бесстолкновительного полета молекулы. Другими словами, она зависит от соотношения частоты прецессии  $\omega_L$  и времени свободного полета  $\tau$ . Так как  $\omega_L$  пропорционально  $H$ , а  $\tau$  обратно пропорционально  $p$ , то произведение  $\omega_L \tau$ , которое характеризует степень разрушения анизотропии углового момента, зависит от  $H/p$ . Полное разрушение анизотропии достигается при  $\omega_L \tau \gg 1$ , и при соответствующих значениях  $H/p$  магнитный эффект достигает насыщения.

Аналогичный эффект был обнаружен и для диамагнитных полиатомных молекул <sup>108</sup>. В них вращение создает магнитный момент

$$\mu_{\text{rot}} = g_{\text{rot}} \mu_N J,$$

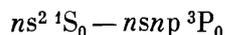
где  $\mu_N$  — ядерный магнетон,  $g_{\text{rot}}$  — вращательный фактор Ланде. Так, например, в  $N_2$  при комнатной температуре  $J \approx 8$  и  $\mu_{\text{rot}} \approx 3\mu_N$  — величина в  $10^3$  раз меньше, чем магнитный момент парамагнитных молекул. Это приводит к тому, что величина магнитного эффекта будет гораздо меньше, чем для парамагнитных газов (например, для  $N_2$  она составляет  $\sim 10^{-5}$ ), а насыщение эффекта как функция  $H/p$  будет достигаться в гораздо более сильных полях

из-за того, что при низких  $\omega_L$  условие насыщения  $\omega_L \tau \gg 1$  будет выполняться лишь в очень высоких полях.

Необычный магнитный эффект в молекулярной физике газов был предсказан Зельдовичем и Максимовым<sup>109</sup> — влияние ядерного спина на коэффициент диффузии газов. Идея этого эффекта в том, что в молекулах с немагнитными ядрами вращательный момент сохраняется за время свободного полета, коэффициент диффузии определяется путем усреднения длины полета по сечению столкновения. В молекулах с магнитными ядрами из-за взаимодействия ядерного спина с вращательным моментом (спин-вращательное взаимодействие) последний не сохраняется за время свободного полета, и молекула «кувыркается». Поэтому сначала усредняется сечение столкновения по всем ориентациям, а потом с этим усредненным сечением определяется длина свободного полета. Результаты этих ситуаций различны и, следовательно, коэффициенты диффузии для тождественных молекул, отличающихся только ядерным спином (но не массой!), будут отличаться.

В принципе этот эффект пригоден для разделения молекул с изомерными ядрами. Для этого необходимо, чтобы выполнялось условие  $\tau^{-1} \ll \Delta E$ , где  $\tau$  — время между столкновениями,  $\Delta E$  — расщепление между сверхтонкими (спин-вращательными) уровнями. Оно справедливо при малых давлениях, когда полный момент  $F = K + 1$  является хорошим квантовым числом и молекула прецессирует вокруг  $F$  между столкновениями. Именно при этом условии магнитные ядра влияют на транспортные свойства молекул. При больших давлениях частота столкновений больше расщеплений между уровнями, связь между спином ядра и вращательным моментом не проявляет себя и ядерный спин не влияет на диффузию. Другие условия наблюдения эффекта (высокие вращательные квантовые состояния, в которых усиливается спин-вращательная связь, несимметричность молекулы и др.) обсуждаются в работе<sup>109</sup>.

К числу спиновых эффектов принадлежит предсказанное Зельдовичем и Собельманом<sup>110</sup> оптическое возбуждение изотопов, селективное по ядерному спину. Известно, что радиационный переход



запрещен в атомах щелочно-земельных элементов, цинка, кадмия, ртути и других атомах с ядерным спином, равным нулю. Для изотопов с ненулевым спином этот запрет частично снимается за счет фермиевского взаимодействия, смешивающего состояния  $^1P_1$  и  $^3P_0$ . Примесь  $\chi$  состояния  $^1P_1$  к  $^3P_0$  составляет

$$\chi = \langle ^3P_0 | V | ^1P_1 \rangle \Delta E^{-1} = a \frac{[I(I+1)]^{1/2}}{2\sqrt{3}|\Delta E|},$$

где  $V$  — смешивающий гамильтониан сверхтонкого взаимодействия,  $a$  — константа СТВ,  $\Delta E$  — щель между состояниями  $^3P_0$  и  $^1P_1$ . На примере атомов  $^{199}\text{Hg}$  и  $^{201}\text{Hg}$  сделаны количественные оценки эффекта и сформулированы критерии его экспериментального наблюдения и использования для разделения магнитных и немагнитных изотопов<sup>110</sup>. В отличие от магнитного изотопного эффекта, рассмотренного ранее (см. п. 6), в этом эффекте сверхтонкое взаимодействие снимает спин-орбитальный запрет (одновременно и по спину, и по орбитальному моменту).

К магнитным эффектам в молекулярной физике газов следует отнести также тушение люминесценции магнитным полем; впервые этот эффект наблюдался в парах иода еще в 1913 г. Время жизни фосфоресцентного состояния В ( $^3\Pi_{0u}^+$ ) молекулы иода сокращалось почти вдвое при наложении магнитного поля с напряженностью 15 кЭ, квадратичная зависимость

$$\tau(H) \sim (a + bH^2)^{-1}$$

от поля сохранялась до 50 кЭ. Максимальный эффект наблюдался при возбуждении фосфоресценции в полосе 545 нм, при возбуждении в других полосах эффект поля резко снижался. Происхождение эффекта состоит в том, что магнитное поле смешивает уровень связанного состояния  $B (^3\Pi_{0u}^+)$  с вырожденным по энергии уровнем из диссоциативного континуума состояний  $O_u^-$ . Другими словами, магнитное поле индуцирует преддиссоциацию фосфоресцентного состояния  $I_2$ , сокращая время его жизни и снижая интенсивность люминесценции<sup>111</sup>. Ответственны за преддиссоциацию три части гамильтониана возбужденной молекулы. Естественная (без участия магнитного поля), преддиссоциация индуцируется вращательным гамильтонианом

$$\mathcal{H}_R = -2BJ(L + S),$$

«магнитная» преддиссоциация обусловлена зеемановским гамильтонианом

$$\mathcal{H}_z = \mu H(L + 2S),$$

третий вклад в преддиссоциацию вносит интерференция первых двух. В зависимости от величины вкладов тушение люминесценции может быть линейным или квадратичным по полю.

Ясно, что величина эффекта должна падать с ростом давления паров люминесцирующих молекул или посторонних газов, так как ударная диссоциация сокращает время преддиссоциативного состояния и снижает эффективность «магнитной» преддиссоциации. Это предсказание подтверждено экспериментально, при этом было показано, что и спонтанная, и ударная преддиссоциации зависят от магнитного поля<sup>112</sup>.

Аналогичные эффекты были обнаружены и в люминесценции других молекул —  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $C_2O_2H_2$ ,  $CH_2O$ . Как и в случае паров иода, происхождение их связано с индуцированием магнитным полем безызлучательных переходов в возбужденных состояниях молекул<sup>113</sup>. Следствием этих физических эффектов являются химические эффекты. Так, магнитное поле, расширяя канал диссоциации возбужденных молекул иода, увеличивает концентрацию атомов иода. Последние являются катализаторами химического процесса цис-транс-изомеризации цис-бутена, поэтому при наложении магнитного поля 85 кЭ наблюдается возрастание выхода транс-бутена из цис-бутена на 30 % при фотосенсибилизации этой реакции парами иода. Этот магнитный эффект наблюдается при фотолизе в полосе 5460 Å, т. е. в той же полосе, в которой наблюдается максимальный магнитный эффект в преддиссоциации молекул иода<sup>114</sup>. Магнитное поле, напротив, замедляло фотолиз  $CS_2$ <sup>115</sup> и это замедление коррелировало с магнитно-индуцированным тушением люминесценции  $CS_2$ . Причина этой корреляции в том, что химически активным является исходное возбужденное состояние  $^1A_2$  этой молекулы, а магнитное поле тушит это состояние и снижает его населенность, подавляя химическую реакцию.

## 10. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая реакция — это физический процесс перегруппировки атомов и перестройки электронных оболочек реагирующих частиц, в результате которого образуются новые частицы — продукты реакции. Цель химии как науки о превращениях веществ — создать эффективные способы управления этим процессом для получения разнообразных веществ и материалов наиболее экономичными и интенсивными путями (которые называют сейчас прогрессивными технологиями). Традиционный способ управления химическими реакциями — накачка энергии в реагирующие частицы либо на внешние степени свободы (простое нагревание), либо на внутренние (фотолиз, радиолиз, плазма, инфракрасная лазерохимия и др.).

Новые принципы управления молекулярными процессами и химическими реакциями основаны на селективности этих процессов к угловому момен-

ту молекул (в молекулярных процессах) и угловому моменту — спину электронов и ядер реагирующих частиц (в химических реакциях).

Изменение углового момента индуцируется магнитными взаимодействиями, энергия которых в обычных условиях пренебрежимо мала, т. е. новые принципы управления химическими реакциями имеют не энергетическую, а спиновую природу.

По этой причине скорости спин-селективных процессов зависят от магнитных взаимодействий, которые изменяют спин реагирующих частиц и снимают (частично или полностью) спиновые запреты. К ним относятся процессы с участием парамагнитных частиц (свободных радикалов, карбенов, триплетных молекул, парамагнитных ионов) — триплет-триплетная аннигиляция, тушение триплетов парамагнитными частицами, рекомбинация радикалов, аннигиляция электронов и дырок и т. д. Скорости этих процессов зависят от внешнего магнитного поля — постоянного или высокочастотного, а также от внутреннего магнитного поля, создаваемого магнитными ядрами. По этой причине магнитные эффекты обнаруживаются в люминесценции растворов и кристаллов, в фотопроводимости молекулярных твердых тел и полупроводников, в процессах фотосинтеза и тушения люминесценции парамагнетиками, в радикальных химических реакциях, в процессах с участием молекулярного кислорода.

Методы, основанные на влиянии внешних магнитных полей, позволяют изучать промежуточные стадии процессов, на которых образуется реакционно-способная пара парамагнитных частиц. Резонансный метод дает об этих частицах такую же информацию, которая могла бы быть получена методом ЭПР, если бы концентрация частиц была достаточно высокой (больше на 6—8 порядков). Кроме того, спектры РИДМР несут информацию о характере взаимодействия в парах и о механизме движения активных частиц, об их временах жизни и релаксации, о кинетической связи измеряемого параметра с выходом процесса в парах. В экспериментах изучались, в основном оптическими методами, электронно-возбужденные продукты реакций. Но уже измерения резонансных эффектов в фотопроводимости и темновой проводимости показывают возможность использования для регистрации резонанса более отдаленных следствий изменения скорости реакции в парах. В принципе, можно ожидать проявления магнитных и магнитно-резонансных эффектов на всех параметрах сложной физико-химической или биологической системы, кинетически связанных с элементарными процессами в парах парамагнитных частиц. Такой подход может быть применен для выявления спин-чувствительных стадий и определения характеристик промежуточных частиц в сложных системах. Проблемы здесь связаны только с выбором наиболее чувствительных и удобно измеримых параметров и с продолжительностью проведения экспериментов.

Открытие магнитных эффектов и спиновой селективности химических реакций вскрыло фундаментальную роль магнитных взаимодействий в химии и составило ее новую, активно развивающуюся область. Ее главными итогами является создание новых, «магнитных» принципов управления химическими реакциями, открытие нового принципа разделения изотопов, разработка новых методов магнитного резонанса и новых, «магнитных» методов диагностики механизмов молекулярных, химических и биохимических процессов.

Институт химической физики  
АН СССР

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынова О. И., Гусев Б. Т., Леонтьев Е. А. // УФН. 1969. Т. 98. С. 195.
2. Франкевич Е. Д., Балабанов Е. И. // Письма ЖЭТФ. 1965. Т. 1. С. 33.
3. Франкевич Е. Л. // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. С. 1226.

4. Johnson R. C., Merrifield R. E., Avakian P., Flippen R. B.// *Phys. Rev. Lett.* 1967. V. 19. P. 285.
5. Merrifield R. E.//*J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 4318.
6. *Chemically Induced Magnetic Polarization*/Eds A. R. Lepley, G. K. Closs.— New York: Wiley, 1973.
7. Бучаченко А. Л. *Химическая поляризация электронов и ядер.*— М.: Наука, 1974.
8. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Лешина Т. В., Камха М. А., Шейн С. М., Молин Ю. Н.//*Письма ЖЭТФ.* 1972. Т. 16. С. 599.
9. Бучаченко А. Л., Галимов Е. М., Ершов В. В., Никифоров Г. А., Першин А. Д.//*ДАН СССР.* 1976. Т. 228. С. 379.
10. Sagdeev R., Leshina T., Kamkha M., Molin Yu.//*Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 48. P. 89.
11. Франкевич Е. Л., Приступа А. И.//*Письма ЖЭТФ.* 1976. Т. 24. С. 397.
12. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях.*— Новосибирск: Наука, 1978.
13. Anisimov O. A., Bizuev V. L., Lukzen N. N., Grigoryants V. M., Molin Yu. N.//*Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 101. P. 131.
14. Klein J., Voltz R.//*Phys. Rev. Lett.* 1976. V. 36. P. 1214.
15. Chabr M., Wild U.//*Chem. Phys.* 1981. V. 57. P. 425.
16. Caponisa S., Wild U.//*Helv. Phys. Acta.* 1985. V. 58. P. 347.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Квантовая механика.*— М.: Наука, 1974.— С. 752.
18. Pedersen J. B., Freed J. H.//*J. Chem. Phys.* 1973. V. 58. P. 2746.
19. Pedersen J. B., Freed J. H.//*Ibidem.* V. 59. P. 2869.
20. Пуртов П. А., Салихов К. М.//*Теорет. и эксперим. химия.* 1980. Т. 16. С. 737.
21. Werner R. J., Schulten Z., Schulten K.//*J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. P. 646.
22. Haberhorn R., Michel-Beyerle M. E.//*Biophys. J.* 1979. V. 26. P. 489.
23. Groff R. P., Merrifield R. E., Suna A., Avakian P.//*Phys. Rev. Lett.* 1972. V. 29. P. 429.
24. Bube W., Michel-Beyerle M. E., Haberhorn R., Steffens E.//*Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 50. P. 389.
25. Kaulach I. S., Silinsh E. A.//*Phys. Stat. Sol. Ser. B.* 1976. V. 75. P. 247.
26. Каулач И. С.//*Изв. АН ЛатССР. Сер. физ. и техн. наук.* 1979. № 1. С. 42.
27. Frankevich E. L., Tribel M. M., Sokolik I. A.//*Phys. Stat. Sol. Ser. b.* 1976. V. 77. P. 265.
28. Frankevich E. L., Sokolik I. A., Tribel M. M., Kotov B. V.//*Ibidem. Ser. A.* 1977. V. 40. P. 655.
29. Klein G., Carvalho M. J.//*Chem. Phys. Lett.* 1977. V. 51. P. 409.
30. Okamoto K., Oda N., Itaga A., Kusabayashi S.//*Chem. Phys. Lett.* 1975. V. 35. P. 483.
31. Kadyrov D. I., Rumyantsev B. M., Sokolik I. A., Frankevich E. L.//*Polymer Photochem.* 1982. V. 2. P. 243.
32. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Букин Ю. И., Семенова Л. В., Юдина Г. И.//*Высокомолекул. соед. Ser. A.* 1980. Т. 22. С. 2545.
33. Кадыров Д. И., Кольцова Л. С., Соколик И. А., Франкевич Е. Л., Чаусер М. Г.//*Хим. выс. энергий.* 1983. Т. 17. С. 68.
34. Honig A.//*Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. P. 186.
35. Maxwell R., Honig A.//*Ibidem.* P. 188.
36. Movaghgar B., Schweitzer L.//*J. Phys. Ser. C.* 1978. V. 11. P. 125.
37. Франкевич Е. Л., Соколик И. А., Кадыров Д. И., Кобрянский В. М.//*Письма ЖЭТФ.* 1982. Т. 36. С. 401.
38. Франкевич Е. Л., Кадыров Д. И., Соколик И. А., Кобрянский В. М.//*Хим. физика* 1983. Т. 2. С. 1642.
39. Кубарев С. И., Франкевич Е. Л.//*Ibidem.* 1984. Т. 3. С. 964.
40. Власенко Л. В., Храпцов В. А.//*Письма ЖЭТФ.* 1985. Т. 42. С. 32.
41. Кведер В. В., Осипьян Ю. А., Шалыгин А. И.//*ЖЭТФ.* 1982. Т. 83. С. 699.
42. Johnson R. C., Merrifield R. E.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1970. V. 1. P. 896.
43. Merrifield R. E.//*Acc. Chem. Res.* 1968. V. 1. P. 129.
44. Suna A.//*Phys. Rev. Ser. B.* 1970. V. 1. P. 1716.
45. Pore M., Gescintov N. E., Fogel F.//*Mol. Crist. and Liq. Crist.* 1969. V. 6. P. 83.
46. Румянцев Б. М., Лесин В. И., Франкевич Е. Л.//*Опт. и спектр.* 1975. Т. 38. С. 89.
47. Klein G., Voltz R., Schott M.//*Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 19. P. 391.

47. Chabr M., Fünfschilling J., Zschokke-Gränacher I.//Ibidem. 1974. V. 25. P. 387.
48. Ern V., Merrifield R. E.//Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 609.
49. Frankevich E. L., Sokolik I. A.//Sol. State Commun. 1970. V. 8. P. 251.
50. Geacintov N. E., Pore N., Fox S.//J. Phys. and Chem. Sol. 1970. V. 31. P. 1375.
51. Франкевич Е. Л., Соколик И. А.//Хим. выс. энергий. 1972. Т. 6. С. 433.
52. Кубарев С. И., Пшеничников Е. А., Шустов А. Е.//ДАН СССР. 1972. Т. 204. С. 376.
53. Frankevich E. L., Tribel M. M., Sokolik I. A., Kolesnikova L. I., Stolovitskii Yu. M.//Phys. Stat. Sol. Ser. B. 1981. V. 107. P. 423.
54. Федотова Е. Я., Столовицкий Ю. М., Франкевич Е. Л.//ДАН СССР. 1980. Т. 254. С. 423.
55. Клейтон Р. Фотосинтез. Физические механизмы и химические модели.— М.: Мир. 1984.
56. Blankenship R. E., Schaafsma T. J., Parson W. W.//Biochim. and Biophys. Acta. 1977. V. 461. P. 297.
57. Hoff A. J., Rademaker H., Van Grondelle R., Duysens L. N. M.//Ibidem. V. 460. P. 547.
58. Thurnauer M. C., Katz J. J., Norris J. R.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA 1975. V. 72. P. 3270.
59. Haberkorn R., Michel-Beyerle M. E.//FEBS Lett. 1977. V. 75. P. 5.
60. Werner H. J., Schulten K., Weller A.//Biochim. and Biophys. Acta 1978. V. 502. P. 255.
61. Возняк В. М., Елфимов Е. И., Проскуряков И. И.//ДАН СССР. 1978. Т. 242. С. 1200.
62. Rademaker H., Hoff A. J., Duysens L. N. M.//Biochim. and Biophys. Acta. 1979. V. 546. P. 248.
63. Ogrodnik A., Krueger H. V., Otthuber H., Haberkorn R., Michel-Beyerle M. E.//Biophys. J. 1982. V. 39. P. 83.
64. Schenk C. C., Blankenship R. E., Parson W. W.//Biochim. and Biophys. Acta. 1982. V. 39. P. 44.
65. Rademaker H., Hoff A. J., van Grondelle R., Duysens L. N. M.//Ibidem. 1980. V. 592. P. 240.
66. Колесникова Л. И., Трибель М. М., Франкевич Е. Л.//Биофизика, 1982. Т. 27. С. 565.
67. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н.//Усп. химии. 1977. Т. 46. С. 569.
68. Бучаченко А. Л.//Физическая химия: Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина.— М.: Химия, 1980.— С. 7.
69. Dixon R.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 47. P. 108.
70. Tanimoto Y. et al.//Ibidem. 1976. V. 41. P. 267.
71. Turgo N. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7218.
72. Turgo N.//Ibidem. 1980. V. 102. P. 7391.
73. Бучаченко А., Ясина Л., Федоров А., Галимов Е.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 103. P. 405.
74. Гришин Ю. А., Душкин А. В., Сагдеев Р. З.//Хим. выс. энергий. 1978. Т. 12. С. 278.
75. Бучаченко А. Л., Бердинский В. Л.//Усп. химии, 1983. Т. 52. С. 3.
76. Бучаченко А. Л., Бердинский В. Л.//Вестн. АН СССР. 1981. № 1. С. 91.
77. Журавлев А. Г., Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л.//Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 150.
78. Бердинский В. Л., Бучаченко А. Л.//ЖФХ. 1981. Т. 55. С. 1827.
79. Франкевич Е. Л., Приступа А. И.//Письма ЖЭТФ. 1976. Т. 24. С. 397.
80. Frankevich E. L.//Ninth Molecular Cristal Symposium.—Mittelberg, Sept. 28—Oct. 3, 1980.— P. 93.
81. Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Трибель М. М., Соколик И. А.//ДАН СССР. 1977. Т. 236. С. 1173.
82. Frankevich E. L., Tribel M. M., Sokolik I. A., Pristupa A. I.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1978. V. 87. P. 373.
83. Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Кобрянский В. М.//Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40. С. 13.
84. Sargent F. P., Brockliehurst B., Dixon R. S., Gardy E. M., Lorata V. J., Songh A.//Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 815.
85. Анисимов О. А., Григорьянц В. И., Молчанов В. К., Молин Ю. Н.//ДАН СССР. 1979. Т. 248. С. 380.

86. Trifunac A. D., Smith J. P.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. P. 94.
87. Smith J. P., Trifunac A. D.//J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 1645.
88. Bowman M. K., Budil D. E., Closs G. L., Kostka A. G.//Wraight C. A., Norris J. R.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1981. V. 78. P. 3305.
89. Vasielewski M., Bock C. H., Bowman M. K., Norris J. B.//Nature. 1983. V. 303. P. 520.
90. Frankevich E. L., Pristupa A. I., Lesin V. I.//Chem. Phys. Lett. 1977. V. 47. P. 304.
91. Lesin V. I., Sakun V. P., Pristupa A. I., Frankevich E. L.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1977. V. 84. P. 513.
92. Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Лесин В. И.//ДАН СССР. 1977. Т. 84. С. 1140.
93. Frankevich E. L., Pristupa A. I., Lesin V. I.//Chem. Phys. Lett. 1978. V. 54. P. 99.
94. Приступа А. И., Лесин В. И., Франкевич Е. Л.//Опт. и спектр. 1978. Т. 45. С. 295.
95. Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Лесин В. И.//Письма ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 725.
96. Франкевич Е. Л., Лесин В. И., Приступа А. И.//ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 415.
97. Halpern O.//Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 904.
98. Jaccard C., Ruedin Y., Aegerter N., Schnegg P. A.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. 1972. V. 50. P. 187.
99. Schnegg P. A., Jaccard C., Aegerter M.//Ibidem. 1974. V. 63. P. 587.
100. Романов Н. Г., Veshchunov Yu. P., Vetrov V. A., Баранов P. S.//Ibidem. 1981. V. 107. P. 119.
101. Романов Н. Г., Ветров В. А., Баранов П. Г.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 2360.
102. Lerine D. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1972. V. 6. P. 436.
103. Solomon I., Biegelsen D. K., Knights J. C.//Sol. State Comm. 1977. V. 22. P. 505.
104. Kaplan D. C., Solomon J., Mott N. R.//J. de Phys. Lett. 1978. Т. 39. P. L-51.
105. Cavenett B. C.//Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 475.
106. Veinaker J., McCourt F.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1970. V. 21. P. 47.
107. Каган Ю. М., Максимов Л. А.//ЖЭТФ. 1961. Т. 41. С. 842.
108. Veinaker J., Scoles G., Кнаар Н., Jonkman R.//Phys. Lett. 1962. V. 2. P. 5.
109. Зельдович Я. Б., Максимов Л. А.//ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 76.
110. Зельдович Я. Б., Соболевман И. И.//Письма ЖЭТФ. 1974. Т. 21. С. 368.
111. Van Vleck J.//Phys. Rev. 1932. V. 40. P. 544.
112. Kütimer H., Selzle H., Schlag E.//Israel J. Chem. 1977. V. 16. P. 264.
113. Sorokin N., Lavrik N., Skubnevskaya G., Bazhin N., Molin Yu.//Nouv. J. de Chim. 1980. Т. 4. P. 395.
114. Falconer W., Wasserman E.//J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1843.
115. Макаров В. И., Бажин Н. М.//Хим. физика. 1985. № 8. С. 1141.