

535.333

СПЕКТРОСКОПИЯ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ
С МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.Ф. Шека

(Университет дружбы народов им. П. Лумумбы)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение.....	263
2. Молекулярный аморфик как объект исследования	264
2.1. Немного об определении. 2.2. Получение молекулярных аморфиков.	
3. Структура и спектроскопия	266
3.1. Дифракционно-спектральные исследования стекол. 3.2. Электронномикроскопическое изучение пленок ароматических соединений. 3.3. Спектроскопия как метод изучения структуры аморфиков.	
4. Релаксация структуры аморфиков.....	272
4.1. α - и β -релаксации. 4.2. Многомодовый полиморфизм. 4.3. Дифракционно-спектральный анализ полиморфных фаз. 4.4. Структурная релаксация в холодноосажденных пленках.	
5. Спектроскопия колебательных состояний молекулярного аморфика.....	278
5.1. Спектр колебаний. 5.2. Плотность колебательных состояний. Спектроскопия ННРН. 5.3. Спектры комбинационного рассеяния света. 5.4. Туннельные состояния.	
6. Спектроскопия электронных состояний	285
6.1. Общая характеристика электронных состояний. 6.2. Спектры поглощения холодноосажденных пленок аценов. 6.3. Вибронные спектры. 6.4. Флуоресценция холодноосажденных пленок. 6.5. Триплетные состояния и передача возбуждения.	
7. Селективная лазерная спектроскопия аморфиков	290
7.1. Неэкспоненциальная кинетика в стеклах. 7.2. Релаксационные процессы и методы СЛС. 7.3. Модель примесного центра в аморфике. 7.4. Спектральное исследование релаксаций.	
8. Заключение	295
Примечания к тексту	296
Список литературы	296

1. Введение. Многие низкомолекулярные органические соединения— нормальные и циклические углеводороды, одно- и многоатомные спирты, простые и сложные эфиры, включающие амины, ароматические соединения, акролеины, сукцинаты, малеаты и др.—при переохлаждении образуют аморфные вещества. По данным, полученным к настоящему времени, число таких соединений составляет $\approx 4\%$ от общего числа известных. Уже на сегодняшний день это число составляет несколько сотен, что намного превышает количество аморфизующихся неорганических соединений.

Органические аморфные вещества, которые по аналогии с такими понятиями как нематик, смектик, холестерик и др. удобно называть *молекулярными аморфиками*, как органические стекла были объектами интенсивных исследований еще в начале этого века. Эти исследования касались, главным образом, термодинамических свойств (см. обзор [1]). Уже тогда поднимался вопрос о природе стеклования, о связи температуры стеклования и других термодинамических характеристик со свойствами

ми молекул стеклующихся веществ. Затем последовал период относительного падения интереса к этим твердым телам, который возродился в конце шестидесятих годов.

Взрыв интереса к физике аморфных веществ, обусловленный новыми открывшимися горизонтами материаловедения, вызвал интенсивный рост исследования их фундаментальных свойств. И хотя главное внимание было уделено неорганическим веществам, можно сказать, что изучение молекулярных аморфиков позволяет в ряде случаев детальнее и глубже исследовать фундаментальные свойства этого нового типа твердых тел.

Это обстоятельство обусловлено следующими причинами. В то время как при аморфизации неорганических соединений возникает основной вопрос—вопрос о структуре ближнего порядка, в молекулярных аморфиках основным структурным элементом остается не разрушающаяся при аморфизации молекула.

Молекулярные аморфики легки в приготовлении, они могут быть получены в большом объеме, не требуют зачастую высокого вакуума и других жестких условий, что существенно облегчает проведение не только одиночных, например, термодинамических исследований, но и осуществление широкой программы.

В силу специфичности молекулярных объектов основным методом их исследования является спектроскопия. Эта хорошо развитая область может быть с успехом применена к исследованию молекулярных аморфиков с использованием всего того огромного багажа, который накоплен спектроскопией молекулы и молекулярных кристаллов.

Задачей настоящего обзора является демонстрация возможностей спектроскопии в решении основных проблем физики аморфного состояния. Обзор построен следующим образом. В разделе 2 приводится подробное описание молекулярного аморфика как объекта исследования, дается его определение, способы получения, основные термодинамические характеристики. В разделе 3 рассматривается основа физики аморфного состояния—структура молекулярного аморфика и формируется спектральный подход к ее установлению. Релаксация структуры и возможность ее исследования спектральными методами рассмотрены в разделе 4. Спектроскопия колебательных и электронных состояний молекулярных аморфиков обсуждается в разделах 5 и 6, соответственно. В разделе 7 рассматривается селективная лазерная спектроскопия аморфиков и в заключении обсуждается иерархия универсальных свойств молекулярного аморфика и показано, что спектроскопия является основным методом исследования большинства из них.

2. Молекулярный аморфик как объект исследования.

2.1. Немного об определении. Аморфное вещество, или аморфик, есть твердое тело, являющееся альтернативой кристаллу, отличающееся от последнего отсутствием трансляционной периодичности и обладающее сдвиговой вязкостью не ниже $10^{14,6}$ пуаза [2, 3]. Огромное число веществ вошло в физику аморфного состояния под именем стекол. Обычно под этим термином понимаются аморфики, получаемые быстрым охлаждением расплавов. Однако и на заре исследований стекол, главным образом, органических, и в настоящее время под термином стекло предлагается подразумевать аморфики, характеризующиеся глянсопереходом ⁽¹⁾ и описывающиеся такой характеристикой, как температура глянсоперехода или стеклования [3]. Мы будем ниже придерживаться именно такого определения стекла.

Отсутствие трансляционной периодичности в аморфике не сопровождается, однако, случайным расположением атомов: фиксированные дли-

ны и направления валентных связей, валентные углы, размеры атомных и ионных радиусов определяют ближайший порядок. В неорганических аморфиках говорят об ассоциатах и кластерах [5], интерметаллических «молекулах» или молекулярных образованиях [6], полиэдрах (например, тетраэдры кварца, икосаэдры бора [7] и т. д.) и регулярных графах [8]. Однако вопрос об истинной структуре ближнего порядка в этих веществах является в значительной степени дискуссионным. В органических аморфиках *основной структурной единицей ближнего порядка* является молекула.

Упаковка соседствующих молекул образует *средний порядок*. Именно упаковка ответственна за тот тип беспорядка, который реализуется в твердом теле. На рис. 1 показаны четыре типа беспорядка, приводящих

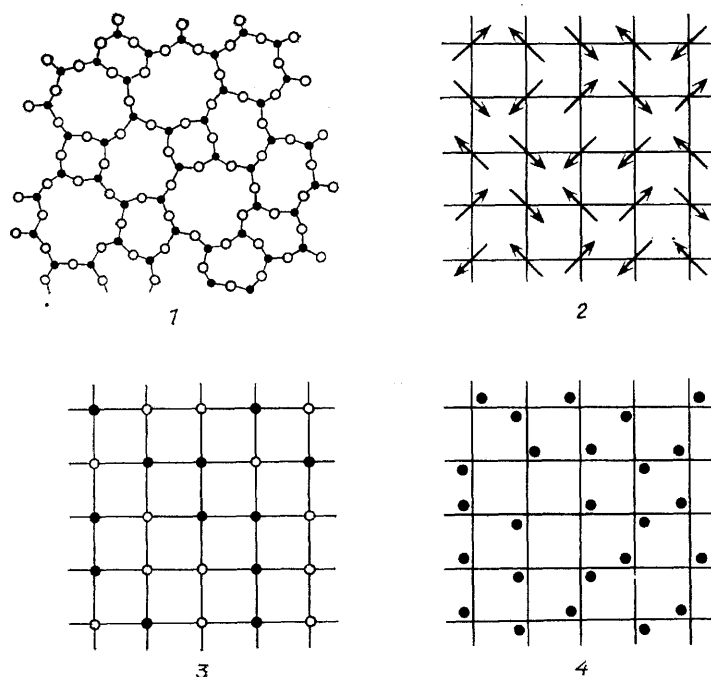


Рис. 1. Типы беспорядка: 1—топологический беспорядок (отсутствие дальнего порядка), 2—спиновый беспорядок в регулярной решетке, 3—беспорядок замещения в регулярной решетке (смешанные кристаллы), 4—колебательный беспорядок вокруг положений равновесия в регулярной решетке [3]

в результате к отсутствию трансляционной симметрии. Аморфное вещество является твердым телом с топологическим беспорядком.

2.2. ПОЛУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АМОРФИКОВ. Известны около десятка различных методов получения аморфиков. Среди них главными являются тепловое напыление (осаждение пленок на холодную подложку), распыление, разложение в тлеющем разряде, химическое высаживание в газе, замораживание расплава и др. Применительно к органическим веществам аморфики получают двумя основными способами: замораживанием расплава и осаждением молекулярного пара на охлаждаемую подложку. В первом случае образуются стекла, во втором—тонкие пленки.

2.2.1. Молекулярные стекла. Для образования органического стекла необходимы скорости охлаждения расплавов порядка от одного до нескольких градусов в секунду. Это легко достигается погружением стек-

лянного или металлического контейнера с расплавом в жидкий азот. Получаемые таким образом образцы имеют вид прозрачных леденцов, размеры которых ограничены только контейнером. Характерная фазовая диаграмма—зависимость теплоемкости C_v от температуры представлена на рис. 2, а. На рисунке показано, как определяется температура стеклования T_g . Измерения T_g проводятся в опытах по термодифференциальному анализу (ТДА), типичная кривая для которого приведена на рис. 2, б.

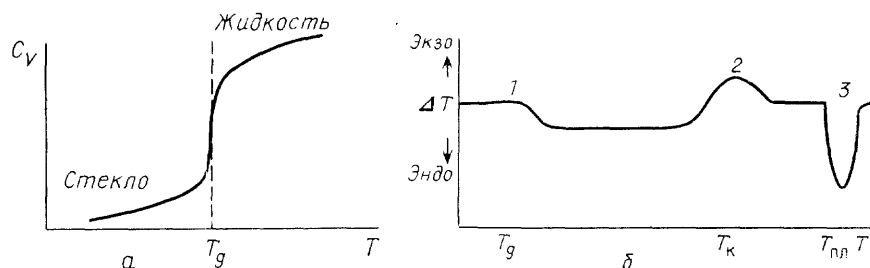


Рис. 2. Проявление стеклования (глассоперехода) при термодинамических измерениях. а — Схематическая иллюстрация изменения теплоемкости при постоянном объеме, C_v при охлаждении в области глассоперехода. б—Схематическая кривая ДТА, показывающая глассопереход (1), кристаллизацию (2) и плавление (3) [3]

Термодинамическим исследованиям органических стекол посвящена обширная литература (см. обобщающие работы [1, 9—13] и ссылки в них). Было установлено, что основные характеристики определяются структурой молекулы. Анализ экспериментальных данных позволил С. В. Немилову предложить эмпирические формулы для расчета температуры стеклования и других величин (например, замороженной конфигурационной энтропии) в виде

$$T_g = \sum_i n_i \Delta T_{gi} = n_{CH_x} \Delta T_{CH_x} + n_{OH} \Delta T_{OH} + \dots, \quad (2.1)$$

где n_i —число характеристических фрагментов в молекуле (например, группы CH , CH_2 , CH_3 , OH и т. д.), а ΔT_{gi} —парциальный вклад в температуру стеклования [1].

2.2.2. Тонкие пленки. Конденсированные углеводороды, такие как нафталин, атрацен и т.д., не аморфизуются при охлаждении расплава⁽²⁾ [14]. Аморфики этого типа могут быть получены осаждением нагретого пара молекул на охлаждаемую подложку [14—18]. Предполагается, что при этом достигается скорость охлаждения 10^9 K/c [3].

Обычный способ получения пленок заключается в осаждении в вакууме с остаточным давлением 10^{-6} торр пленки толщиной 0,1—0,3 мкм на холодную подложку (температура 20 K и выше) со скоростью 0,5—100 Å/c (обычно пользуются скоростями 50—100 Å/c). Другой, более ограниченный способ состоит в димеризации или олигомеризации мономерного кристалла (производные кумарина, циклопентанола и др.) под облучением, что сопровождается аморфизацией вещества (см. работу [18] и ссылки в ней).

3. Структура и спектроскопия. Знание структурного расположения атомов в твердотельном веществе является необходимой предпосылкой детального понимания его физических и химических свойств; это столь же справедливо по отношению к аморфным телам, как и к кристаллическим. Поэтому основная доля экспериментальных исследований аморфного состояния неорганических веществ связана с изучением их структуры (см. монографию [3]). Постановка многих программ исследований

определялась малоатомностью ближнего порядка, что послужило основанием для введения функций плотности, обычной и приведенной функций радиального распределения для описания структурных свойств аморфика. Исходная многоатомность ближнего порядка органических стекол уже с самого начала делает аналогичную структурную задачу затруднительной, обладающей всеми теми сложностями, которые присущи структурным исследованиям многоатомных молекулярных кристаллов и белков. Именно поэтому структурные исследования аморфиков малочисленны [20—24]. Проведенные исследования не завершались детальной расшифровкой структуры на атомном уровне.

Помимо количественной проблемы установления детальной структуры, сегодня оказываются актуальными и такие качественные структурные проблемы, как идентификация аморфной структуры и ее эволюция (влияние на структуру термической предыстории образца, последующего отжига при различных температурах и в течение различных интервалов времени, скорости напыления и толщины пленок и т. д.). И если установление детальной структуры является, по-прежнему, прерогативой структурного анализа, то проблемы идентификации структуры и ее эволюции можно перевести в ряд спектральных, что было показано проведенными в последнее время дифракционно-спектральными исследованиями ряда стекол.

Исторически сложилось так, что и исследования молекулярных стекол, бывших предметом термодинамических исследований уже несколько десятков лет, и молекулярных пленок, начавшиеся лишь в конце 60-х — начале 70-х годов, вышли в последнее время на возможно достижимый уровень структурных исследований. При этом этим двум типам аморфиков соответствовали две различные, но взаимно дополняющие программы исследования. Для стекол эта программа состояла в движении от термодинамики к структурным исследованиям и от них к колебательной спектроскопии. Для аморфных пленок — от электронных свойств (локализация состояний носителей заряда и экситонов [14, 25]) к структуре.

3.1. ДИФРАКЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ. В течение последнего десятилетия среди работ по органическим стеклам выделилась группа по изучению быстро замороженных жидких кристаллов (ЖК). Большой прогресс, достигнутый в этой группе, существенным образом связан с проведением дифракционно-спектральных исследований [26, 27]. Суть этого метода заключается в одновременном нейтронно-дифракционном и спектральном исследованиях стекла при использовании комбинационного рассеяния света (КРС). К настоящему времени эти исследования проведены на двух модельных системах нематических ЖК: МББА и ЭББА (*n*-4-метокси (МББА) или этокси (ЭББА) бензилиден-4-бутиланилины). Структура молекулы МББА показана на вставке рис. 13.

На рис. 3 приведены угловые распределения интенсивности дифракции на быстро замороженных ЖК МББА и ЭББА совместно с дифракцией на стабильных кристаллических модификациях этих соединений, получаемых при медленном охлаждении ЖК фаз (со скоростью охлаждения 0,7 К/с и меньше). При быстром замораживании ЖК затвердевают в фазах C_0 (МББА) и C_1 (ЭББА); при медленном охлаждении получают стабильные кристаллические модификации C_5 и C_6 в первом случае и C_4 — во втором.

Как видно из рисунка, распределение интенсивностей дифракции на ЖК и C_0 фазах МББА в значительной степени подобны, что позволяет сделать качественное заключение об отнесении C_0 фазы к типичному аморфному состоянию. Но в случае ЭББА такая картина уже не наблюдается. Поведение C_1 фазы существенно отличается по виду как от соб-

ственного ЖК, так и от C_0 фазы МББА. На основании этого авторы работы [29] позволили себе утверждение о том, что при быстром охлаждении ЖК ЭББА его не удалось перевести в аморфное состояние.

Возникает в связи с этим вопрос, насколько суждения, основанные на анализе внешнего вида кривых распределения интенсивности дифракции, окончательны и не существует ли более убедительный способ идентификации аморфного состояния?

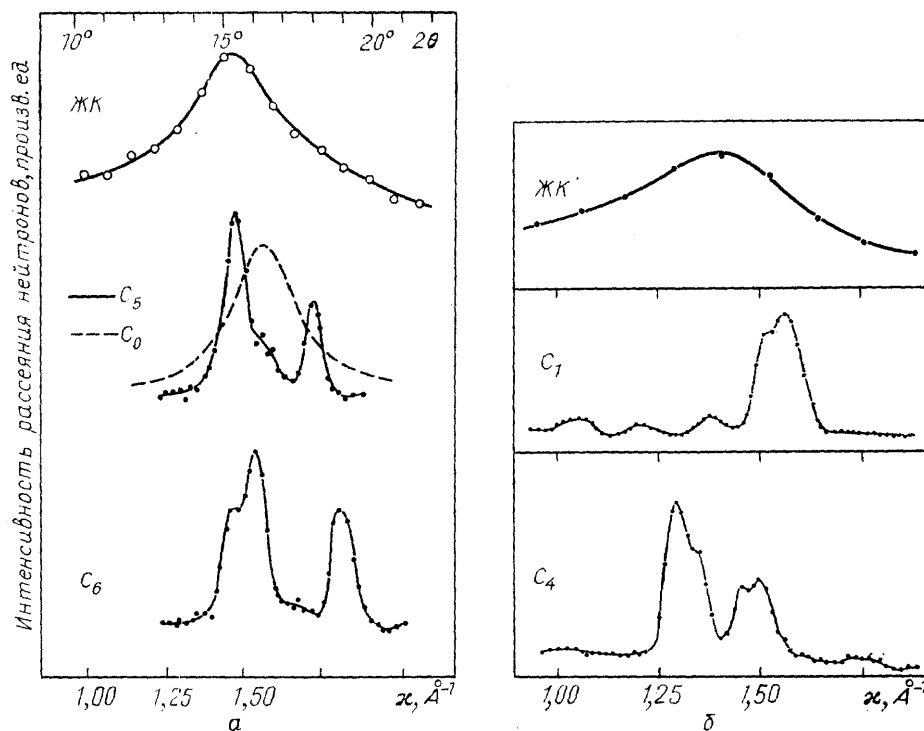


Рис. 3. Распределение интенсивности в картинах дифракции нейтронов от твердых фаз МББА [28] (а) и ЭББА [29] (б). Дифракция на твердых фазах исследована при $T=80$ К, на ЖК при $T=296$ К для МББА и 320 К для ЭББА. C_5 , C_6 и C_4 являются стабильными кристаллическими модификациями твердых МББА и ЭББ соответственно. $\kappa = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ (λ — длина волны нейтронов, θ — угол дифракции)

На этот вопрос можно ответить положительно, основываясь на результатах дифракционно-спектральных исследований. В результате таких исследований твердых фаз МББА была установлена большая чувствительность низкочастотного спектра КРС к фазовому состоянию твердого тела, приводящая к существенной перестройке спектра при сравнительно небольшом, если судить по дифрактограмме, изменении фазового состояния. Эта чувствительность является следствием отбора колебаний в спектре по квазиимпульсу. Поскольку аморфное состояние характеризуется отсутствием трансляционной симметрии, то квазиимпульс перестает быть квантовым числом, описывающим колебательные возбуждения. При взаимодействии со светом перестает выполняться правило отбора для однофононных переходов $\mathbf{q} = \mathbf{Q} \approx 0$, и однофононный спектр КРС аморфника формируется полной плотностью фононных состояний в отличие от спектра $\mathbf{q} = 0$, мод кристалла. Плотность колебательных состояний молекулярных твердых тел в низкочастотной области (от нуля до 150—200 см^{-1}) является непрерывной функцией частоты [30]. Вследствие этого вместо характерного узкополосного спектра КРС молекулярного кристалла спектр аморфника в этой области должен иметь вид непрерывного распределения интенсивности в зависимости от частоты.

На рис. 4 приведены спектры КРС C_0 и C_4 фаз МББА и ЭББА соответственно. Видно, что спектры КРС этих двух фаз широкополосны, мало структурны и в отличие от дифракции в значительной степени идентичны. Оба спектра разительным образом отличаются от спектра, показанного на вклейке и характерного для кристаллов обоих соединений. В C_1 фазе ЭББА колебательные состояния некогерентны и не описываются квазиимпульсом, что говорит об отсутствии трансляционной симметрии. На

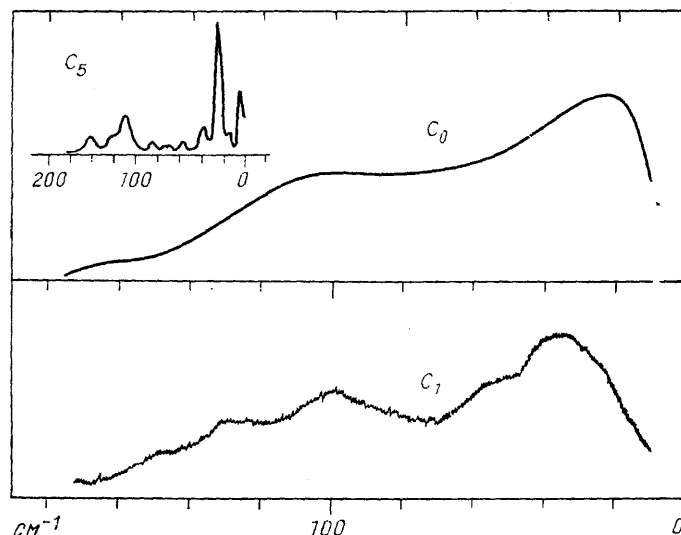


Рис. 4. Низкочастотные спектры КРС быстро замороженных фаз C_0 МББА и C_1 ЭББА, $T=80$ К [29]. На вставке представлен спектр КРС стабильной кристаллической фазы C_5 МББА, $T=80$ К [28]

этом основании по спектральному признаку следует считать обе фазы аморфными. Вопрос о том, почему нематик МББА при замораживании образует «аморфный нематик», или «нематический аморфик», а нематик ЭББА при аморфизации более структурируется (возможно, образуется «аморфный смектик», или «смектический аморфик»), связан, по-видимому, с различными величинами конфигурационной энтропии этих веществ в области глассоперехода (см. обзоры [1, 9]). С этим же обстоятельством следует связать хорошо известное увеличение вязкости в области температуры глассоперехода и самой этой температуры в ЭББА по сравнению с МББА.

Большая ширина пика дифракционной картины C_0 фазы говорит о небольших размерах области трансляционного упорядочения. Положение максимума отвечает преимущественному среднему расстоянию между атомами. Таким образом, средний порядок структуры аморфной фазы МББА отвечает такой упаковке молекул, при которой среднее межатомное расстояние равно $4,28 \text{ \AA}$, и такое упорядочение сохраняется на расстоянии 40 \AA . В C_1 фазе ЭББА средний порядок устроен аналогичным образом: преимущественное межатомное расстояние равно $4,5 \text{ \AA}$, но размер области дальнего упорядочения увеличивается до 100 \AA .

Главные характеристичные расстояния являются, по-видимому, минимальными для этого сорта молекул, обеспечивающими их плотную упаковку, управляемую короткодействующими атом-атомными потенциалами межмолекулярного взаимодействия [31].

3.2. Электронномикроскопическое изучение пленок ароматических соединений. Электронномикроскопические исследования пленок пентацена и тетрацена [19, 23] являются пока единст-

венными структурными исследованиями пленочных аморфиков. Полученные при этом результаты тем более значительны, что они соответствуют исследованиям *in situ*.

На рис. 5 представлены электронные дифрактограммы свежих пленок пентацена (толщина ~ 2000 Å), напыленных на подложки, имеющие разные температуры.

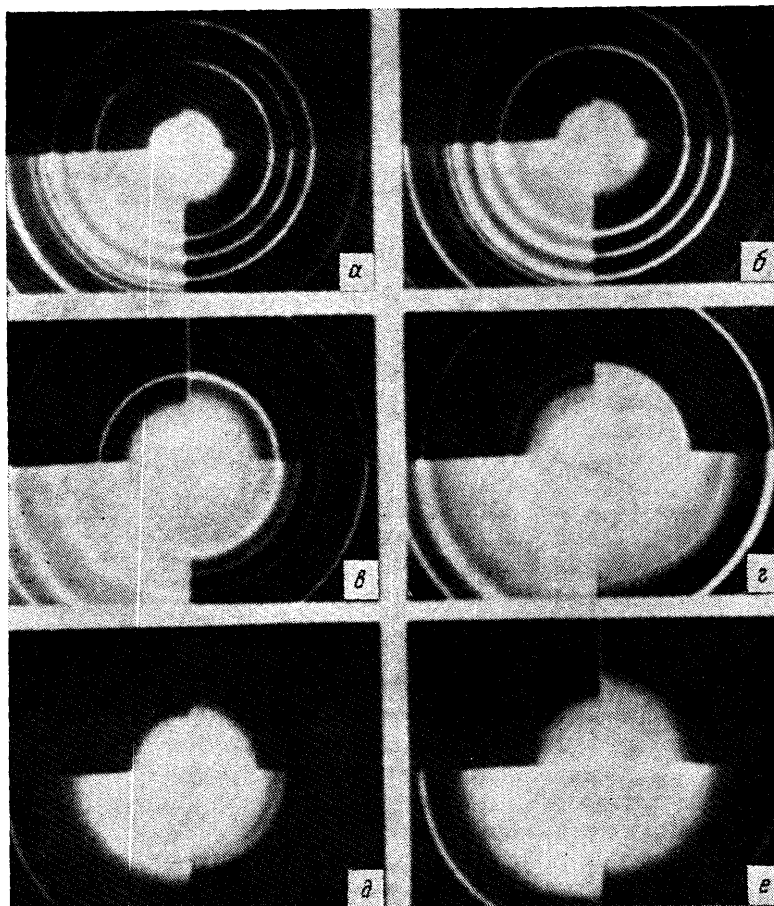


Рис. 5. Электронные дифрактограммы *in situ* пленок пентацена (толщина 2000 Å), осажденных на подложки при температурах 300 (а), 250 (б), 200 (в), 150 (г), 80 (д) и 28 (е) К. Каждая дифрактограмма разделена на 4 сегмента, отвечающих различным временам экспонирования при фоторепродуцировании [19]. Вакуум в камере образца 10^{-6} торр

На рис. 6 показана зависимость дифракционной интенсивности от параметра $\kappa = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$ (λ —длина волны электронов, а θ —угол дифракции), аналогичному параметру κ на рис. 3.

На рисунке очень хорошо прослеживается постепенная кристаллизация пленки по мере повышения температуры подложки. Обращает на себя внимание характерная двугорбость кривых распределения интенсивности при низких температурах подложки, положения максимумов которых в серии представленных кривых отвечают расстояниям $3,1$ и $4,6$ Å. Положения этих двух максимумов практически не зависят от температуры подложки и при структурировании картины дифракции при высоких температурах приближаются к положениям главных отражений $1\bar{1}0$ и $2\bar{1}\bar{1}$ в кристалле, обусловленных наличием двух трансляци-

онно неэквивалентных молекул в его элементарной ячейке. На этом основании делается вывод о том, что в аморфных телах аценов сохраняется присущая кристаллической модификации попарная упаковка ближайших молекул [19], обусловленная короткодействующим характером атом-атомного потенциала взаимодействия между молекулами [31]. Таким образом, как и в молекулярных стеклах, средний порядок в холодноосажденных пленках определяется короткодействующим потенциалом межмолекулярного взаимодействия, приводящим к попарной упаковке молекул.

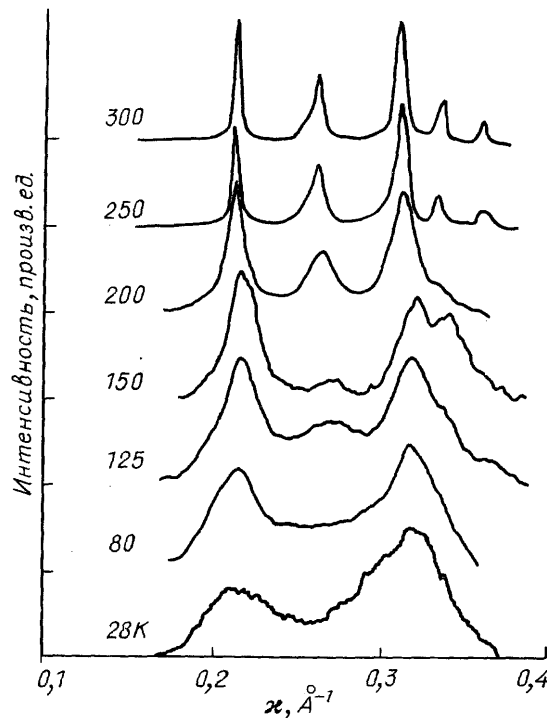


Рис. 6. Дифракционные интенсивности пленок пентацена *in situ*. Указаны температуры подложек [19]

В соответствии с полушириной дифракционных пиков длина когерентности такой упаковки составляет 4—5 постоянных решетки в *a*, *b*-плоскости. На основании этих наблюдений сделано заключение о том, что структура аморфных пленок представляет собой следующую картину: пространственное распределение ансамбля молекул в *среднем* близко к тому, что имеет место в полностью релаксированной кристаллической фазе, однако координаты индивидуальных молекул подвержены статистическим флуктуациям.

Однако именно несомненно установленный присущий кристаллу характер упаковки в среднем порядке аморфной пленки может ставить под сомнение «аморфность» пленки как таковую. И здесь, по-видимому, решающим аргументом в пользу идентификации состояния низкотемпературной аморфной пленки послужили бы спектральные исследования спектров КРС, которые для аценов в кристаллическом состоянии хорошо известны.

3.3. СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ АМОРИКОВ. Несомненно, что традиционные методы структурного анализа: дифракция электронов, нейтронов и рентгеновских лучей—

всегда будут сохранять лидирующее положение при определении количественных структурных характеристик аморфизма: преимущественных межатомных расстояний, длин когерентности среднего порядка, функции радиального распределения и т. д. Однако такие качественные характеристики аморфного состояния, как его идентификация и фиксация его эволюции (см. раздел 4) могут более однозначно и гораздо проще экспериментально анализироваться спектроскопически с помощью низкочастотных спектров КРС.

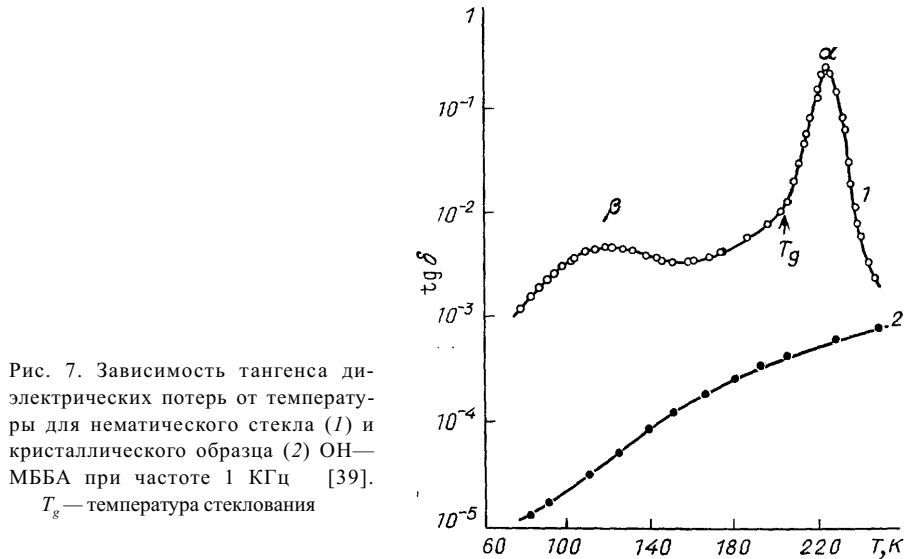
Следует также отметить возможности люминесценции при решении этих вопросов. Если нижайшие электронные состояния кристаллических форм интересующих нас веществ характеризуются широкими экситонными зонами (например, группа конденсированных аценов), то в спектре их низкотемпературной люминесценции выделяется фононное крыло чисто электронного перехода [32, 33], имеющее свойственную лишь ему узкополосную структуру, вследствие придонной температурной селекции экситонных состояний по квазиимпульсу. Если эти же состояния остаются нижайшими возбужденными состояниями в аморфике, то структура этого крыла будет изменяться подобно тому, что имеет место в низкочастотных спектрах КРС (см. рис. 4), так как квазиимпульс экситона перестает быть хорошим квантовым числом из-за потери пространственной периодичности. Осложняющим обстоятельством для использования характеристичности экситон-фононного крыла при идентификации аморфизма является, однако, образование большого числа структурных дефектов при аморфизации, уровни которых располагаются ниже собственных электронных возбуждений.

4. Релаксация структуры аморфиков.

4.1. α - и β -релаксации. Образование стекла сопровождается неограниченным нарастанием времени релаксации, что определяется аномальным замедлением процессов установления равновесия в области стеклования жидкости [4]. Это явление удалось обнаружить с помощью изучения количественных характеристик рэлеевского рассеяния в стеклообразном кварце [34] и упругого некогерентного рассеяния нейтронов в аморфном полибутадиене [35]. Однако и после образования твердой фазы продолжают процессы макро- и микрорелаксации, поскольку твердотельное аморфное состояние является неравновесным по отношению к состоянию переохлажденной жидкости при этой же температуре. Примером макроскопической релаксации может быть изменение размеров образца (хорошо известное сокращение длины металлических аморфных лент и пр.). Процессы микроскопической релаксации приводят к изменению ряда фундаментальных свойств аморфизма как твердого тела. Они связаны с таким универсальным свойством аморфизма, как *собственная (или внутренняя) подвижность* [3]. В случае молекулярных стекол эти процессы подробно исследованы Джохари с сотр. (см. работы [36—42] и ссылки в них) методом диэлектрических потерь. Было установлено, что независимо от типа молекул, образующих стекло (полимеры и низкомолекулярные образования, ионные соли и кремний или кварц), независимо от того, является ли стекло изотропным или анизотропным [40], основная характеристика—тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ ($\delta = \epsilon_1/\epsilon_2$, где ϵ_2 и ϵ_1 —мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости) зависит от температуры универсальным образом. Типичный вид этой зависимости приведен на рис. 7. Из рисунка видно, что во всей области температур диэлектрические потери в стекле на один-два порядка выше потерь в кристалле и что они обладают характерной двугорбой структурой. Этим двум горбам соответствуют два типа релаксации, называемые α - и β -релакса-

циями, отвечающими высокотемпературной и низкотемпературной областям, соответственно.

Существование релаксации обусловлено молекулярным движением, а наличие двух типов релаксации свидетельствует о существовании двух типов областей с различным характером динамического упорядочения



молекул. Размеры этих областей, как следует из приведенного выше анализа ширин пиков нейтронограмм для аморфных МББА и ЭББА, а также из других данных, [43] могут быть от 10 до 100 Å. Таким образом, структура стекла на уровне групп из небольшого числа молекул является неоднородной.

Согласно Джохари с сотр. двум типам областей упорядочения соответствуют области: I с относительно рыхлой структурой, в которой могут осуществляться заторможенные вращения молекулы (области, называемые «островки подвижности»); в этих областях движение тормозится потенциальными барьерами много ниже барьера, связанного с глянсопереходом, и области II с плотной упаковкой. При этих предположениях стекло можно представить как совокупность полиэдров, как основной структурной единицы (область II), связанных промежуточными областями с рыхлой упаковкой. В этой модели β релаксация обусловлена заторможенным вращением молекул в областях с рыхлой структурой, описываемого как поворотом на малые углы в течение короткого времени. Процессу α релаксации (главной релаксации) отвечают повороты на большие углы молекул в полиэдрах в течение длительного времени.

Другие представления о неоднородности структуры стекла развиваются С. В. Немиловым [44]. Областям I и II в этой концепции отвечают области с упорядочением по типу метастабильной жидкости и по типу кристалла. Однако упорядочение второго типа не есть образование кристаллических агрегатов, имеющих все термодинамические признаки равновесной кристаллической фазы. В частности, области упорядочения не имеют фазовых границ. Эти обе концепции о связи двух типов релаксации с двумя типами упорядочения находят широкий отклик в современных подходах не только к аморфным [45], но и к пластическим кристаллам [46]. Более того, Грестом и Коуэном [47] было высказано предположение, что за существование такого универсального свойства аморфиков, как двухуровневые системы (ДУС; см. раздел 5.4), ответственны квазижидкие кластеры молекул.

Наличие диэлектрических потерь в стекле и универсальность их поведения являются наиболее серьезными свидетельствами в пользу описания стекла в модели Гольдстейна [48]. В этой модели жидкая система, состоящая из N частиц, характеризуется $(3N+1)$ -размерной поверхностью потенциальной энергии, содержащей множество минимумов разной глубины. Это пространство осваивается по мере того, как система эволюционирует во времени. При низких температурах система ограничена несколькими наиболее глубокими минимумами. Переходы между ними требуют энергии активации и являются зависящими от температуры. В этой модели предсказывается наличие «островков подвижности», в которых возможна локальная перестройка (между соседними глубокими минимумами), однако невозможен поток дальнего порядка. В рамках этой модели получает объяснение существование β -релаксации при температурах ниже T_g и становится понятной эволюция структуры аморфиков при их нагревании выше T_g как следствие α -релаксации.

4.2. Многомодовый полиморфизм. Несомненно, что именно с высокотемпературной α -релаксацией стекол связано такое, по-видимому, тоже универсальное свойство аморфика как *многомодовый полиморфизм*, заключающийся в изотермической мультиплетности полиморфных модификаций стеклующегося вещества [49]. На рис. 8

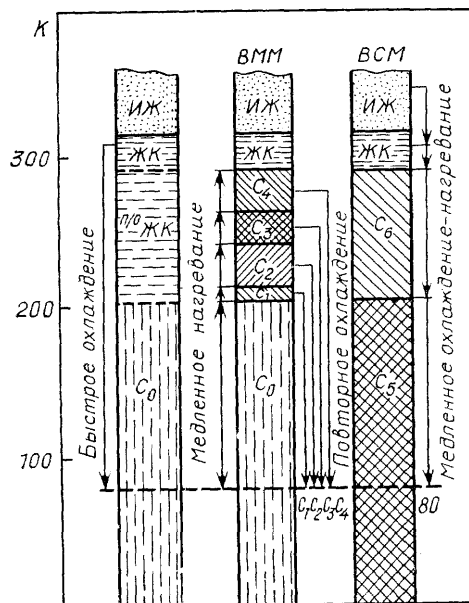


Рис. 8. Схема полиморфных фаз твердого МББА [49]

показана схема полиморфных фаз твердого МББА, для которого это явление было изучено детально впервые, иллюстрирующая суть указанного явления. Уточнения этой схемы приведены в работе [50].

Изотропная жидкость (ИЖ) существует при $T \geq 317$ К, а при $T=317$ К переходит в ЖК. При скорости охлаждения выше 1 К/с ЖК стеклует (температура стеклования $T_g \approx 205$ К), образуя основную аморфную фазу C_0 . Аморфная фаза стабильна при нагреве до 205 К, а затем претерпевает ряд необратимых фазовых превращений в фазы $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$. Последняя твердая фаза C_4 плавится при 286 К, переходя в ЖК. Следует отметить, что температурный интервал, в котором осуществляются эти фазовые пре-

вращения, отвечает интервалу, в котором наблюдается α -релаксация в стекле МББА.

Совокупность получаемых фаз образует ветвь метастабильных модификаций (ВММ). Эти модификации характерны тем, что они последовательно переходят друг в друга только при нагреве. Охлаждение каждой из них не вызывает обратного структурного превращения, так что, например, при $T=80$ К, как показано на рисунке, в зависимости от термической предыстории образца может быть получена любая фаза ВММ (от C_0 до C_4), что и представляет собой многомодовый полиморфизм.

При медленном охлаждении ЖК МББА кристаллизуется в фазе C_6 , которая обратимым образом переходит в низкотемпературную кристаллическую фазу C_5 при $T \approx 205$ К. Совокупность этих фаз образует ветвь стабильных модификаций (ВСМ). Таким образом, в зависимости от скорости замораживания в МББА могут быть получены две ветви фазовых состояний: ветвь метастабильных (фазы C_0 , C_1 , C_2 , C_3 и C_4) и ветвь стабильных (фазы C_5 и C_6) модификаций. Аналогичное явление наблюдается и для твердого ЭББА [29].

4.3. ДИФРАКЦИОННО-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИМОРФНЫХ ФАЗ. Явление многомодового полиморфизма затрудняет идентификацию полиморфных фаз, исключая температуру как главный индикатор. Идентификация становится более надежной лишь при использовании дифракционно-спектрального метода исследования, типичные результаты которого представлены на рис. 9.

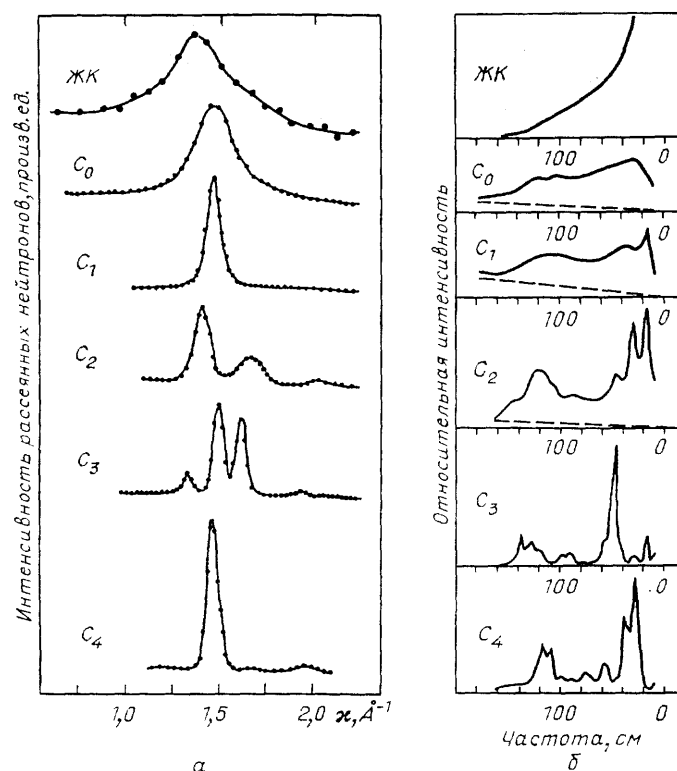


Рис. 9 Распределение интенсивности в картинах дифракции нейтронов (а) и спектрах КРС (б) для твердых фаз МББА [28], $T=80$ К; для ЖК $T=296$ К

На рис. 9, а приведена серия кривых распределения интенсивности дифракции на фазах ветви метастабильных модификаций МББА, а на рис. 9, б приведены соответствующие им низкочастотные спектры КРС. Сопоставление дифрактограмм не позволяет вычленить изменение (качественное и количественное) структуры твердого МББА в серии переходов от фазы C_0 к фазе C_4 , в то время как на приведенных фрагментах спектров КРС отчетливо видно постепенное формирование когерентности колебаний твердого тела МББА, т. е. возникновение трансляционной симметрии дальнего порядка, приводящее к постепенному структурированию спектра КРС. И если, например, картины дифракции фаз C_1 и C_4 практически не различаются, то по спектрам КРС, видно, что фаза

C_1 (а также фаза C_2) является мезофазой аморфного состояния, в то время как C_3 и C_4 фазы уже кристаллические. Приведенный пример является иллюстрацией того, как с помощью спектроскопии было установлено, притом впервые, наличие мезофаз в твердом состоянии (аналогично мезофазам в ЖК области). По аналогии с ЖК было предложено назвать C_0 , C_1 и C_2 аморфные структуры нематическим и смектическими (А и С) аморфиками.

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов было получено доказательство такой интерпретации фаз ВММ [50, 51]. На рис. 10 приведены картины рассеяния на полностью дейтерированном МББА— D_{20} . Анализ этих картин подтвердил, что фаза C_0 обладает нематической структурой, в то время как структура фазы C_1 является структурой смектика А, фазы C_2 —наклоненного смектика, фазы C_4 —кристалла.

Аналогичные дифракционноспектральные исследования твердых фаз ЭББА позволили установить, что ВСМ состоит из двух кристаллических фаз C_3 и C_4 , а ВММ—из фаз C_1 и C_2 [29]. При этом фаза C_2 лишь в незначительной степени разупорядочена. Таким образом, область твердых мезофаз ЭББА ограничена фазой C_1 и частично фазой C_2 . Еще раз обращаем внимание на отсутствие фазы нематического аморфика, хотя исходные ЖК в обоих случаях являются только нематиками. По-видимому, склонность ЭББА к образованию смектической фазы в ЖК области, не осуществляющаяся вследствие термодинамических причин, реализуется при стекловании ЭББА в результате конформационной подвижности молекулы. Эта подвижность сказывается также на зависимости низкочастотного спектра КРС фазы C_1 от скорости охлаждения ЖК [29]. При этом дифракционные картины остаются не различимыми.

При изучении релаксационно-фазовых переходов, описываемых выше, остается невыясненным вопрос о вовлеченности конформационных изменений самой молекулы эти переходы. На рис. 11 приведены фрагменты спектров

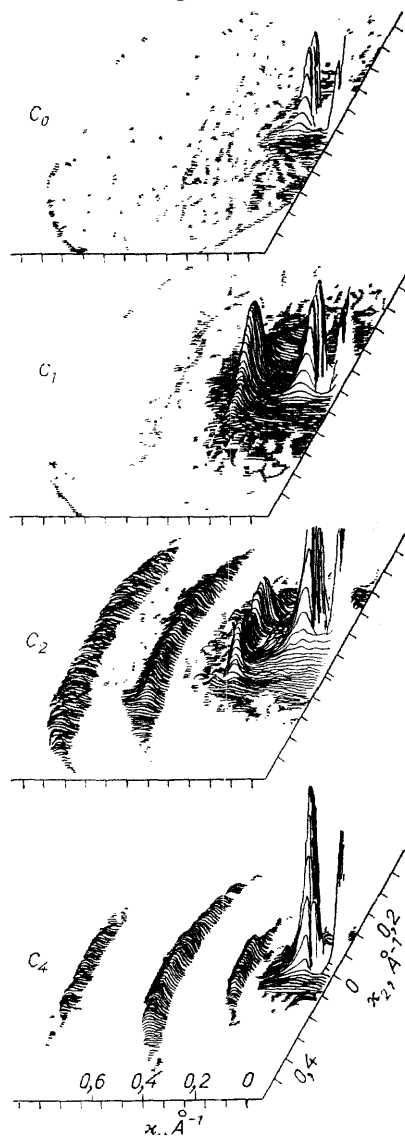


Рис. 10. Картины малоуглового рассеяния нейтронов на МББА — D_{20} [50]. Векторы κ_1 и κ_2 показывают направления магнитного поля и вертикали

КРС в твердых фазах МББА в двух областях [27], относящихся к внутримолекулярным колебаниям. Как видно из рисунка, спектры рассеяния при фазовых переходах заметно изменяются, свидетельствуя об изменениях структуры молекулы (ближнего порядка). Аналогичная картина наблюдается и в спектрах ЭББА [29]. Анализ формы соответствующих колебаний позволяет судить о характере этих конформационных

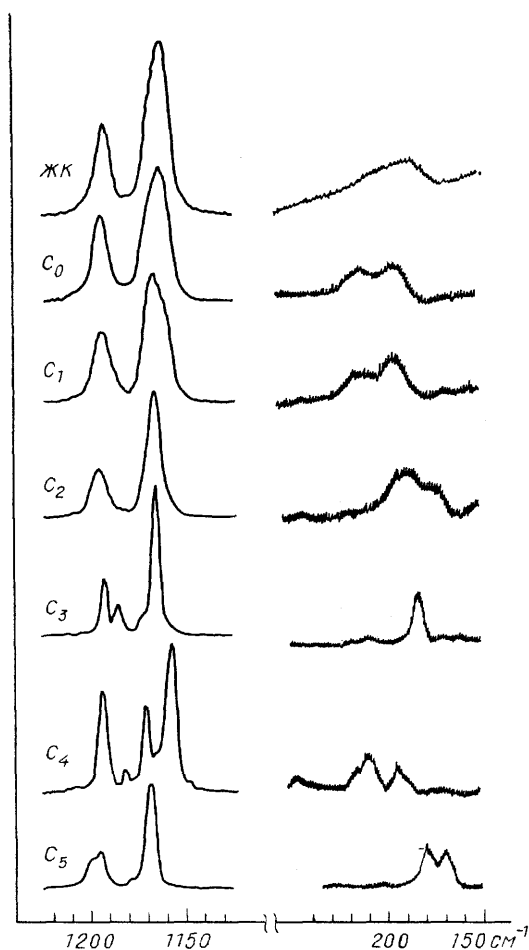


Рис. 11. Спектры КРС в твердых фазах МББА [27], $T=80$ К; для ЖК $T=296$ К

изменений. Таким образом, колебательная спектроскопия является удобным и эффективным методом аттестации твердых фаз, слежения за их релаксационной эволюцией и сопровождающими ее конформационными изменениями молекулы.

4.4. СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ХОЛОДНООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНКАХ. Релаксация в аморфных пленках специально не изучалась, но ее проявление можно увидеть в данных по электронноскопическим исследованиям, цитируемым выше. На рис. 12 показано влияние скоростей осаждения, температуры подложки и времени отжига на распределение интенсивности дифракции на пленках тетрацена [19]. Из рисунка видно, что, как и следовало ожидать, влияние скорости осаждения более ощутимо при высокой температуре подложки. Заметный эффект оказывает и отжиг первоначально холодноосажденной пленки. Время отжига, показанное на рисунке, соответствует интервалу между временем получения пленки и записью дифрактограммы. Температура отжига отвечает температуре, при которой проводилась запись дифрактограммы. Время, по истечении которого дифрактограмма переставала меняться, превышает время нагрева пленки. И это обстоятельство свидетельствует о происходящих в ней релаксационных процессах.

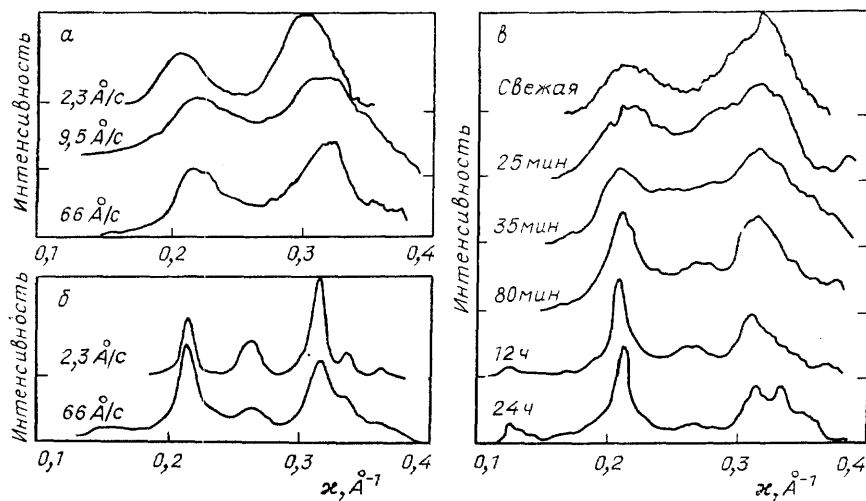


Рис. 12. Распределение интенсивности дифракции в пленках тетрацена [19]. *а*—Влияние скорости осаждения, температура подложки 80 К. *б*—То же, что и на рис. *а*, температура подложки 175 К. *в*—Влияние времени отжига, температура подложки 28 К, температура отжига 150 К (25 мин), 250 К (35 мин) и 296 К для кривых с большими временами отжига

5. Спектроскопия колебательных состояний молекулярного аморфика. Сегодня, говоря об экспериментальной колебательной спектроскопии молекулярных аморфиков, приходится иметь в виду только стекла. Исследования молекулярных пленок пока не проводились. Условия получения и содержания пленок (вакуумный контейнер, порошкообразная структура) препятствуют проведению измерений ИК поглощения. Однако для спектров КРС видимых препятствий нет и поэтому можно ожидать развитие этого направления хотя бы для аттестации аморфного состояния.

Применительно к стеклам ситуация иная. Образцы удобны для исследований как в ИК, так и в КРС спектроскопии. Они могут быть получены любого размера, обладают сравнительно небольшим светорассеянием (хорошо для НК поглощения) и прозрачны в видимой области спектра (хорошо для КРС). Тем не менее экспериментальных исследований мало. По-видимому, это связано с тем, что лишь в уже приведенных выше спектральных исследованиях МББА и ЭББА впервые колебательная спектроскопия была тесно увязана с фундаментальными свойствами аморфного состояния. Ниже мы продолжим в этом направлении, рассматривая колебательную спектроскопию как способ изучения колебательных состояний аморфного состояния и его мезофаз.

5.1. Спектр колебаний. Спектр колебательных состояний молекулярного аморфика, как и молекулярного кристалла, в значительной степени подобен спектру колебаний молекулы. И это составляет существенное преимущество органических молекулярных веществ, поскольку «затравочные» колебательные состояния основной структурной единицы ближнего порядка могут быть с достаточно большой точностью рассчитаны современными методами, в частности, могут быть рассчитаны формы колебаний. Это сразу ставит колебательную спектроскопию молекулярного твердого вещества на сравнительный уровень: спектр твердого тела/спектр свободной молекулы.

Обратимся опять к примеру МББА. Спектр колебаний свободной молекулы состоит из 117 колебаний, которые разбиваются на две области: область 9—1660 см⁻¹, содержащую 96 колебаний, и область 2930—

3090 см^{-1} , содержащую 21 колебание. Условная плотность колебательных состояний представлена на рис. 13. Конформационная нежесткость молекулы проявляется в наличии большого числа низкочастотных колебаний. Так, в области до 100 см^{-1} располагаются 9 колебаний, наименьшая частота которых составляет всего 9 см^{-1} . Из физики фононов молекулярных кристаллов известно [30], что короткодействующий атом-атомный потенциал межмолекулярного взаимодействия приводит к колебательным состояниям, обусловленным внешними степенями свободы молекулы, описываемыми по ступательное и вращательное движения ее

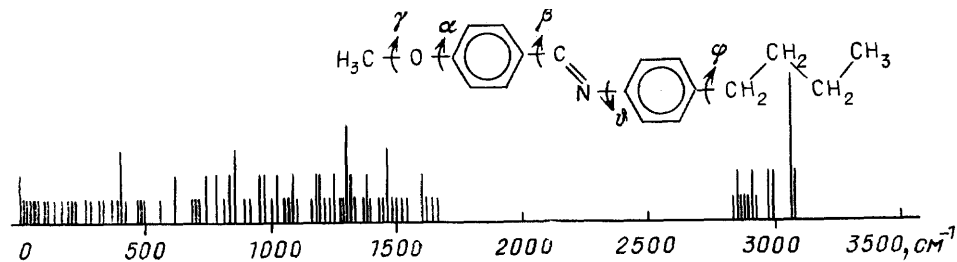


Рис. 13. Условная плотность колебательных состояний молекулы МББА. Расчет В. А. Дементьева для конфигурации молекулы, отвечающей значениям углов $\alpha=\beta=\gamma=\varphi=0$, $\psi=40^\circ$. На вставке показана структурная формула молекулы МББА

как целого, которые располагаются в области от нуля до 150 см^{-1} . Эти колебания характеризуются заметной дисперсией, приводящей к непрерывной плотности колебательных состояний (см., например, спектр кристалла нафталина [52]). В случае перекрытия спектра внешних колебаний со спектром внутренних, внутримолекулярных колебаний картина колебательного спектра существенно усложняется (см., например, спектр кристалла антрацена [30]). Для МББА из-за большого числа внутренних колебаний, попадающих в область внешних, картина спектра чрезвычайно сложна. В этой области уже нельзя говорить раздельно о внешних и внутренних степенях свободы молекулы. Оба типа степеней свободы будут участвовать в каждой колебательной моде, связывая конформацию молекулы с ее движением как целого. Поэтому эта часть спектра колебаний оказывается столь чувствительной к фазовым превращениям. Расчеты фононных спектров кристаллов МББА отсутствуют.

5.2. Плотность колебательных состояний. Спектроскопия ННРН. Наиболее прямым экспериментальным методом исследования плотности колебательных состояний является неупругое некогерентное рассеяние нейтронов (ННРН). В случае однофононного рассеяния сечение ННРН описывается выражением

$$\sigma^{(1)}(\omega, T) = \sum_{i,j} F_i(\omega_j, \omega_0) (1 + n(\omega_j, T)) G_{ij}(\omega_j), \quad (5.1)$$

где фактор $F_i(\omega_j, \omega_0)$ содержит общеизвестные величины, описывающие передачу энергии ω_j от нейтрона с начальной энергией ω_0 на возбуждение колебаний в рассеивающем теле; $n(\omega, T)$ — числа заполнения колебательных состояний, i — номер атома, $G_{ij}(\omega)$ — плотность колебательных состояний, взвешенная на квадратах амплитуд смещений атома i при возбуждении колебания с частотой ω_j [53]. Если среди рассеивающих атомов имеется водород, то рассеяние на нем преобладает из-за большой величины сечения ННРН на нем и поэтому для большинства органических молекул, в том числе и для МББА, сечение рассеяния $\sigma^{(1)}$ замещается сечением рассеяния на атомах водорода

$$\sigma^{(1)} \rightarrow \sigma_{\text{H}}^{(1)} = F_{\text{H}}(\omega, \omega_0) (1 + n(\omega, T)) G_{\text{H}}(\omega), \quad (5.2)$$

где $G_n(\omega)$ — взвешенная на квадратах смещения атомов водорода плотность колебательных состояний

$$G_n(\omega) = \frac{M}{M_H} \sum_j \int |A_j^H|^2 \delta(\omega - \omega_j) dq. \quad (5.3)$$

В этой формуле M и M_H — массы молекулы и атома водорода, спектр колебаний суммируется по всем колебательным модам и интегрируется по пространству квазиимпульса. A_j^H — амплитуда смещения атома.

Многочисленные исследования спектров ННРН на молекулярных кристаллах показали (см., например, [52]), что при низких температурах спектры ННРН являются практически однофононными и могут анализироваться с помощью выражения (5.2). При этом величина $G_n(\omega)$, получаемая из экспериментального спектра, играет роль «приведенного спектра» — термин, используемый при анализе спектров КРС в аморфиках [54].

ННРН в молекулярных аморфиках на основе МББА и ЭББА изучено достаточно подробно [53, 55, 56]. На рис. 14 приведены экспериментальные спектры ННРН при 90 К и полученные из них в соответствии с (5.2) взвешенные плотности колебательных состояний $G_n(\omega)$ для всех твердых фаз ветви метастабильных модификаций (см. рис. 8) и фазы C_5 ветви стабильных модификаций МББА. Как видно из рисунка, в процессе фазовых переходов заметно изменяются как сами спектры ННРН, так и плотности колебательных состояний. При этом изменения наблюдаются как в области низкочастотных колебаний, так и в высокочастотной области. Они свидетельствуют об изменении не только упаковки молекул в соответствующих твердых фазах, но и об изменениях в структуре молекул. Аналогичная картина наблюдается в спектрах ННРН ЭББА [55].

Сопоставление плотностей $G_n(\omega)$ в низкочастотной области для различных фаз ВММ позволяет сделать ряд заключений о характере фазовых переходов в ряду фаз этой ветви. Переход $C_0 \rightarrow C_1$ практически не сопровождается изменением плотности состояний. Однако в спектре дифракции при этом (см. рис. 9, а) происходит заметное сужение пиков. Поскольку основные особенности фононного спектра в области низких частот определяются расположением ближайших соседей (структурой среднего порядка), из этих данных можно заключить, что при фазовом переходе упаковка молекул не изменяется, но происходит перестройка дальнего порядка, в результате чего нематическая фаза C_0 переходит в смектическую фазу C_1 типа А.

Последующие переходы сопровождаются заметной перестройкой спектров плотности $G_n(\omega)$, что свидетельствует об изменении структуры среднего порядка, т. е. упаковки молекул. Из рис. 14, а видно, что при этом изменяется структура спектра ННРН и в области высокочастотных внутримолекулярных колебаний, из чего следует, что фазовые переходы $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow C_4$, сопровождаются конформационными изменениями молекулы (или структуры ближнего порядка).

Эти результаты позволяют понять, почему плотность колебательных состояний в молекулярном аморфике по сравнению с плотностью кристалла меняется в большей степени, чем в неорганических (например, Si) аморфиках. По-видимому, сравнительно небольшие изменения плотности состояний неорганического аморфика вызываются, главным образом, разупорядочением дальнего порядка. Этим объясняется то, что в этом случае переход от кристалла к аморфику обычно представляется как непрерывное увеличение размеров элементарной ячейки (в пределе — к ячейке, охватывающей собой весь образец), при этом изменение структуры ближнего порядка не учитывается [54].

Следует отдельно остановиться на асимптотическом поведении плотностей $G_n(\omega)$ в области малых частот. В этой области частотная

зависимость спектра кристалла следует дебаевскому закону ω^2 , и это означает, что низкочастотная часть $G_n(\omega)$ является плотностью состояний акустических фононов, что характерно для кристаллов любых типов (см., например, [54]). В спектрах аморфных фаз C_0 и C_1 МББА и фазы C_1 ЭББА [53, 55, 56] в этой области наблюдается избыточное рассеяние, которое существенно увеличивает амплитуду плотности при низкой температуре и изменяет ее частотную зависимость с ω^2 на $\omega^{1.5}$ (рис. 15). При повышении температуры это отличие сглаживается.

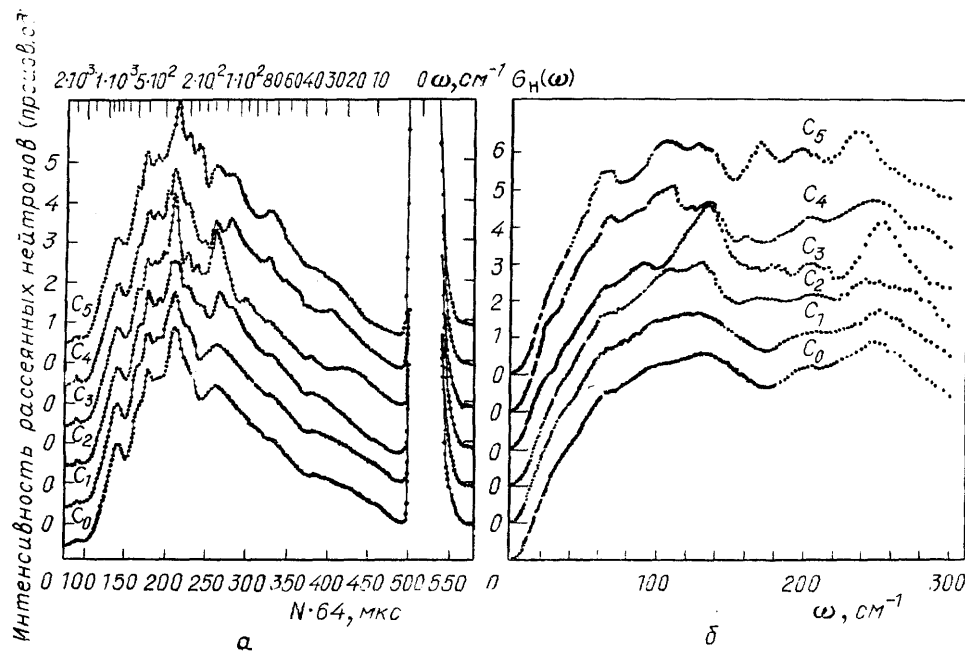


Рис. 14. ННРН на твердых фазах (от C_0 до C_5) МББА при 90 К [56]. *а* — Экспериментальные спектры. *б* — Взвешенные плотности колебательных состояний («приведенные» спектры ННРН) $G_n(\omega)$ в соответствии с уравнением (5.2)

Избыточное ННРН в аморфной фазе в области дебаевского спектра было обнаружено также и для плавленого кварца [57]. По-видимому, явление имеет универсальный характер, что будет более явно видно из обсуждения свойств низкочастотного КРС, представленного в следующем разделе.

5.3. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА.

5.3.1. Общая характеристика оптического спектра. Для колебательной оптической спектроскопии многоатомных молекулярных твердых тел характерно то обстоятельство, что спектры КРС являются преимущественно однофононными. Это приводит к тому, что в спектрах кристаллов большую роль играет правило отбора фононных состояний по квазиимпульсу $\mathbf{q} = \mathbf{Q} \approx 0$. Переход в аморфное состояние отменяет правило отбора, в результате чего световое поле взаимодействует с полным колебательным спектром, т. е. в оптических спектрах первого порядка определяющую роль играет плотность колебательных состояний.

В области высокочастотных колебаний молекулярных кристаллов, характеризующихся узкозонным спектром, плотность колебательных состояний очень структурна (она хорошо аппроксимируется набором δ -функций [52]). В этой области колебательный спектр будет чувствителен к изменению фазового состояния вещества лишь в той степени, в какой эти изменения затрагивают колебательный спектр молекулы.

Это иллюстрирует рис. 11. И поэтому высокочастотные колебательные спектры представляют интерес с точки зрения «молекулярного» подхода к фазовым превращениям, выясняя, например, вопрос о роли изменения конформации молекулы. В реальных объектах эта область лежит в интервале от 150 см^{-1} и выше.

Низкочастотная область спектра более сложна и, начиная с первых спектральных исследований аморфиков, она привлекала исследователей кажущейся легкостью получения функций плотности колебательных состояний (см. обзор [54]).

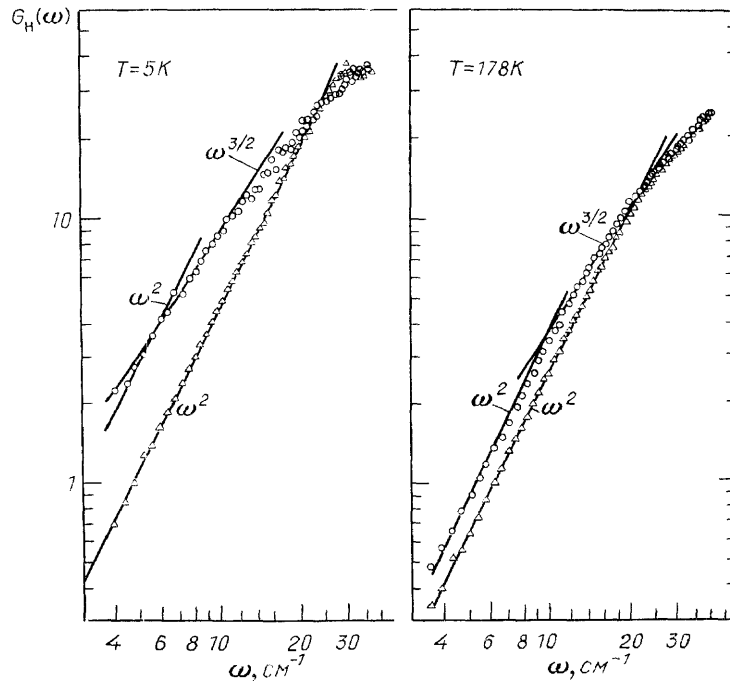


Рис. 15. Низкочастотная асимптотика плотности колебательных состояний C_0 (кружки) и C_1 (треугольники) фаз МББА в логарифмической шкале [53]

5.3.2. Плотность состояний в спектрах КРС. В аморфике стоксовое КРС первого порядка на гармонических колебаниях описывается следующим образом [58, 59]

$$I_{ij}(\omega) = C_{ij}(\omega) g(\omega) (1 + n(\omega, T)) \omega^{-1}; \quad (5.4)$$

здесь C_{ij} устанавливает связь колебательной моды частоты со светом в условиях определенной (ij) геометрии опыта, $g(\omega)$ — плотность колебательных состояний, $n(\omega, T)$ — числа заполнения этих состояний. Удобно пользоваться «приведенным» спектром

$$I_{ij \text{ пр}} = I_{ij}(\omega) \omega (1 + n(\omega, T))^{-1} \approx C_{ij}(\omega) g(\omega) = G_{\text{pt}}(\omega). \quad (5.5)$$

Функция $G_{\text{pt}}(\omega)$ представляет собой взвешенную на функции колебательно-световой связи плотность колебательных состояний и в этом смысле аналогична функции $G_H(\omega)$ из (5.3).

Совокупность «приведенных» спектров КРС для твердых фаз МББА вместе с экспериментальными спектрами приведена на рис. 16. «Приведенные» спектры в еще большей степени чем экспериментальные выражают аморфный характер фаз C_1 и C_2 . В спектре КРС C_1 фазы обращает на себя внимание «бозонный пик» при 13 см^{-1} , появление которого, как это было показано [61], обусловлено увеличением длины кор-

реляции дальнего порядка в стекле, что согласуется с установленным по спектрам ННРН расширением области дальнего порядка в МББА при переходе от C_0 к C_1 фазе.

На рис. 16, б «приведенные» спектры КРС фаз C_0 и C_1 сопоставлены со спектрами взвешенной плотности колебательных состояний $G_H(\omega)$ — «приведенными» спектрами ННРН. Различие спектров $G_{pt}(\omega)$ и $G_H(\omega)$ для кристаллической фазы C_4 очевидно, поскольку, в первую очередь,

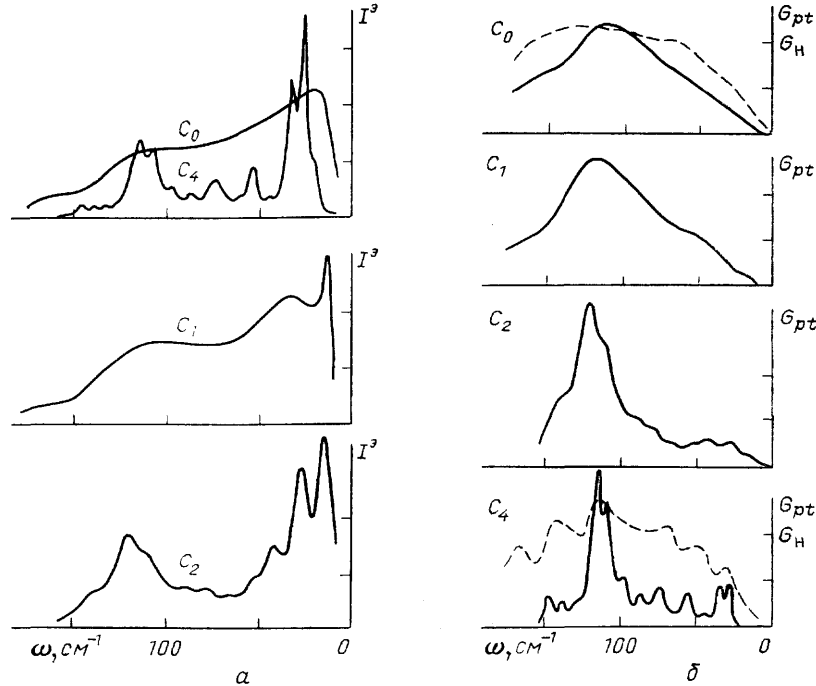


Рис. 16. Экспериментальные (а) и приведенные (б) низкочастотные спектры КРС твердых фаз МББА [60]. $T=80$ К. Штриховые линии—приведенные спектры ННРН C_0 - и C_4 -фаз [53], $T=90$ К

оно обусловлено селекцией мод в спектре $G_{pt}(\omega)$ вследствие выполнения правила отбора по квазимульсу. Различие спектров $G_{pt}(\omega)$ и $G_H(\omega)$ для C_0 фазы говорит о различии взвешивающих факторов в выражениях (5.3) и (5.5). Как было установлено для ряда молекулярных кристаллов, взвешивающий фактор в $G_H(\omega)$ практически не нарушает подобие этой функции плотности колебательных состояний $g(\omega)$. Вследствие этого из сопоставления спектров $G_{pt}(\omega)$ и $G_H(\omega)$ для C_0 фазы можно сделать вывод о заметной частотной немонотонности функции колебательно-световой связи $C_{ij}(\omega)$ [60].

Изменения спектров $G_{pt}(\omega)$ в ряду фаз C_0 , C_1 , C_2 и C_4 отражает изменения, происходящие как с плотностью колебательных состояний, так и с функцией $C_{ij}(\omega)$. Сравнение спектров $G_H(\omega)$, C_0 и C_4 фаз показывает, что относительно небольшие изменения в плотности колебательных состояний в ряду структурных превращений не могут объяснить разительных изменений спектров $G_{pt}(\omega)$. Главная причина этих изменений связана с функцией $C_{ij}(\omega)$, которая может быть представлена в виде [58, 59]

$$C_{ij}(\omega_s) = \sum_{k,l} B_{kl}(\omega_s) \frac{8\pi\Lambda_s^{-1}}{(q^2 - \Lambda_s^{-2})^2} p_{ik} p_{jl}; \quad (5.6)$$

здесь индекс s нумерует колебательные моды. B_{kl} содержит поляризационные характеристики мод, Λ_s —корреляционная длина, на которой s -мода может быть представлена плоской волной; p_{ik} являются компонентами упруго-оптических констант. Лоренциан (5.6) описывает «расширенное» правило отбора по квазиимпульсу. При $\Lambda_s \rightarrow \infty$ он превращается в $\delta(\omega)$, определяя кристаллические правила отбора $\mathbf{q} \approx 0$. Если Λ_s конечно, то правила отбора определяются дисперсией квазиимпульсов $\Delta q \approx 1,3\Lambda_s^{-1}$. Таким образом, чем меньше (больше) величина Λ_s , тем больше (меньше) «размазана» s мода в спектре КРС. Λ_s по-разному меняется для разных мод, чем объясняется различная структура G_{pt} спектров фаз C_1 , C_2 , и C_4 .

При $\omega \rightarrow 0$ для аморфика в дебаевском приближении $C_{ij}(\omega) \approx \omega^2$ [58, 59]. Это означает, что в области малых частот $G_{pt}(\omega) \approx \omega^4$. Однако в спектре $G_{pt}(\omega)$ C_0 фазы МББА в области частот $\omega < 25 \text{ см}^{-1}$ эта зависимость не выполняется. Как и в случае спектров ННРН, амплитуда полученной из экспериментального спектра функции $G_{pt}(\omega)$ намного больше величины, определяемой законом $\sim \omega^4$. В экспериментальном спектре наблюдается избыточное рассеяние в области малых частот. Таким образом, и при ННРН и при КРС мы имеем дело с универсальным динамическим свойством аморфика—квазиупругим рассеянием (КУР). Известно, что наличие КУР указывает на наличие такого универсального свойства органических стекол, как медленное (реориентационное) движение структурных элементов образца. Но выше мы уже отмечали наличие внутреннего движения. Оно представляет собой реориентационную перестройку структурно нежестких молекул, отвечающую процессам β -релаксации. Этот вопрос тесно соприкасается с проблемой специфических низкочастотных состояний аморфика.

5.4. Туннельные состояния. Наиболее широко распространенной моделью таких состояний являются двухуровневые состояния (ДУС) [62—66], которые были введены для объяснений аномального поведения тепловых свойств аморфиков при низких температурах⁽³⁾. Этим состояниям отвечают степени свободы, описывающие туннелирование атомов или их групп из одной потенциальной ямы в другую (релаксационные процессы, происходящие в области β -релаксации). Осадько [67] ввел понятие кванта возбуждения ДУС—туннелона. Энергетическими характеристиками туннелона являются разность его энергий в двух состояниях данной системы ДУС Δ и параметр туннелирования λ . Физической основой введения ДУС послужило существование релаксационного движения, приводящего к упорядочению структуры. Это упорядочение рассматривается как переход аморфной системы из одной потенциальной ямы ДУС в другую. В соответствии с тем, что было сказано выше о двух типах упорядочения аморфиков (см. раздел 4.1), очевидно, что ДУС могут быть связаны с упорядочением по типу жидкости, т. е. с существованием неоднородности в структуре аморфика на уровне групп молекул. Выше упоминалось, что одной из моделей ДУС рассматривалась модель квазижидкого кластера молекул [47]. В свою очередь, неоднородность квазижидкостной структуры приводит к существованию набора ДУС, отличающихся значениями параметров Δ и λ . На основании того, что структурные параметры упаковки молекул, как оказалось [19], подвержены гауссовому распределению, было предположено, что и параметры туннелона Δ и λ также распределены по Гауссу [68, 70], следствием чего является частотная зависимость плотности энергии туннельных состояний в виде

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{E}{\hbar\omega_0} \right)^{0,3 \div 0,5}. \quad (5.7)$$

Таким образом, введение ДУС естественным образом объясняет существование медленного реориентационного движения, вызывающего КУР в спектрах ННРН и КРС. Характер этих состояний делает КУР нейтронов [71—74] и фотонов [58] действительно универсальным свойством аморфиков.

В заключение следует отметить, что спектроскопия сыграла решающую роль в подтверждении модели ДУС как основной модели низкоэнергетических состояний аморфика. В начале развития физики аморфного состояния наличие ДУС было постулировано [62—56]. Однако казались возможными и альтернативные объяснения универсальных в своей аномальности тепловых свойств. Серьезным подтверждением модели ДУС явилось обнаружение КУР нейтронов и фотонов, описываемое выше. Однако окончательное несомненное признание ДУС пришло в физику аморфиков с селективной лазерной спектроскопией, описанной в разделе 7.

6. Спектроскопия электронных состояний.

6.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ.

В этом разделе мы будем интересоваться тем аспектом исследования электронных состояний аморфика, который связывает их с экситонными состояниями соответствующих молекулярных кристаллов. И в связи с этим наибольший интерес представляют пленки аморфных аценов, в кристаллах которых экситонные свойства выражены особенно ярко [75]. Что касается стекол, то они при исследованиях электронных состояний широко используются, главным образом, как матрицы для растворенных в них молекул. Лазерная спектроскопия таких систем будет рассмотрена в следующем разделе.

Энергия экситонных (чисто электронных) состояний молекулярного кристалла с двумя молекулами в электронной ячейке описывается соотношением

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_g + D + L_{11}(\mathbf{k}) \pm L_{12}(\mathbf{k}), \quad (6.1)$$

где ε_g — энергия возбуждения свободной молекулы, D описывает статистический сдвиг газ — кристалл, возникающий из-за нерезонансного взаимодействия между возбужденной молекулой и окружающими невозбужденными молекулами, $L_{11}(\mathbf{k})$ и $L_{12}(\mathbf{k})$ характеризуют резонансное взаимодействие между трансляционно эквивалентными и трансляционно неэквивалентными молекулами, соответственно. Величина $\Delta = 2L_{12}(0)$ есть давидовское расщепление экситонных полос поглощения. Важно отметить, что практически для всех известных аценов $D \gg L_{11}, L_{12}$.

Переход от кристалла к аморфику не только отменяет правило отбора для оптических переходов $\mathbf{k}=0$, но и изменяет величины D , $L_{11}(\mathbf{k})$ и $L_{12}(\mathbf{k})$. Как уже говорилось выше, аморфные пленки являются системами со статическим беспорядком. Вследствие этого изменение межмолекулярных расстояний $\Delta r/r$ вызывает относительные изменения в D (σ/D , $\sigma = \Delta D$), L_{11} и L_{12} [14] (l/L , $l = \Delta L$).

Вероятность нахождения определенного ΔD описывается выражением

$$N(\Delta D) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp \left[-\frac{(\Delta D)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (6.2)$$

Аналогичные выражения можно написать для $N(\Delta L)$.

Отношение σ к полуширине экситонной зоны B ($B \approx L_{12}(0)$) определяет степень разупорядоченности аморфика. Слабый структурный беспорядок соответствует случаю $\sigma/B < 0,3$ [76], при величинах отношений $\sigma/B > 0,3$ система относится к случаю с промежуточным беспорядком.

рядком. В случае слабого беспорядка оптические переходы в аморфике подобны кристаллическим, последние лишь несколько возмущены дополнительным рассеянием, обусловленным беспорядком. Следствием этого является возникновение урбаховского хвоста в низкочастотном крыле спектра поглощения (ситуация, реализующаяся в спектрах аморфных кремния и германия).

Если $\sigma > 0,3$ В, экситонные зоны кристалла заменяются в аморфике распределениями локальных состояний гауссова типа (рис. 17) и оптические переходы не подчиняются более закону сохранения квазиимпульса. Неоднородная ширина полосы определяется величиной σ , отвечающей средней флуктуации статического сдвига в уравнении (6.1). Речь

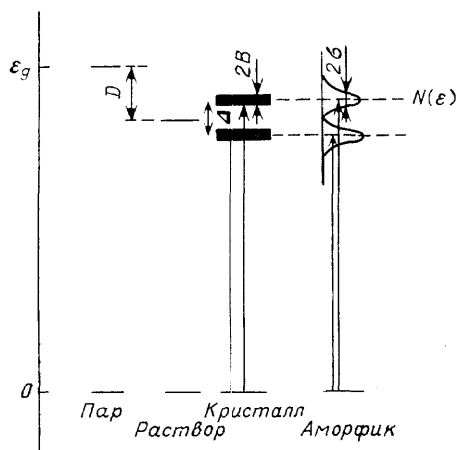


Рис. 17. Спектр электронных состояний молекулярных твердых тел. ε_g — энергия электронного возбуждения молекулы, $N(\varepsilon)$ — плотность электронных состояний, D — статический сдвиг, Δ — величина Давыдовского расщепления, $2B$ — ширина экситонной зоны, 2σ — ширина полосы поглощения на полувысоте

идет лишь о флуктуациях члена D . Вследствие того, что $D \gg L_{11}, L_{12}$, флуктуации резонансных членов $l \ll \sigma$, и поэтому они не играют существенной роли в форме спектров поглощения. В этом случае промежуточной степени структурного беспорядка формы полос поглощения определяется распределениями $N(\varepsilon)$ и не подчиняются правилу Урбаха на хвостах коротковолновых крыльев. Аморфные пленки тетрацена и пентацена, осажденные на холодную подложку и наиболее подробно количественно изученные в абсорбционной спектроскопии, относятся к последнему случаю.

В общем случае статистическое разупорядочение сопровождается как диагональным, так и недиагональным беспорядком. Однако из-за соотношения $l \ll \sigma$ аморфные пленки аценов могут быть отнесены к системам с диагональным беспорядком [14].

6.2. Спектры поглощения холодноосажденных пленок аценов. Спектры поглощения пленок тетрацена в области длин волн, отвечающих первому электронному переходу $S_0 \rightarrow S_1$, показаны на рис. 18. При уменьшении температуры подложки спектры свежеприготовленных пленок (рис. 18, а) уширяются и сдвигаются в коротковолновую область. Нагрев пленки, осажденной при температуре подложки 4,2 К, до 90 К вызывает обострение спектральных особенностей: (рис. 18, б).

Для получения количественной информации самый широкий экспериментальный спектр свежеприготовленной пленки при 4,2 К (см. рис. 18, а) был подвергнут компьютерному профильному анализу. В основу обработки было положено предположение, что полоса поглощения представляет собой наложение гауссианов, соответствующих двум сериям полос, отвечающих двум компонентам Давыдовского дублета $\bar{\nu}_0$ (1) и $\bar{\nu}_0$ (2) чистого кристалла и их вибранным повторениям с частотой

полносимметричного колебания 1380 см^{-1} . Профильный анализ проводился в три стадии. На первой стадии оптимизировались ширины полос, вслед за этим оптимизировались положения полос при условии неизменных ширин и интенсивностей; и, наконец, оптимизировались интенсив-

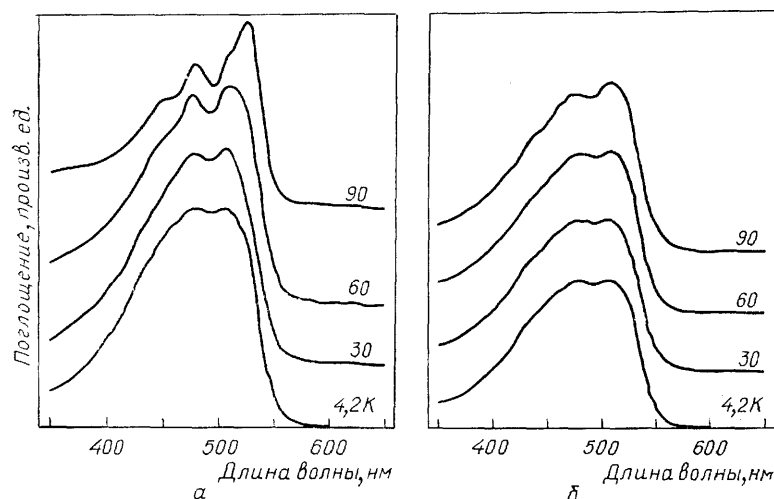
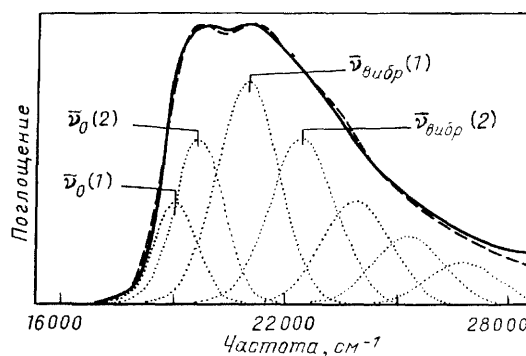


Рис. 18. Спектры поглощения холодноосажденных пленок тетрацена [76]. *а*.—Спектры свежеприготовленных пленок. Скорость осаждения 50 Å/с , толщина пленки 2000 Å , остаточное давление в камере меньше $5 \cdot 10^{-6}$ мбар, цифры отвечают температурам подложки пленки при осаждении спектры регистрировались при этих же температурах. *б*.—Спектры пленки, осажденной на подложку при $T=4,2\text{ К}$, на разных стадиях отжига. Цифры соответствуют температурам регистрации спектров. Нагрев между измерениями производился со скоростью $0,6\text{ К/мин}$

ности. Результат этой процедуры приведен на рис. 19. Расстояние между максимумами $\bar{\nu}_0(1)$ и $\bar{\nu}_0(2)$ оказалось близким к величине давидовского расщепления в кристалле ($\sim 700\text{ см}^{-1}$). Гауссовы ширины полос оказались величинами того же порядка. Таким образом, эти данные показывают, что действительно, пленки тетрацена относятся к системам

Рис. 19. Профильный анализ спектра поглощения свежеприготовленной пленки тетрацена [76], $T=4,2\text{ К}$. Штриховая кривая является огибающей пунктирных кривых. Сплошной кривой представлен экспериментальный спектр; $\bar{\nu}_0(1)$, $\bar{\nu}_0(2)$, $\bar{\nu}_{\text{вбр}}(1)$ и $\bar{\nu}_{\text{вбр}}(2)$ отвечают положениям центров тяжести полос двух давидовских компонент экситонного поглощения и первой вибронной полосы



с промежуточным структурным беспорядком. В экспериментальном спектре не был наблюден урбаховский хвост на коротковолновом крыле, экспериментальный спектр очень хорошо описывается совокупностью гауссовых кривых.

Электронномикроскопические исследования пленок позволили определить среднюю флуктуацию изменения межмолекулярного расстояния, на основании чего были рассчитаны ширины полос нижайших компо-

нент Давыдовского дублета в зависимости от температуры подложки, которые очень хорошо согласуются с экспериментальными данными [76].

Главной особенностью спектра поглощения является наличие в нем серии дублетов полос, отвечающих фактор-групповому расщеплению в кристалле. Этот факт подтверждает один из основных выводов электронномикроскопических исследований о том (см. раздел 3.2), что средний порядок в аморфной пленке состоит в упаковке молекул парами, взаимная ориентация которых изменяется (релаксирует!) при переходе из аморфного состояния в кристаллическое. Это свойство, по-видимому, является общим для аморфных пленок аценов, о чем свидетельствует профильный анализ спектра поглощения $S_0 \rightarrow S_1$ перехода в пленке пентацена [76].

6.3. ВИБРОННЫЕ СПЕКТРЫ. К анализу спектра поглощения аморфной пленки примыкает вопрос о вибронных состояниях. В молекулярном кристалле вибронные состояния классифицируются как одно-, дву- и многочастичные [75], совокупность которых находится в зависимости от типа вибронной связи, с чем связан характерный вид вибронного спектра кристалла.

В общем случае однофононного вибронного состояния (с участием одного внутримолекулярного колебания) спектр энергий состоит из диссоциированного двухчастичного состояния и одночастичного связанного состояния, если энергия электронно-колебательной связи достаточна для отщепления такого состояния. В соответствии с этим в спектре поглощения наблюдается два типа полос: широкие полосы двухчастичного поглощения и узкие полосы одночастичного [75], относительная интенсивность которых зависит от типа вибронной связи.

Вид вибронного спектра аморфного вещества зависит от степени структурного беспорядка [77]. Если $\sigma/B < 0,3$, то беспорядок является слабым, и при переходе в аморфное состояние спектр кристалла практически не изменяется.

Узкие полосы одночастичного поглощения несколько уширяются, что характерно для слабо разупорядоченных систем (например, изотопно смешанные кристаллы [75]), двухчастичные полосы остаются практически без изменений.

Если структурный беспорядок промежуточный, $\sigma/B > 0,3$, то меняется сам смысл вибронных состояний. Спектр энергий как в области одно-, так и в области двухчастичных состояний заменяется совокупностью локальных возбуждений, каждое из которых подвергнуто гауссовому распределению. В спектре поглощения в этом случае наибольшим изменениям подвергаются одночастичные полосы вибронного поглощения, которые становятся неоднородно уширенными с шириной σ . Полосы двухчастичного поглощения, уже в кристалле имеющие ширину $\sim B$, в связи с тем, что $\sigma < B$, уширяются менее заметно [77]. Таким образом, вибронный спектр аморфика будет существенно отличаться от спектра кристалла, если спектр кристалла, в основном, одночастичен (например, спектр бензола [75]), и мало отличается, если спектр двухчастичен (антрацен [75] и все более высокие ацены). Поскольку вибронные спектры кристаллов тетрацена и пентацена двухчастичны, то это объясняет, почему вибронные спектры аморфных пленок этих соединений меньше уширяются по сравнению с кристаллом в отличие от уширения полос чисто электронного перехода [14]. Спектры вибронного поглощения аморфных, пленок тетрацена и пентацена соответствуют такой ситуации, когда электронное и колебательное возбуждения находятся на разных молекулах, расстояния между которыми различаются для различных пар, и величина этого расстояния подвержена гаус-

совому распределению. Аналогичный подход позволяет объяснить форму двухфононного спектра HCl [78].

6.4. ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ХОЛОДНООСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК. Люминесцентная спектроскопия является средством исследования релаксированных возбужденных состояний. При возбуждении высоко расположенных состояний электронного спектра за время жизни в возбужденном состоянии возбуждение по каналам внутримолекулярной релаксации опускается до нижайшего возбужденного состояния и дальнейшая его судьба определяется либо высвечиванием, либо релаксацией до состояний структурных дефектов. Одним из таких характерных дефектов в аморфике являются состояние пары молекул типа эксимера. В основном состоянии межмолекулярный потенциал в этой паре является отталкивающим и поэтому связанное состояние не образуется. Однако в возбужденном состоянии потенциал пары имеет минимум [14] и соответствующие уровни располагаются ниже электронного возбуждения мономеров основного вещества. Вследствие этого спектр флуоресценции аморфных пленок оказывается широкополосным и смещенным в красную область (рис. 20), что согласуется с эксимерной схемой люминес-

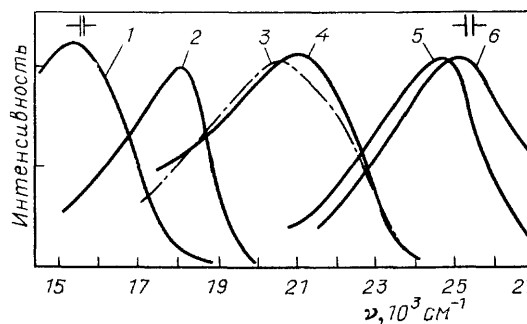


Рис. 20. Спектры флуоресценции осажденных при $T=77$ К пленок [14]; 1—тетрацен, 2—перилен, 3 — флуорантен, 4 — антрацен, 5—хризен, 6—нафталин

ценции. Аморфное состояние характеризуется набором таких эксимероподобных дефектов, общая концентрация центров при этом составляет $\sim 1\%$. В действительности, как показали люминесцентные исследования пленок антрацена, разрешенные во времени [79], спектр флуоресценции представляет собой наложение трех полос с различными временами жизни, отвечающих различным конформациям пар, отличающихся степенью перекрытия бензольных колец и параллельности коротких молекулярных осей. В случае тетрацена [80] временно разрешенная спектроскопия выявила сильную эксимерную полосу, налагающуюся на полосу мономерных дефектов. Можно полагать, что именно такие люминесцентные исследования, разрешенные по времени, могут оказаться эффективными при исследовании структурной релаксации пленок.

6.5. ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ И ПЕРЕДАЧА ВОЗБУЖДЕНИЯ. Наиболее подробно фосфоресценция молекулярных аморфиков изучена в напыленных пленках бензофенона, фенантрена и антрахинона в стеклообразном бензофеноне [81]. Было установлено, что спектр фосфоресценции этих аморфиков зависит от времени (рис. 21). При коротких временах ($10 < \tau < 100$ мкс) спектр фосфоресценции представляет собой спектр изолированных молекул бензофенона, подвергнутый неоднородному уширению в их месте расположения (рис. 21, а). Установлено, что это уширение обусловлено дисперсией изгибных углов между фенильными кольцами. Центр усредненной полосы чисто электронного перехода сдвинут в красную сторону по сравнению со спектром кристалла вследствие контролируемой диффузией релаксации энергии триплетного возбужде-

ния внутри гауссова набора T_1 состояний аморфика. По мере увеличения времени интенсивность этого спектра уменьшается и в длинноволновой области возникает новый спектр (рис. 21, б), связанный со свечением структурных дефектов.

Этот результат красив сам по себе и в дополнение позволяет количественно исследовать перенос возбуждения от «собственных» к «примесным» состояниям аморфика на количественном уровне по временной

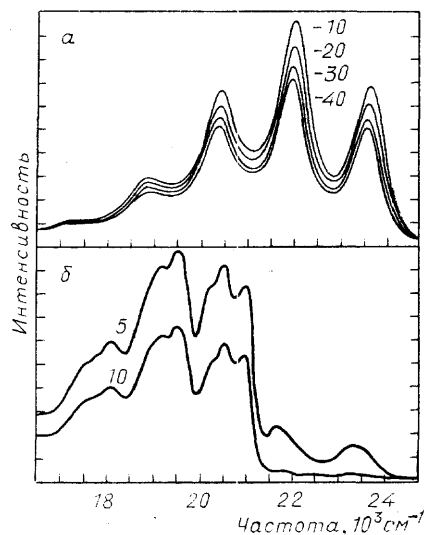


Рис. 21. Проинтегрированная во времени флуоресценция свежеприготовленной пленки аморфного бензофенона, полученной осаждением при 77 К [81]. Цифры представляют собой времена задержки между импульсом возбуждающего азотного лазера и временем открытия детектора. а—Время в нкс. б—Время в мс

зависимости отношения интенсивностей спектра (а) и (б). Это исследование показало, что передачу возбуждения в аморфике можно объяснить на количественном уровне на основе теории [82] приближения эффективной среды, примененной к случаю асимметричного распределения скоростей перескока (к этой работе примыкает работа [83], которая основывается на обобщении самосогласованного диаграммного разложения).

Таким образом, было показано, что передача триплетного возбуждения в органических аморфиках является дисперсионной (зависящей от времени) и может быть объяснена в рамках стохастической модели, которая рассматривает разупорядочение энергии состояний, а не структурное разупорядочение, хотя физически первое есть следствие второго. Распространения возбуждения внутри неоднородно уширенного распределения состояний представляет собой случай релаксации индивидуальной частицы в серии иерархически связанных последовательных событий, когда обычно более быстрый шаг включает более медленный [81].

7. Селективная лазерная спектроскопия аморфиков.

7.1. Неэкспоненциальная кинетика в стеклах. До сих пор мы рассматривали спектральные свойства аморфика как такового. В этом разделе будет рассмотрена спектроскопия электронных состояний примесного центра в аморфной среде. Большой прогресс, достигнутый в этой области в последнее десятилетие, связан, с одной стороны, с интенсивным развитием различных методов селективной лазерной спектроскопии (СЛС) [84, 85], а, с другой, с тем обстоятельством, что эта спектроскопия предложила экспериментальный метод исследования ДУС.

В основе СЛС лежит измерение кинетических параметров процессов затухания электронного возбуждения молекулы спектральными или временными методами. Поэтому ее иногда называют еще спектроско-

пией оптического дефазирования, или затухания. Прежде чем непосредственно рассматривать методы СЛС, необходимо составить представление об общих свойствах кинетических процессов в стекле.

Как уже отмечалось выше, большое число различных характеристик органических аморфиков хорошо описываются в зависимости от микроскопического позиционного параметра функцией распределения Гаусса. Ярким примером этого служит приведенный выше профильный анализ полос поглощения аморфного тетрацена (см. раздел 5.2). Он документировал тот факт, что основное и возбужденное электронные состояния являются позиционно чувствительными и подвержены распределению, отражающему случайные флуктуации межмолекулярных конформаций [19]. Следующий из этого вывод [68] для кинетики элементарных электронных процессов заключается в том, что их скорости также должны быть позиционно чувствительными, что приводит к дисперсии времен релаксации и обусловленной ею неэкспоненциальной кинетике. Это обстоятельство должно проявиться, например, при изучении диффузии свободных зарядов или электронного возбуждения. Если исходить из случайного положения энергетического уровня молекулы в пределах неоднородного локального распределения, то диффундирующее возбуждение будет релаксировать энергетически при условии, что ширина энергетического распределения $\gg kT$. Этот процесс может рассматриваться как последовательность связанных между собой релаксационных процессов. Так, рассмотренная в разделе 6.5 временная зависимость диффузии триплетных возбуждений в аморфном бензофеноне [81] следует закону типа $\exp[-(t/t_0)^\alpha]$, согласующемуся с рассмотрением релаксации в системе, содержащей иерархически связанные между собой события [86, 87].

Случайные флуктуации молекулярного окружения в аморфике могут влиять также на скорость химических реакций. Так, было показано, что обратимая фотохимическая трансформация спиропирановой молекулы в мероцианиновую форму в полимерной матрице [88] может быть понята на основе неэкспоненциальной дисперсионной реакции [89]. Дисперсия констант реакции возникает в результате случайной вариации энергетического барьера, управляющего молекулярным вращением. Оказалось, что предположение о гауссовом распределении энергии активации дает адекватную картину для количественного описания эксперимента. Совершенно аналогично было показано, что неэкспоненциальная кинетика извлечения водорода в органических стеклах [90] также может быть объяснена в терминах случайных флуктуаций критического параметра реакции, которым в данном случае является расстояние, на которое туннелирует протон в двухъямном потенциале.

Таким образом, возникает заключение о том, что *неэкспоненциальная кинетика* является еще одним универсальным свойством органических аморфиков [68]. Вследствие этого и релаксационные процессы, включающие ДУС, должны быть дисперсионными реакциями первого порядка в предположении, что локальная релаксация является туннельным процессом, а параметры туннелирования Δ и λ подвержены распределению Гаусса.

7.2. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И МЕТОДЫ СЛС. Спектральные методы исследования релаксации основываются на изучении зависимости однородной ширины полосы электронного перехода $\Gamma_{\text{СЛС}}$ от температуры. Необходимость выделения узких полос с однородной шириной на фоне широких полос поглощения и флуоресценции чистых и примесных аморфных систем привела к интенсивному развитию спектральных методов СЛС, начавшемуся в начале семидесятых годов. Список исследований очень велик, потому мы ограничимся здесь ссылками

на достаточно полные обзоры [84, 91—95], а также на некоторые итоговые работы последнего времени [85, 96—103], которые цитируются по тексту.

Для измерения $\Gamma_{\text{СЛС}}$ разработаны различные методы, среди которых такие как спектроскопия выжигания провала (СВП), спектроскопия селективного возбуждения (флуоресценции) (ССВ), голографическое

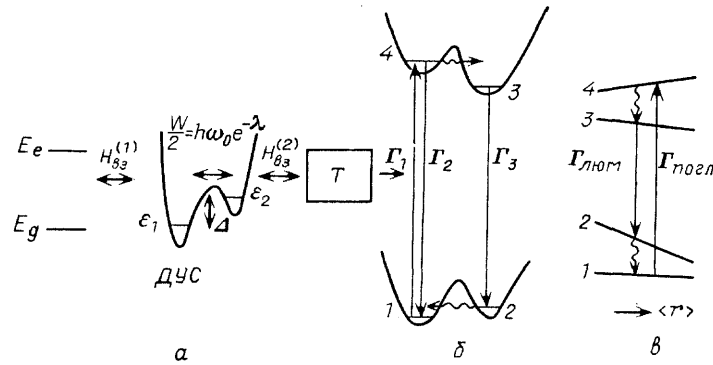


Рис. 22. Модель примесного центра в аморфике. E_g, E_e — энергия основного и возбужденного состояний примесной молекулы; остальные обозначения см. в тексте

выжигание провала (ГВП) [85, 96]. Все эти методы приводят к существенному сужению полос поглощения или люминесценции, наблюдающихся при обычной спектроскопии, так как позволяют исключить влияние на частоту оптического перехода статического структурного разупорядочения.

В последние годы широкое распространение получили так называемые когерентные, или временные, методы СЛС [85, 96], такие как фотонное эхо (ФЭ), стимулированное или аккумулированное фотонное эхо (СОРЕ и АФЭ), временная фотохимическая голография и детектирование выжигания провала по индуцированному затуханию. В этих методах измеряется время затухания $\tau = 2\pi/\Gamma_{\text{СЛС}}$.

Достаточно долгое время предполагалось, что измеряемые или вычисляемые из различных спектральных и временных экспериментов величины $\Gamma_{\text{СЛС}}$ отвечают одной и той же величине однородного измерения полосы СЛС, или полосы с однородной шириной (ПОШ). Однако в работе [96] подробно обсуждается то обстоятельство, что в действительности каждый из методов СЛС обладает своим характерным временем (например, время измерения в методе ФЭ составляет 10^{-11} — 10^{-9} с, в то время как в методе СВП — 10^2 с и т. д.). Таким образом, измеряемые в них величины $\Gamma_{\text{СЛС}}$ или τ в условиях аморфика, характеризующегося набором времен релаксации, отвечают различным релаксационным процессам. Этим, в частности, может быть объяснено то обстоятельство, почему не совпадают в ряде случаев величины $\Gamma_{\text{СЛС}}$, полученные разными методами.

Чтобы понять, как возникает связь ширины ПОШ или времени затухания с релаксационными процессами в аморфике, рассмотрим модель примесного центра.

7.3. Модель примесного центра в аморфике. Принятая в настоящее время модель заключается в следующем (см., например, обзор [103] и ссылки в нем). Оптические электроны примесной молекулы взаимодействуют с туннельными ДУС аморфика (схема на рис. 22, а). Туннелон-фононное взаимодействие (взаимодействие ДУС с термостатом), приводит к отличию ДУС в основном и возбужденном элек-

тронных состояний примесной молекулы (схема на рис. 22, б). Ширины полос оптических переходов с поглощением (Γ_1) и высвечиванием (резонансным Γ_2 и нерезонансным Γ_3) света описываются параметрами этих взаимодействий. Статическая разупорядоченность среднего порядка приводит к зависимости энергий уровней двухъямного потенциала молекулы в аморфной системе от параметра этого разупорядочения $\langle r \rangle$ (схема рис. 22, в). Медленное релаксационное изменение этого параметра (β -релаксация) вносит дополнительный вклад в ширину полосы вследствие изменения частоты электронного перехода во времени, называемого спектральной диффузией [96].

Помимо релаксационных процессов с участием низкоэнергетических ДУС, затухание электронного возбуждения может быть обусловлено взаимодействием электронов молекулы с локальными или акустическими колебаниями матрицы.

Мультиплетность релаксационных процессов, обуславливающих ширину полосы СЛС $\Gamma_{\text{СЛС}}$, наиболее ярко выражается в зависимости ширины полосы от температуры [96], которая может быть представлена в следующем виде

$$\Gamma_{\text{СЛС}} = aT^\alpha + bT^\beta + ce^{-\Delta E/kT} + dT^\gamma. \quad (7.1)$$

Первый член в этом уравнении описывает затухание, вызванное туннельными релаксационными процессами с учетом ДУС, или электрон-туннельным взаимодействием примесной молекулы с матрицей. Как следует из эксперимента, параметр a зависит от типа аморфной матрицы, а параметр α лежит в узком интервале величин $1 \leq \alpha \leq 1,7$ (в среднем, $\alpha \approx 1,3$ [96]). Второй член описывает процессы релаксации, обусловленные спектральной диффузией [85, 96]. Как и в случае туннельной релаксации, параметр b определяется природой аморфизма, а параметр β лежит в интервале $0,7 \leq \beta \leq 1,3$ (в среднем, $\beta \approx 1$). Два последних члена в (7.1) описывают затухания, обусловленные взаимодействием электронного возбуждения примесной молекулы с локальными и акустическими колебаниями матрицы, соответственно. Так как энергия локальных колебаний $\Delta E \geq 20 \text{ см}^{-1}$, то взаимодействие с локальными колебаниями становится существенным лишь при $T > 10 \text{ К}$. При низких температурах также пренебрежимо мал вклад от взаимодействия с акустическими колебаниями. Таким образом при $T < 10 \text{ К}$ главный вклад в затухание ПОШ вносят релаксационные процессы, описываемые первыми двумя членами. Из них лишь первый процесс отвечает за истинную однородную ширину.

Представление температурной зависимости ширины ПОШ в виде (7.1) позволяет объяснить две основные особенности полос СЛС в аморфизмах по сравнению с полосами примесных центров в кристаллах: полосы СЛС в аморфизмах при низких температурах характеризуются 1) большей (на 1—3 порядка) по сравнению с кристаллическими средами $\Gamma_{\text{СЛС}}$ и 2) характерной относительно медленной температурной зависимостью $\Gamma_{\text{СЛС}} \sim T^m$, где $0,5 \leq m \leq 1,8$. Эти характеристики являются прямым экспериментальным свидетельством наличия туннельных (туннельных) состояний и носят универсальный характер.

7.4. СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИЙ.

7.4.1. Спектроскопия селективного возбуждения. Соотношение ширины полос люминесценции и поглощения в соответствии со схемой В рис. 22, б определяется выражением [100]

$$\Gamma_{\text{люм}} = \frac{|S_3 - S_2|}{|S_4 - S_1|} \Gamma_{\text{полг}}, \quad (7.2)$$

где S_i представляет собой наклон зависимости энергии i -го уровня от параметра $\langle r \rangle$. Если $|S_3 - S_2| \ll |S_4 - S_1|$, то $\Gamma_{\text{люм}} \ll \Gamma_{\text{погл}}$ и возможно получение узкой полосы люминесценции даже при широкой полосе возбуждения. Именно таким образом впервые было реализовано селективное возбуждение флуоресценции [104]. Однако спектроскопия селективного возбуждения в случае молекулярных аморфиков применяется сравнительно редко [85]. Одним из немногочисленных примеров таких исследований в беспримесном аморфике может служить селективное возбуждение фосфоресценции в пределах широкой полосы $S_0 \rightarrow T_1$ поглощения при $T=4,2$ К в холодноосажденной при 4,2 К пленке β -бромнафталина. Было установлено, что по мере сканирования энергии возбуждения в направлении сближения со спектром фосфоресценции [105] в пределах неоднородно уширенного профиля чисто электронного перехода уменьшается стоксовый сдвиг между фосфоресценцией и поглощением. Это указывает на постепенное уменьшение диффузионной способности электронного возбуждения при уменьшении его энергии. Наблюденный эффект получил объяснение в рамках модели стохастической прыжковой передачи энергии через гауссову плотность состояний.

Примером ССВ в примесной аморфной системе является изучение фосфоресценции коронена и 5-бромаценафта в стеклообразном растворе в 1-бромбутане [69]. Использовалось селективное возбуждение примеси и изучение температурной зависимости полуширины бесфононной линии, которая, как оказалось, в низкотемпературной области 1,8—4,2 К следует закону $T^{1,25 \pm 0,2}$.

7.4.2. Спектроскопия выжигания провала и фотонное эхо. СВП используется наиболее широко (см. обзор [101]). В последнее время все интенсивнее развивается также спектроскопия ФЭ [102]. На рис. 23, а

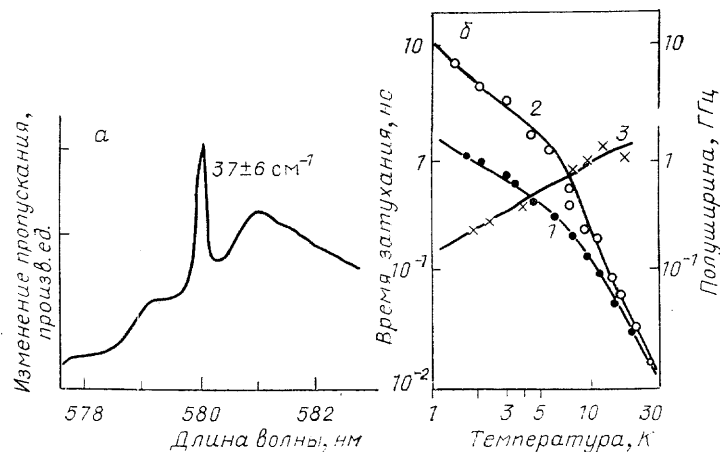


Рис. 23. Оптическое дефазирование в системе резорифин/глицерольное стекло [96]. а—Спектр выжигания провала при 16,8 К; ширина центральной бесфононной полосы определяется разрешением спектрометра. б—Температурная зависимость времен затухания, определенных по методу СВП (1) и ФЭ (2), и ширины полосы $\Gamma_{\text{сд}}$, обусловленной спектральной диффузией (3)

приведена типичная картина спектра выжигания провала для примесной молекулы резорифина в глицерольном стекле [96], представляющая собой бесфононную полосу чисто электронного перехода, сопровождаемую фононным крылом. На рис. 23, б сопоставлены температурные зависимости времен затухания, определенных по ширине бесфононной полосы этого спектра и по методу ФЭ. Обращает на себя внимание тот факт, что при низких температурах время затухания, следуемое из из-

мерений по методу СВП, оказалось почти на порядок меньше, чем непосредственно измеренное в методе ФЭ. Это связано с тем, что из-за большого времени измерений в методе СВП в соответствии с выражением (7.1) суммарная измеряемая ширина состоит из однородной ширины, обусловленной взаимодействием с ДУС, и ширины, продуцируемой спектральной диффузией. В противоположность этому «быстрый» метод ФЭ фиксирует затухание, обусловленное лишь первым процессом. Разность величин $\Gamma_{\text{СЛС}}$, определенных по методам СВП и ФЭ, позволила установить величину ширины ПОШ, обусловленную спектральной диффузией, $\Gamma_{\text{сд}}$, температурная зависимость которой также приведена на рисунке.

При температурах выше 10 К данные по СВП и ФЭ совпадают. Это связано с тем, что основным процессом затухания электронного возбуждения становится его взаимодействие с локальным колебанием с частотой $\sim 37 \text{ см}^{-1}$, что соответствует положению максимума фононного крыла на рис. 23, а.

Таким образом, этот пример показывает, что с помощью различных методов селективной лазерной спектроскопии могут быть получены разные значения времени оптического дефазирования. И поэтому использование совокупности методов СЛС позволяет определить времена различных релаксационных процессов. Будучи, по сути, единственным непосредственным методом исследования ДУС, СЛС, по-видимому, позволит создать метод определения величин их параметров [67].

8. Заключение. Много раз в приведенном выше тексте использовался термин *универсальное свойство*. Сам термин универсальность обычно

Универсальные свойства молекулярных аморфиков

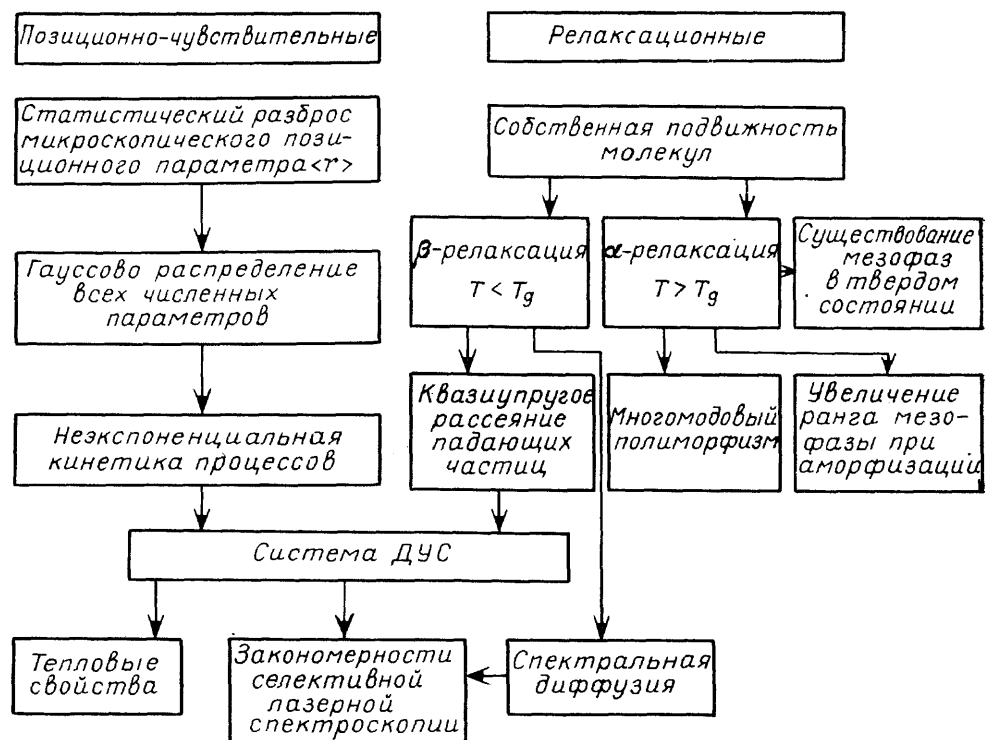


Рис. 24. Схема иерархии универсальных свойств молекулярного аморфика

подразумевает сведение некоторого многообразия, например, многообразия химических структур, к одной-двум характерным закономерностям. Может поэтому создаться представление о некотором избыточном плюрализме универсальности в аморфике. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что универсальных свойств у аморфика, действительно, много, но между ними существует иерархическое подчинение. Анализ причин и следствий позволяет предложить схему иерархической структуры, представленную на рис. 24.

Исходно-причинных свойств в аморфике два: статистический разброс микроскопического позиционного параметра $\langle r \rangle$ и собственная подвижность молекул. Первое лежит в основе *позиционно-чувствительных* свойств, таких как подверженность гауссовому распределению *всех* численных параметров аморфика и неэкспоненциальная, или дисперсионная, кинетика *всех* микроскопических процессов. Второе возглавляет группу свойств, которые можно назвать *релаксационными*. К ним относятся, в первую очередь, α - и β -релаксации, которые, в свою очередь, порождают квазиупругое рассеяние падающих на аморфик частиц, многомодовый полиморфизм, существование мезофаз в твердом состоянии, увеличение ранга мезофазы при аморфизации жидкокристаллической.

Естественно, обе группы свойств имеют общую природу и тесно связаны друг с другом. Они поэтому объединяются концепцией двухуровневых состояний, которые, в свою очередь, лежат в основе универсальности тепловых свойств и закономерностей селективной лазерной спектроскопии. Разумеется, предложенная схема не претендует на исчерпывающую полноту, однако она достаточно иллюстративно представляет основные закономерности, характерные для аморфного состояния.

ПРИМЕЧАНИЯ К ТЕКСТУ

¹ В этом обзоре мы не будем касаться таких вопросов, как природа и модели глянцевых переходов, и отсылаем читателя к подробному обзору [4] на эту тему.

² Установлено, что среди факторов, способствующих стеклованию, существенная роль отводится конформационной нежесткости молекулы и наличию полиморфизма в твердой фазе. Молекулы аценов являются конформационно жесткими, а состоящие из них кристаллы, как правило, мономорфны.

³ Отметим, что широко распространившаяся в физике аморфных материалов концепция двухуровневых состояний, связанная с именами Андерсона и Филлипса [63, 64] (см., например, [3]), идеологически близка модели Голдстейна [48] о многомерной поверхности потенциальной энергии с многими близкими минимумами, используемой для объяснения α - и β -релаксации в стеклах (см. раздел (4.1)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Немилев С. В. // Физ. и хим. стекла. **1977**. Т. 3. С. 423.
2. Mott H., Davis Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1.—М.: Мир 1982.
3. Elliot S. R. Physics of Amorphous Materials.— London; New York: Longman Press, 1984.
4. Jackle J. // Rep. Prog. Phys. **1986**. V. 49. P. 171.
5. Gann R. W. // J. de Phys. Colloque C9. **1982**. Т. 43. P. C9-55.
6. Mercier D., Levy J. C. S. // Phys. Rev. Ser. B. **1983**. V. 27. P. 1292.
7. Палатник Л. С., Козьма А. А., Нечитайло А. А. // Кристаллография. **1983**. № 1. С. 136
8. Rivier N. // Adv. Phys. **1987**. V. 36. P. 95.
9. Немилев С. Д. // Физ. и хим. стекла. **1976**. Т. 2. С. 97.
10. Немилев С. В. // Ibidem. **1980**. Т. 6. С. 257.
- [11] Немилев С. В. // Ibidem. **1981**. Т. 7. С. 575.
12. Немилев С. В. // Ibidem. **1982**. Т. 8. С. 11.
13. Немилев С. В. // Ibidem. **1987**. Т. 13. С. 645.
14. Bassler H. // Phys. Stat. Sol. Ser. b. **1981**. V. 107. P. 9.
15. Kamura Y., Shirotami I., Inokushi H. // Chem. Phys. Lett. **1975**. V. 30. P. 35.
16. Kamura Y., Shirotami I., Inokushi H., Maruyama Y. // Chem. Lett. 1974. P. 627.
17. Maruyama Y., Iwasaki N. // Chem. Phys. Lett. **1974**. V. 24. P. 26.
18. Arden W., Peter L. M., Vaubel G. // J. Lumin. **1974**. V. 9. P. 257.

19. Eiermann R., Parkinson G. M., Bassler H., Thomas J. M.//J. Phys. Chem. **1983**. V. 87. P. 544.
20. Чистяков И. Г., Вайнштейн Б. К.//Кристаллография. **1963**. Т. 8. С. 570.
- [21] Lydon J. E., Kessler J. O.//J. de phys. **1975**. Т. 36. P. С 1-153.
22. Долганов В. К., Новомлинский Л. А., Шмытько И. М.//ФТТ. **1982**. Т. 24. С. 2605.
23. Eiermann R., Parkinson G. M., Bassler H., Thomas J. M.//J. Phys. Chem. **1981**. V. 86. P. 9.
24. Вайнштейн Б. К., Костерин Е. А. //5-ая конференция по жидким кристаллам социалистических стран: Тезисы.—Одесса, 1983.—Т. 1. С. 76.
25. Силиньш Э. А. Электронные состояния молекулярных кристаллов.— Рига: Зинатне. 1978.
26. Dolganov V. K., Gal M., Kroo N., Rosta L., Sheka E. F.//Mol. Cryst— Liq. Cryst. Lett. **1984**. V. 92. P. 281.
27. Dolganov V. K., Gal M., Kroo N., Rosta L., Sheka E. F.//J. Mol. Struct. **1984**. V. 114. P. 325.
28. Kroo N., Rosta L., Gal M., Dolganov V. K., Sheka E. F. Preprint KFKI No. 72.—Budapest, 1985.
29. Dolganov V. K., Gal M., Kroo N., Rosta L., Szabon J. Preprint KFKI. No. 95—Budapest. 1985.
30. Krivenko T. A., Dementjev V. A., Bokhenkou E. L., Kolesnikov A. I., Sheka E. F.//Mol. Cryst—Liq. Cryst. **1984**. V. 104. P. 207.
- [31] Кутайгородский А. И. Молекулярные кристаллы.—М.: Наука, 1971.
32. Мелетов К. П., Шека Е. Ф.//Изв. АН СССР. Сер. физ. **1978**. Т. 42. С. 435.
33. Мелетов К. П., Раиба Э. И., Шека Е. Ф.//Ibidem. **1980**. Т. 44. С. 702.
34. Городецкий Е. Е., Евтюшенко А. М., Кияченко Ю. Ф., Крюков А. В., Рытов С. М.//ЖЭТФ. **1987**. Т. 92. С. 1401.
35. Frick B., Richter D., Petry W., Buchenau U.//Zs. Phys. Kl. B. **1988**. Bd 70. S. 73.
36. Johari G. P., Goldstein M.//J. Chem. Phys. **1970**. V. 53. P. 2372.
37. Johari G. P., Goldstein M.//Ibidem. **1971**. V. 55. P. 4245.
38. Johari G. P.//Ibidem. **1973**. V. 58. P. 1766.
39. Johari G. P.//Phil. Mag. Ser. B. **1982**. V. 46. P. 549.
40. Johari G. P., Goodby J. W.//J. Chem. Phys. **1982**. V. 79 P. 5165.
- [41] Johari G. P., Goodby J. W., Johnson G. E.//Nature. **1982**. V. 297. P. 315.
42. Pathmanathan K., Johari G. P.//J. Phys. Ser. C. **1985**. V. 18. P. 6535.
43. Дзюба С. А., Цветков Ю. Д.//Ж. структ. химии. **1987**. Т. 28. С. 15.
44. Немилев С. В.//Физ. и хим. стекла. **1982**. Т. 8. С. 11.
45. Parthasarathy R., Rao R. J., Rao C. N. R.//Chem. Soc. Rev. **1983**. V. 12 P. 361.
46. Bessada C., Fuchs A. H., Rousseau B., Szwarc H.//J. Phys. Ser. C. **1988**. V. 21. P. 731.
47. Grest G. S., Cohen M. H.//Adv. Chem. Phys. **1981**. V. 48. P. 455.
48. Goldstein M.//J. Chem. Phys. **1969**. V. 51. P. 3728.
49. Dolganov V. K., Kroo N., Rosta L., Sheka E. F., Szabon J.//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. 1985. V. 127. P. 187.
50. Rosta L., Kroo N., Dolganov V. K., Pacher P., Simkin V. G., Torok Gy. Pepy G.//Mol. Cryst.—Liq. Cryst. **1987**. V. 144. P. 297.
- [51] Pepy G., Rosta L. Preprint KFKI. No. 73—Budapest, 1985.
52. Колесников А. Ц., Дементьев В. А., Боженков Э. Л., Кривенко Т. А., Шека Е. Ф.//ФТТ. **1983**. Т. 25. С. 2881.
53. Бедушкин А. В., Долганов В. К., Натканец И., Шека Е. Ф.//ФТТ. **1985**. Т. 27. С. 3091.
54. Бродский М. Рассеяние света в твердых телах/Под ред. М. Кардоны.—М.: Мир. 1979.—С. 239.
55. Бедушкин А. В., Долганов В. К., Залески Т., Навроцик В., Натканец И., Шека Е. Ф.//Сообщения ОИЯИ. **1984**. P14-84-414.
56. Belushkin A. V., Dolganov V. K., Natkaniec I., Simkim V. G.//Mol. Cryst— Liq. Cryst. **1987**. V. 150. P. 187.
57. Buchenau U., Nucker N., Dianoux A. J.//Phys. Rev. Lett. **1984**. V. 53. P. 2316.
58. Jackle J.//Amorphous Solids: Low temperature properties.—Heidelberg; London; New York: Springer-Verlag, 1981.—P. 135.—(Topics in Current Physics. V. 24).
59. Shuker R., Gammon R. W.//Phys. Rev. Lett. **1970**. V. 25. P. 222.
60. Гал М., Долганов В. К., Кроо Н., Рошта Л., Шека Е. Ф.//ФТТ. **1985**. Т. 97. С. 3084.
- [61] Martin A. J., Brenig W.//Phys. stat. sol. Ser. b. **1974**. V. 64. P. 163.
62. Anderson A. C. // [58]. —P. 65.
63. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M.//Phil. Mag. **1972**. V. 25. P. 1.
64. Phillips W. A.//J. Low Temp. Phys. **1972**. V. 7. P. 351.
65. Jackle J.//Z. Phys. **1972**. Bd 257. S. 212.
66. Phillips W. A.//Rep. Prog. Phys. **1987**. V. 50. P. 1657.
67. Osad'ko I. S., Shtygashev A. A.//J. Lumin. **1987**. V. 36. P. 315.
68. Jankowiak R., Richert R., Bassler H.//J. Phys. Chem. **1985**. V. 89. P. 4569.
69. Funfschilling J., Zschokke-Granacher I.//Chem. Phys. Lett. **1984**. V. 110. P. 315.

70. Jankowiak R., Small G. J., Athreya K. B.//*Ibidem*. **1986**. V. 90. P. 3896.
- [71] Карпов В. Г., Клингер М. И., Игнатьев Ф. Н.//ЖЭТФ. **1983**. Т. 84. С. 760.
72. Plakida N. M., Stamenkovic S., Vujicic G. M.//J. Phys. Ser. C. **1988**. V. 21. P. 2609.
73. Кривенко Т. А., Шека Е. Ф.//ФТТ. **1985**. Т. 27. С. 563.
74. Maleyev S. V.//J. Phys. Ser. C. **1986**. V. 19. P. 1657.
75. Броуде В. Л., Раиба Э. И., Шека Е. Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов.—М.: Энергоиздат, 1981.
76. Jankowiak R., Rockwitz K. D., Bassler H.//J. Phys. Chem. **1983**. V. 87. P. 552.
77. Klafter J., Jortner J.//J. Chem. Phys. **1982**. V. 77. P. 2812.
78. Chesnoy J., Ricard D., Flytzanis C.//Chem. Phys. **1979**. V. 42. P. 337.
79. Hofmann J., Seefeld K. P., Hofberger W., Bassler H.//Mol. Phys. **1979**. V. 37. P. 973.
80. Peter G., Bassler H.//Chem. Phys. **1980**. V. 49. P. 9.
- [81] Richert R., Bassler H.//J. Chem. Phys. **1986**. V. 84. P. 3567.
82. Grunewald M., Pohlmann B., Movaghar B., Wurtz D.//Phil. Mag. Ser. B. **1984**. V. 49. P. 341.
83. Parson R. P., Kopelman R.//J. Chem. Phys. **1985**. V. 82. P. 3692.
84. Rebane L. A., Gorokhovski A. A., Kikas J. V.//Appl. Phys. Ser. B. **1982**. V. 29. P. 235.
85. Optical Linewidths in Glasses/Ed. M. J. Weber//J. Lumin. **1987**. V. 36. P. 179—329.
86. Palmer R. G., Stein D. L., Abrahams E., Anderson P. W.//Phys. Rev. Lett. **1983**. V. 53. P. 958.
87. Queisser H. J.//Phys. Rev. Lett. **1985**. V. 54. P. 234.
88. Smets G.//Adv. Polym. Sci. **1983**. V. 50. P. 17.
89. Richert R., Bassler H.//Chem. Phys. Lett. **1985**. V. 116. P. 302.
90. Doba T., Ingold K. U., Siebrand W., Wildman T. A.//*Ibidem*. V. 115. P. 51.
- [91] Jankowiak R., Sku L., Kenney M. J., Small G. J.//J. Lumin. **1987**. V. 36. P. 293.
92. Personov R. I.//Spectroscopy and Excitation Dynamics of Molecular Systems/Eds V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser.—Amsterdam: North Holland, 1983. P. 515.
93. Small G. J.//*Ibidem*.—P. 420.
94. Lyo S. K.//Electronic Excitation and Interaction Processes in Organic Molecules Aggregates/Eds P. Reineker, H. Haken, H. C. Wolf.—Heidelberg; London; New York: Springer-Verlag, 1983.
95. Friedrich J., Haarer D.//Angew. Chem. **1986**. Bd 96. S. 96.
96. Berg M., Walsh C. A., Narasimhan L. R., Litiau K. A., Payer M. D.//J. Chem. Phys. **1987**. V. 88. P. 1564.
97. Гороховский А. А.//Изв. АН СССР. Сер. физ. **1988**. Т. 52. С. 636.
98. Reineker P., Kassner K.//J. Lumin. **1987**. V. 38. P. 125.
99. Macfarlane R. M., Shelby R. M.//*Ibidem*. V. 36. P. 179.
100. Yen W. M., Brundage R. T.//*Ibidem*. P. 209.
- [101] Rebane K. K., Gorokhovski A. A.//*Ibidem*. P. 237.
102. Hegarty J.//*Ibidem*. P. 273.
103. Silbey R., Kassner K.//*Ibidem*. P. 283.
104. Денисов Ю. В., Кузель В. А.//Опт. и спектр. **1967**. Т. 23. С. 251.
105. Jankowiak R., Ries B., Bassler H.//Phys. Stat. Sol. Ser. b. **1984**. V. 124. P. 363.
106. Fünfschilling J., Zschokke-Granacher I.//Chem. Phys. Lett. **1984**. V. 110. P. 315.