

Природа и динамика нелинейных возбуждений в проводящих полимерах.

Гетероароматические полимеры

В.И.Криничный

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская обл., факс (096) 515 – 3588

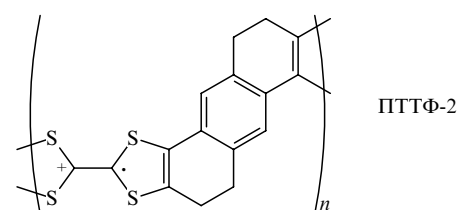
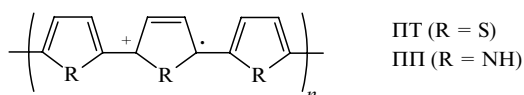
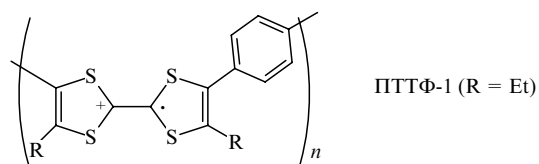
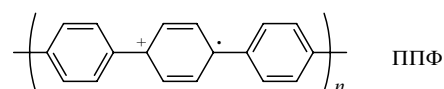
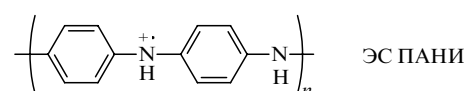
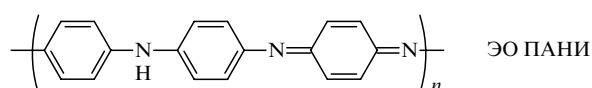
Систематизированы и обобщены результаты исследования структурных, конформационных и динамических свойств органических проводящих полимеров методом ЭПР спектроскопии двухмиллиметрового диапазона. Обсуждены структурные и динамические особенности парамагнитных центров, а также механизм переноса заряда в проводящих полимерах.
Библиография — 73 ссылки

Оглавление

I. Введение	564
II. Полипарафенилен	565
III. Политиофен	567
IV. Полианилин	570
V. Политетрагифульвален	576
VI. Заключение	579

I. Введение

В настоящее время известны различные органические проводящие соединения: комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли, комплексы платины с цианидными лигандами, фталоцианины, красители, металлонаполненные полимеры и т.д.¹⁻⁴ Эти соединения интересны с точки зрения изучения фундаментальных основ переноса заряда. Среди них особо следует выделить органические проводящие полимеры, такие как полипарафенилен (ППФ), политиофен (ПТ), полипиррол (ПП), эмералдин основание (ЭО) и эмералдин соль (ЭС) полианилина (ПАНИ), политетрагифульвален (ПТТФ),



В.И.Криничный. Доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза электропроводящих соединений ИХФЧ РАН. Телефон: (096) 524 – 5035
Область научных интересов: молекулярная и спиновая динамика в органических проводящих соединениях, биологических и модельных системах, молекулярная электроника.

Дата поступления 6 июля 1995 г.

полиацетилен (ПА) и т.д., которые могут оказаться перспективными в молекулярной электронике (показаны стабилизированные в полимерах спиновые носители заряда).⁵⁻⁷

Эти соединения характеризуются анизотропной квазиодномерной (1D) π -сопряженной структурой и, в отличие от классических полимеров, обладают электропроводностью, изменяющейся более чем на 10 порядков при допировании полимера различными противоионами.⁵ Введение в полимер анионов BF_4^- , ClO_4^- , AsF_6^- , I_3^- , FeCl_4^- , MnO_4^- и т.д. индуцирует на его цепях положительный заряд, т.е. приводит к проводимости p -типа, в то время как проводимость n -типа достигается допированием полимера различными щелочными металлами, например Li^+ , K^+ , Na^+ .

Существенное влияние на электродинамические свойства проводящих полимеров оказывают структура, конформация и упаковка их цепей. Глобулярная структура полимеров составлена из фибрилл с типичным диаметром 100 нм, которые, в свою очередь, состоят из кристаллитов. Параметры соответствующих элементарных ячеек таких кристаллитов приведены в табл. 1. Двугранный угол θ между плоскостями мономерных единиц в полимере, например в ППФ, равен $\sim 23^\circ$ (см.¹²). Значение этого угла является компромиссом баланса эффекта сопряжения, стремящегося привести систему к планарной конформации, и стерического отталкивания атомов водорода в орто-положениях, исключаяющего планарную конформацию. Интеграл переноса электронной плотности I между мономерными единицами имеет вид $I \sim \cos \theta$ (см.¹³), поэтому вероятность 1D-переноса заряда в полимере повышается с увеличением планарности цепи.

В результате перекрытия π -орбиталей мономерных циклов образуется зонная структура полимера с шириной запрещенной зоны, равной 3.5 (ППФ), 2.2 (ПТ), 3.0 (ПП), 4.0 (недопированный ПАНИ) и 1.5 эВ (предельно допированный ПАНИ).^{10,14} Резонансное взаимодействие энергетически неэквивалентных бензойдной и хиноидной форм мономеров служит причиной образования нелинейного топологического возбуждения, полярона со спином $\frac{1}{2}$, делокализованного на 4–5 мономерных единицах полимера.⁸ Энергетические уровни такого полярона располагаются в запрещенной зоне на расстоянии Δ_1 ниже зоны проводимости и на расстоянии Δ_2 выше валентной зоны. Для ППФ $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.7$ эВ, для ПП $\Delta_1 = 0.9$ и $\Delta_2 = 0.45$ эВ, для других проводящих полимеров $\Delta_1 = 0.7–0.9$ и $\Delta_2 = 0.5–0.6$ эВ.¹⁴ При достаточно высоких уровнях допирования пары поляронов могут рекомбинировать с образованием более протяженного бесспинового биполярона.

Проводящие полимеры содержат парамагнитные центры (ПЦ) в концентрации $N = 10^{16}–10^{21}$ спин $\cdot \text{г}^{-1}$ (см.^{15,16}), поэтому одним из наиболее перспективных методов их изучения является метод спектроскопии ЭПР, который позволяет получить разнообразную и уникальную информацию о структуре полимера, о природе и свойствах ПЦ (их концентрации, подвижности, релаксации и т.д.). Такие исследования проводят, как правило, при относительно низких частотах регистрации ($\nu_e \leq 10$ ГГц). В этих диапазонах проводящие полимеры, как и другие π -электронные системы, обычно обнаруживают одиночную симметричную линию с шириной между пиками $\Delta V_{\text{pp}} = 0.02–1.70$ мТл и g -факто-

ром, близким к g -фактору свободного электрона, $g_e = 2.00232$ (см.^{15,16}). Отклонение от g_e может иметь место при взаимодействии неспаренного электрона с гетероатомами или щелочными металлами допантов.^{17,18} При достаточно высоком уровне допирования вследствие увеличения электропроводности образца в его спектре ЭПР проявляется так называемая линия Дайсона,^{15,19} приводящая к асимметрии спектра. Однако при изучении проводящих полимеров при $\nu_e \leq 10$ ГГц исследователи сталкиваются с принципиальными трудностями, связанными в основном с низким спектральным разрешением и сильным спин-спиновым обменом в этом частотном диапазоне ЭПР.

Ранее на примере различных органических радикалов было показано,^{20–23} что информативность и точность метода существенно увеличиваются при переходе в двухмиллиметровый диапазон регистрации спектров ЭПР. В этом диапазоне возможна раздельная регистрация ПЦ с близкими магнитными параметрами, что позволяет более точно определять компоненты их анизотропного g -фактора, а также изучать анизотропную динамику радикалов и их микроокружения. Метод позволил достаточно подробно исследовать различные свойства *цис*- и *транс*-полиацетилена, а также релаксационные и динамические особенности нелинейных носителей заряда — солитонов — в *транс*-полиацетиле.²⁴

Настоящий обзор посвящен рассмотрению основных результатов исследования в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР структурных и конформационных свойств некоторых других проводящих полимеров, а также присутствующих в них носителей заряда, динамика которых описывается универсальными нелинейными уравнениями движения Кортевега–де Фриса.

II. Полипарафенилен

Концентрация неспаренных электронов в ППФ существенно зависит от метода полимеризации и может варьировать в пределах $10^{17}–10^{19}$ спин $\cdot \text{г}^{-1}$ (см.^{15,16}). Ширина линии при допировании увеличивается, причем такое уширение может зависеть как от степени допирования, так и от атомного номера щелочного металла допанта. Последний факт свидетельствует о значительном спин-орбитальном взаимодействии между молекулой допанта и неспаренным электроном. Как и в других проводящих полимерах, перенос заряда в слабодопированном ППФ осуществляется в основном поляронами, а в квазиметаллическом образце — биполяронами.^{8,12,14}

Методом ЭПР изучены различные образцы ППФ (в виде пленок), синтезированные электрохимическим окислением бензола в расплаве $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_4\text{NCl}–\text{AlCl}_3$; исходный вакуумированный допированный анионом Cl_3^- образец ППФ (ППФ-1); тот же образец после хранения в течение четырех дней (ППФ-2); исходный образец, контактировавший в течение нескольких секунд с кислородом воздуха (ППФ-3); исходный недопированный образец (ППФ-4) и образец, редопированный анионом BF_4^- (ППФ-5).²⁵

При регистрации в трехсантиметровом диапазоне ЭПР образцы ППФ-1, ППФ-2 и ППФ-3 демонстрируют асимметричную одиночную линию с хорошо выраженной дайсоновской формой при $g = 2.0029$ (рис. 1, а). Фактор асимметрии линии A/B (отношение амплитуд положительного и отрицательного пиков) изменяется в зависимости от проводимости образца. При удалении допанта Cl_3^- , т.е. при переходе от образца ППФ-1 к ППФ-4, указанный спектр трансформируется в аксиально-симметричный с $g_{\perp} = 2.0034$ и $g_{\parallel} = 2.0020$ (рис. 1, б). Это сопровождается уширением линий спектра, а также резким уменьшением концентрации спинов и носителей заряда (табл. 2). Необходимо отметить, что ни в случае ППФ, ни в случае других π -сопряженных полимеров, изученных ранее в трехсантиметровом диапазоне регистрации ЭПР, не регистрировались аксиально-симмет-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки проводящих полимеров.

Полимер	Сингония	Параметры, нм			Ссылки
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ППФ	Моноклинная	0.779	0.562	0.426	8
	Ромбическая	0.781	0.553	0.420	8
ПТ	Гексагональная	0.950	0.620	1.220	9
ПП	Моноклинная	—	0.341	0.718	10
ПАНИ	Моноклинная	0.705	0.860	0.950	11

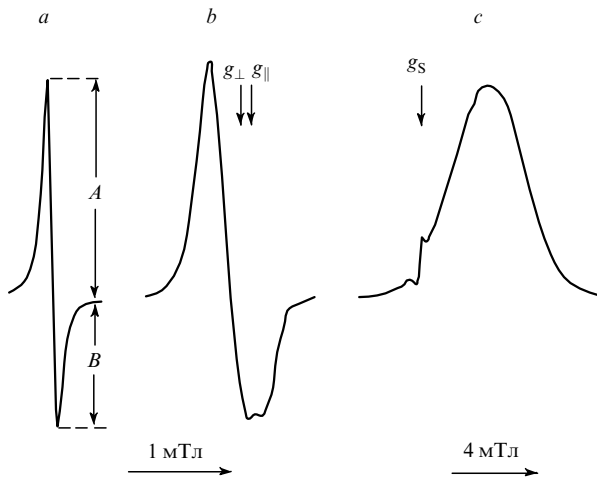


Рис. 1. Типичные 3-см спектры ЭПР поглощения образцов ППФ-1 — ППФ-3 (a), ППФ-4 и ППФ-5 (b), а также 2-мм синфазный спектр дисперсии образцов ППФ-4 и ППФ-5 (c), зарегистрированные при комнатной температуре. На правом спектре узкая линия принадлежит боковому эталону (ДВТТФ)₃PtBr₆ с $g_s = 2.00411$. Приведены измеряемые магнитные параметры.

ричные спектры.¹⁵ Указанная форма спектра остается неизменной при дальнейшем допировании нейтрального ППФ анионом BF_4^- (ППФ-5), однако в этом случае наблюдается некоторое уменьшение спиновой концентрации и изменение знака ее температурной зависимости (табл. 2). Используя разность $\Delta g = g_{\perp} - g_{\parallel} = 1.4 \cdot 10^{-3}$, из уравнения

$$\Delta E_{\sigma\pi^*} = \frac{2\lambda_C \rho_C}{\Delta g} \quad (1)$$

(здесь λ_C — константа спин-орбитального взаимодействия неспаренного электрона с ядром углерода и ρ_C — плотность электрона на углероде)²⁶ можно вычислить минимальную энергию возбуждения неспаренного электрона $\Delta E_{\sigma\pi^*} = 5.2$ эВ, близкую к энергии первого потенциала ионизации полициклических ароматических углеводородов.¹³ Таким образом, парамагнитные центры в ППФ-4 и ППФ-5 могут быть локализованы вблизи полициклических углеводородных шпиков, что и предсказывалось ранее.¹⁵

В двухмиллиметровом диапазоне ЭПР образцы ППФ-4 и ППФ-5 демонстрируют колоколообразный сигнал (рис. 1, c), который возникает в результате проявления эффекта быстрого адиабатического прохождения неоднородно уши-

Таблица 2. Концентрация парамагнитных центров (N), электропроводность на постоянном (σ_{dc}) и переменном (σ_{ac}) токе ($\nu_e = 140$ ГГц), параметр асимметрии линии (A/B), ширина линии (ΔB_{PP}) и время спин-решеточной релаксации (τ_1) образцов полипарафенилена при $T = 300$ К.

Параметры	Образец				
	ППФ-1	ППФ-2	ППФ-3	ППФ-4	ППФ-5
$N \cdot 10^{-17}$, спин $\cdot \text{г}^{-1}$	120	320	210	4	0.6
σ_{dc} , См $\cdot \text{м}^{-1}$	$10^3 - 10^4$	—	—	10^{-6}	1
$\sigma_{ac} \cdot 10^{-5}$, См $\cdot \text{м}^{-1}$	3	4	1.4	—	—
A/B	2.3	2.5	1.4	—	—
ΔB_{PP} , мТл	0.09	0.12	0.22	0.37 ^a	0.47 ^a
$\tau_1 \cdot 10^6$, с	0.4	0.5	0.2	~ 100	~ 100

^a Приведена ширина высокопольной спектральной компоненты.

ренной линии.²⁷ Время спин-решеточной релаксации ПЦ в этих образцах, оцененное на основании их спектров, равно $\tau_1 \cong 10^{-4}$ с. Более подробно эффекты быстрого прохождения будут рассмотрены ниже.

Из анализа формы спектров ЭПР 3-см и 2-мм диапазонов была установлена скорость спин-спиновой обмена ПЦ в нейтральном и редопированном ППФ, $\nu_{ex} = 4 \cdot 10^7$ с⁻¹ (см.²⁵). В ППФ-1 эта величина составляет $1.8 \cdot 10^8$ с⁻¹ из-за большей концентрации и подвижности ПЦ. Изотропный g -фактор $\langle g \rangle = -\frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp})$ нейтрального образца близок к g -фактору полимера, допированного анионом Cl_3^- . Этот факт указывает на усреднение компонент g -тензора ПЦ вследствие спиновой 1D-диффузии вдоль полимерной цепи образца ППФ-1 с минимальной скоростью

$$\nu_{1D}^0 \geq \frac{(g_{\perp} - g_{\parallel})\mu_B B_0}{h} \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора, B_0 — напряженность магнитного поля и h — постоянная Планка. Для образца ППФ, допированного анионом Cl_3^- , эта величина составляет $\nu_{1D}^0 \geq 6.8 \cdot 10^6$ с⁻¹. Действительно, эффективная скорость спиновой 1D-диффузии, вычисленная из уравнения

$$(\Delta B_{PP}^{\text{mob}})^3 = \frac{\gamma_e (\Delta B_{\perp}^{\text{loc}})^4}{\nu_{1D}} \quad (3)$$

(здесь $\Delta B_{PP}^{\text{mob}}$ — ширина линии между пиками образцов ППФ-1, $\Delta B_{\perp}^{\text{loc}}$ — ширина перпендикулярной компоненты спектра образцов ППФ-4 и ППФ-5, γ_e — гиромангнитное отношение для электрона), оказалась равной $\nu_{1D} \cong 9 \cdot 10^{10}$ с⁻¹ при комнатной температуре. Температурная зависимость электропроводности образца ППФ-1, определенная на переменном токе из функции $A/B(T)$, имеет вид $\sigma_{ac}(T) \sim T^{-1/3}$. Это показывает, что в допированном ППФ реализуется несколько механизмов проводимости, в том числе межцепочечный прыжковый перенос заряда с переменной длиной прыжка (VRH) и изоэнергетическое туннелирование носителей заряда. Резкое уменьшение спиновой концентрации, скоростей спиновой обмена и релаксационных процессов при редопировании образца (переход от ППФ-1 к ППФ-4) свидетельствует об аннигиляции большинства поляронов, чья 1D-диффузия определяет эффективную электронную релаксацию всей спиновой системы.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать заключение, что в предельно допированном ППФ-1 заряд переносится в основном подвижными поляронами, в то время как в ППФ-5 реализуется перенос заряда диамагнитными биполяронами.

При электрохимическом замещении аниона Cl_3^- анионом BF_4^- локализация последнего может отличаться от локализации допанта в исходном образце. Морфология ППФ, редопированного анионом BF_4^- , может быть близка к таковой в нейтральной пленке (ППФ-4).

Было установлено,²⁵ что пленка ППФ, синтезированного из расплава $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4\text{NCl} - \text{AlCl}_3$, характеризуется уменьшением числа бензоидных мономеров и увеличением хиноидных. Это приводит к более упорядоченной структуре и планарной конформации полимера, что, по-видимому, и препятствует коллапсу спиновых носителей заряда в биполярон в предельно допированном полимере. При редопировании анионы «вымываются», вследствие чего увеличивается плотность упаковки полимерных цепей. Это может препятствовать внутрифибриллярному введению анионов BF_4^- и вести к локализации молекул допанта в межфибрилярном свободном объеме полимерной матрицы. Такой конформационный переход, по-видимому, ведет к изменению механизма переноса заряда в процессе редопирования ППФ.

III. Политиофен

Спектр ЭПР 3-см диапазона нейтрального ПТ демонстрирует одиночную симметричную линию с $g \cong 2.0026$ и шириной $\Delta B_{pp} = 0.8$ мТл,¹⁵ что свидетельствует о локализации спина на полимерной цепи и его слабом взаимодействии с атомами серы. Низкая концентрация ПЦ ($N \cong 7 \cdot 10^{-5}$ спина на мономерную единицу) связана со сравнительно низкой дефектностью этого соединения. Сигнал ЭПР слабо допированного поли(3-метил)тиофена представляет собой суперпозицию гауссовой линии локализованных ПЦ с $g_1 = 2.0035$ и $\Delta B_{pp} \cong 0.7$ мТл и лоренцовой линии с $g_2 = 2.0029$ и $\Delta B_{pp} = 0.15$ мТл, последняя характерна для делокализованных ПЦ.²⁸ Общая концентрация ПЦ в этом образце составляет $\sim 3 \cdot 10^{19}$ спин \cdot см⁻³ или около одного спина на 300 тиофеновых колец. После допирования остается одна лоренцевская компонента, симметричная вплоть до уровня допирования $z \leq 0.25$ (z — число молекул допанта, приходящееся на одну мономерную единицу полимера), которая становится асимметричной (линия Дайсона) при $z > 0.3$. Появление линии Дайсона сопровождается существенным уменьшением времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации,²⁹ что может быть следствием роста размерности системы. Анализ зависимости парамагнитной восприимчивости $\chi(z)$ показывает, что в процессе допирования в полимере растет число парамагнитных поляронов, которые при больших значениях z рекомбинируют в диамагнитные биполяроны.

В двухмиллиметровом диапазоне ЭПР были изучены порошкообразные образцы ПТ,³⁰ содержащие различные противоионы. Данные образцы были получены электрохимически из тиофена и битиофена.

В трехсантиметровом диапазоне ЭПР образцы ПТ, синтезированные из тиофена и допированные анионами BF_4^- , ClO_4^- и I_3^- , демонстрируют симметричные линии с $g \cong g_c$ и шириной ΔB_{pp} , незначительно изменяющейся в широком температурном диапазоне (табл. 3), в то время как в спектре ПТ, синтезированного из битиофена и допированного анионом I_3^- , линии заметно уширяются с повышением температуры.

Спектры ПТ, зарегистрированные в 2-мм диапазоне ЭПР, отличаются большим разнообразием (рис. 2). Для полимеров ПТ(BF_4^-) и ПТ(ClO_4^-) характерны аксиально-симметричные спектры, свидетельствующие о локализации ПЦ на полимерных цепях. Аналогичная картина, по-видимому,

Таблица 3. Концентрация парамагнитных центров (N), электропроводность (σ_{dc}), ширина линии (ΔB_{pp}), компоненты g -тензора, а также энергия возбужденного электронного состояния ($\Delta E_{\sigma\pi^*}$) образцов политиофена при $T = 300$ К.

Параметр	Образцы политиофена, допированные анионами			
	I_3^-	BF_4^-	ClO_4^-	ClO_4^- ^a
$N \cdot 10^{-19}$, спин \cdot г ⁻¹	2	8	5	10
$\sigma_{dc} \cdot 10^3$, См \cdot м ⁻¹	0.5	1.2	16	11
ΔB_{pp} , мТл				
3-см диапазон ^b	0.75(0.80)	0.23(0.34)	0.46(0.52)	0.70(0.25)
2-мм диапазон	6.5	1.5	2.6	0.5
$g_{ }$	2.00679 ^c	2.00412	2.00230	2.00232 ^c
g_{\perp}	2.00232 ^c	2.00266	2.00239	2.00364 ^c
$\Delta E_{\sigma\pi^*}$, эВ	1.6	4.0	7.0	4.5

^a Образец синтезирован из дитиофена; ^b в скобках приведены значения ΔB_{pp} при 77 К; ^c значения вычислены из уравнения $\langle g \rangle = \frac{1}{3}(g_{\perp} + 2g_{||})$.

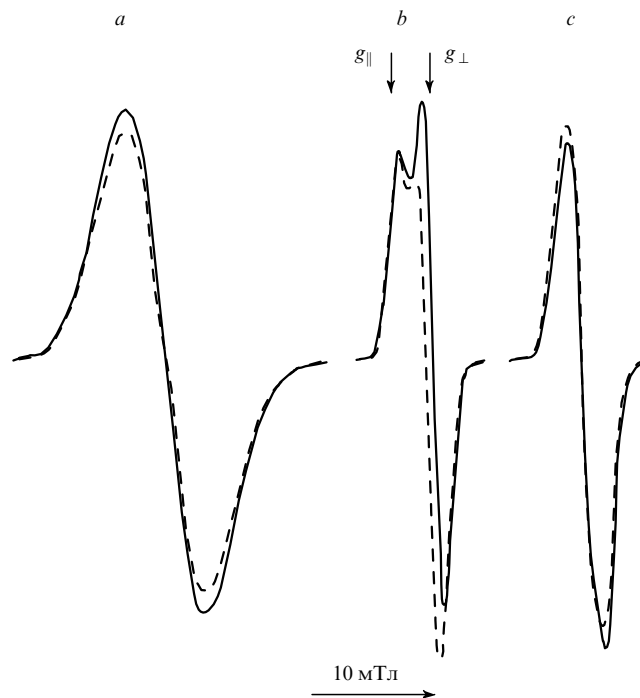


Рис. 2. Типичные 2-мм спектры ЭПР поглощения политиофена, электрохимически синтезированного из тиофена, допированного анионами I_3^- (а), BF_4^- (b) и ClO_4^- (с), зарегистрированные при $T = 300$ К (сплошная линия) и 200 К (пунктирная линия).

реализуется и в случае ПТ(I_3^-), уширение спектра ЭПР которого может происходить из-за большего спин-орбитального взаимодействия ПЦ с противоионами.

В табл. 3 представлены магнитно-резонансные параметры, вычисленные из спектров ЭПР двухмиллиметрового диапазона, электропроводность указанных образцов, измеренная на постоянном и переменном токах (σ_{dc} и σ_{ac}) и энергии возбуждения электрона на ближайший уровень ($\Delta E_{\sigma\pi^*}$). Анализ приведенных данных показывает, что в ряду анионов $\text{I}_3^- \rightarrow \text{BF}_4^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$ величина $\Delta E_{\sigma\pi^*}$ возрастает более чем в 4 раза. Такой переход ведет также к росту проводимости пленки и существенному изменению концентрации ПЦ. Это может свидетельствовать о переносе заряда в ПТ как поляронами, так и биполяронами, соотношении концентраций которых зависит от природы и числа введенных в полимер анионов. Ширина спектральных линий ПТ оказалась более чувствительной к изменению частоты регистрации, что указывает на меньший спиновый обмен в этом полимере по сравнению, например, с ПА^{24,31} и ППФ.²³

При понижении температуры образца ПТ(BF_4^-) в перпендикулярной компоненте его спектра ЭПР проявляется линия Дайсона без заметного изменения интенсивности сигнала. Величина A/B монотонно увеличивается в температурном интервале 100–300 К, что указывает на рост электропроводности образца σ_{ac} , как это происходит в классических полупроводниках с низкой размерностью. Зная характерный размер частиц полимера δ и используя зависимость $A/B(\delta)$, для аморфных полупроводников пониженной размерности³² можно оценить электропроводность образца, а также подвижность μ и частоту 1D-диффузии носителей заряда по формуле

$$\sigma_{ac} = N\mu e = \frac{Ne^2 v_{1,3D} c_{1,3D}^2}{kT}, \quad (4)$$

где c_{1D} — постоянная решетки. Вычисленные таким образом величины σ_{ac} , μ_{1D} и v_{1D} для ПТ(BF_4^-) составили соответст-

венно $3.6 \cdot 10^2 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3.2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре.³⁰

Политиофен, синтезированный из битиофена и допированный анионом ClO_4^- , характеризуется одиночной симметричной линией ЭПР в 3-см диапазоне, ширина которой монотонно уменьшается от 0.7 до 0.25 мТл при снижении температуры от 300 до 77 К. В 2-мм диапазоне ЭПР этот образец также демонстрирует одиночную линию в широком температурном интервале, что свидетельствует о переносе в нем заряда в основном делокализованными ПЦ. При увеличении температуры от 100 до 200 К ($T_c \cong 200 \text{ К}$) парамагнитная восприимчивость этого образца существенно уменьшается, а при дальнейшем росте температуры резко возрастает (рис. 3). Это сопровождается соответствующим изменением ширины линии, причем функции $\Delta B_{\text{pp}}(T)$ и $\chi(T)$ антибатны (см. рис. 3). Такой эффект может быть объяснен аннигиляцией полярных пар в биполяроны при изменении температуры от 100 К до T_c и последующим распадом биполярона на полярны при $T > T_c$, по-видимому, из-за интенсификации либрационных колебаний полимерных цепей. Если принять линейную зависимость скорости распада биполярнов от частоты либраций полимерных цепей, то по зависимости $\chi(T)$ можно оценить энергию активации последнего процесса, которая оказалась равной $E_a \cong 0.16 \text{ эВ}$ при $T > T_c$. Такая полярон-биполяронная трансформация, по-видимому, и является причиной указанного выше необычного уширения линии ЭПР этого образца в 3-см диапазоне, наблюдающегося при повышении температуры.

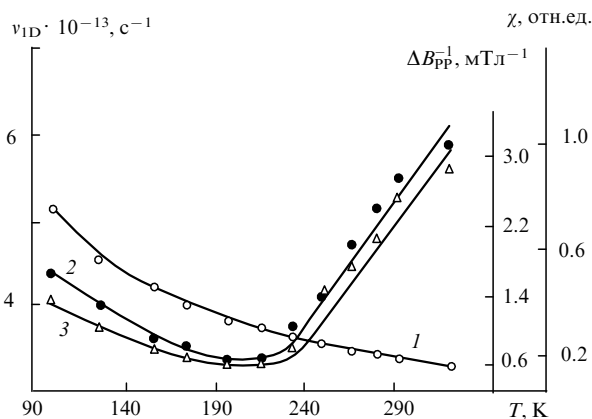


Рис. 3. Температурные зависимости скорости диффузии носителей заряда v_{1D} вдоль полимерной цепи (1), относительной парамагнитной восприимчивости χ (2) и обратной ширины линии ΔB_{pp} (3) политиофена, электрохимически синтезированного из битиофена и допированного противоионом ClO_4^- .

В спектре ЭПР полибитиофена, как и в спектре политиофена, при низких температурах проявляется дайсоновская линия, что является отражением изменения электропроводности пленки. Принимая неизменной концентрацию полярнов и биполярнов и используя указанную выше процедуру, можно установить скорость 1D-диффузии носителей заряда в образце (рис. 3). При комнатной температуре эта величина оказалась равной $v_{1D} = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, что по порядку величины близко к v_{1D} , определенной для полярнов в допированном ПАНИ,³³ в котором преобладает межцепочечный перенос заряда. Слабая температурная зависимость скорости 1D-диффузии носителей заряда в битиофене также свидетельствует о превалировании межцепочечного переноса заряда в этом полимере и о его повышенной размерности.

IV. Полипиррол

Нейтральный ПП в 3-см диапазоне регистрации ЭПР характеризуется сложным спектром, представляющим собой суперпозицию узкой (0.04 мТл) и более широкой (0.28 мТл) линий с типичным для π -сопряженных и ароматических соединений значением $g = 2.0026$ (см.¹⁵). Концентрация ПЦ в нейтральном ПП соответствует одному спину на несколько сотен мономерных циклов. Ширина и интенсивность узкой линии спектра носят активационный характер, в то время как более широкая компонента следует закону Кюри. Это указывает на существование в нейтральном ПП двух типов ПЦ с разными релаксационными параметрами.

В этом же диапазоне регистрации ЭПР допированный ПП характеризуется интенсивной одиночной узкой ($\sim 0.03 \text{ мТл}$) линией с $g = 2.0028$, которая следует закону Кюри в температурном интервале 30–300 К.¹⁵ Большинство полученных ранее результатов свидетельствует о том, что за спектр ЭПР этого полимера не ответственны носители заряда, поскольку отсутствуют корреляции магнитной восприимчивости и концентрации носителей заряда, а также ширины линии и подвижности носителей. Это может быть интерпретировано как образование бесспиновых биполярнов в ПП при его допировании. Таким образом, сигнал ЭПР допированного ПП не может дать достаточной информации о процессах проводимости.

В этом случае более эффективным может оказаться метод спинового зонда, основанный на введении в исследуемую систему стабильного нитроксильного радикала.³⁴ Однако до настоящего времени этот метод редко использовался для изучения проводящих полимеров.^{34,35} Это прежде всего вызвано тем, что низкое спектральное разрешение при $\nu_e \leq 10 \text{ ГГц}$ не позволяет разделять все компоненты g - и A -тензоров и, следовательно, затрудняет раздельное определение магнитных параметров нитроксильных радикалов и ПЦ, локализованных на полимерных цепях, а также установление диполь-дипольного взаимодействия между различными ПЦ. Так, в работе³⁵ изучался электрохимически синтезированный ПП, в котором нитроксильный радикал был ковалентно связан с пиррольным кольцом. Однако несмотря на значительную концентрацию введенного в полимер нитроксильного радикала, в 3-см спектре ЭПР этого образца не было линий, соответствующих спиновой метке.

Метод спинового зонда оказался более эффективным при изучении допированного ПП в 2-мм диапазоне регистрации спектра ЭПР.³⁶

На рис. 4 приведены спектры ЭПР нитроксильного радикала 4-карбокситетраметил-1-пиперидилоксила, введенного в качестве зонда и противоиона в неполярную модельную систему и ПП (электрохимически) одновременно. Спектр ЭПР спин-модифицированного ПП в 3-см диапазоне регистрации представляет собой суперпозицию линий зонда, который характеризуется временем вращательной корреляции $\tau_c \geq 10^{-7} \text{ с}$, и наложенной на него одиночной линией локализованных на цепи ПЦ (R) (рис. 4, a). Указанное наложение индивидуальных спектров препятствует раздельному определению магнитных резонансных параметров зонда и радикала R в ПП, а также анализу диполь-дипольного уширения их спектральных компонент.

Спектр ЭПР спин-модифицированной полимерной системы в двухмиллиметровом диапазоне регистрации более информативен (рис. 4, b). В спектре полностью разрешаются все канонические компоненты нитроксильного зонда, что позволяет непосредственно определять главные значения его g - и A -тензоров. Кроме этого, в области Z-компоненты спектра зонда в ПП регистрируется аксиально-симметричный спектр радикала R с магнитными параметрами $g_{\parallel}^R = 2.00380$, $g_{\perp}^R = 2.00235$ и $\Delta B_{\text{pp}} = 0.57 \text{ мТл}$.

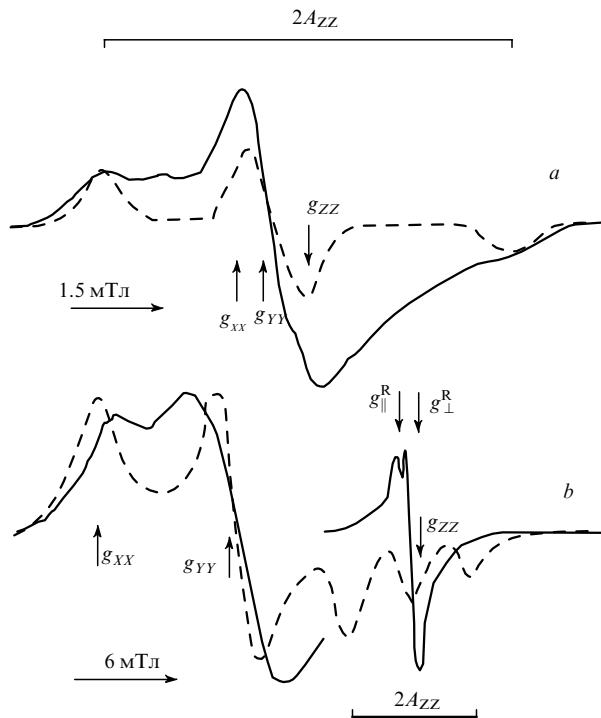


Рис. 4. Спектры ЭПР поглощения нитроксильного радикала 4-карбокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксил, введенного в качестве спинового зонда в замороженный (120 К) толуол (пунктирная линия) и проводящий полипиррол (сплошная линия). Диапазон регистрации: *a* — 3-см, *b* — 2-мм. На рисунке (*a*) показан анизотропный спектр локализованных парамагнитных центров R, а также измеряемые магнитные параметры зонда и радикала R.

Форма спектра этого радикала свидетельствует о его локализации на полимерной цепи, т. е. о переносе заряда в ПП бесспиновыми биполяронами, как это происходит в ППФ(BF₄⁻) и ПТ(BF₄⁻). Разность $\Delta g = g_{\parallel}^R - g_{\perp}^R = 1.45 \cdot 10^{-3}$ соответствует возбужденной электронной конфигурации в R с энергией возбуждения $\Delta E_{\sigma\pi^*} = 5.1$ эВ, которая близка к энергии возбуждения электрона в нейтральном ППФ.

Нитроксильный зонд в неполярном толуоле характеризуется следующими магнитными параметрами: $g_{XX} = 2.00987$, $g_{YY} = 2.00637$, $g_{ZZ} = 2.00233$, $A_{XX} = A_{YY} = 0.6$ и $A_{ZZ} = 3.31$ мТл. В проводящем ПП величина g_{XX} уменьшается до 2.00906, в то время как X- и Y-компоненты спектра зонда уширяются на 4 мТл (рис. 4, *b*). Из анализа формы спектра зонда можно сделать заключение об отсутствии быстрых движений этого радикала в ПП (время корреляции $\tau_c \leq 10^{-7}$ с) даже при сравнительно высоких температурах, что связано, по-видимому, с малым размером области локализации зонда, не превышающем 1 нм.

В нейтральном ПП отсутствуют фрагменты со значительным дипольным моментом. Диполь-дипольными взаимодействиями между радикалами можно пренебречь, поскольку концентрации зонда и локализованных на цепи ПЦ малы. Указанные изменения магнитно-резонансных параметров зонда при переходе от модельной неполярной системы к проводящей полимерной матрице могут происходить вследствие кулоновского взаимодействия активного фрагмента зонда и бесспиновых носителей заряда — биполяронов. Эффективный электрический дипольный момент ближайшего к зонду биполярона, вычисленный из сдвига компоненты g_{XX} , составил $\mu_v = 2.3$ Д. Сдвиг компоненты g_{XX} g-фактора зонда может быть вычислен в рамках электростатического взаимодействия диполей зонда и биполярона с

использованием следующего приема. Потенциал электрического поля, индуцированного биполярном в месте локализации зонда, определяется выражением³⁷

$$E_d = \frac{kT}{\mu_u} (x \coth x - 1), \quad (5)$$

$$x = \frac{2\mu_u\mu_v}{4\pi\epsilon_0 kTr^3},$$

где μ_u — электрический дипольный момент зонда, ϵ и ϵ_0 — диэлектрические постоянные ПП и вакуума соответственно, r — расстояние между активным фрагментом нитроксильного радикала и биполярном. Используя зависимость приращения изотропной константы сверхтонкого взаимодействия зонда под действием электростатического поля микро-окружения $\Delta a = 7.3er_{NO}I^{-1}E_d$ (здесь r_{NO} — расстояние между атомами N и O активного фрагмента зонда, I — резонансный интеграл перекрытия C=C-связи), а также соотношение $\partial g_{XX}/\partial A_{ZZ} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ мТл для 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксильных радикалов,²¹⁻²³ можно записать следующее уравнение для величины Δg_{XX} :

$$\Delta g_{XX} = 6 \cdot 10^{-3} \frac{er_{NO}kT}{I\mu_u} (x \coth x - 1). \quad (6)$$

Принимая $\mu_u = 2.7$ Д,³⁸ $\mu_v = 2.3$ Д и $r_{NO} = 0.13$ нм,²⁶ получаем $r = 0.92$ нм.

Скорость спин-спиновой релаксации, определяющая ширину спектральной линии радикала, может быть записана в виде $\tau_{2(D)}^{-1} = \tau_{2(0)}^{-1} + \tau_{2(D)}^{-1}$, где $\tau_{2(0)}^{-1}$ — скорость релаксации радикала, невзаимодействующего с окружением, и $\tau_{2(D)}^{-1}$ — приращение скорости релаксации за счет диполь-дипольного взаимодействия. Характеристическое время такого взаимодействия τ_c в поликристаллическом образце может быть вычислено из уширения спектральных линий $\delta(\Delta B_{X,Y})$.³⁹

$$\begin{aligned} \tau_{2(D)}^{-1} &= \gamma_e \delta(\Delta B_{X,Y}) = \\ &= \frac{1}{2} \langle \Delta\omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = \frac{1}{5} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1) N \sum_{r_0}^N \sum_r^N \frac{(3 \cos^2 \vartheta - 1)^2}{r_1^3 r_2^3},$$

$$J(\omega_e) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2}.$$

Здесь μ_0 — магнитная проницаемость вакуума, $\hbar = h/2\pi$, $\omega_e = 2\pi\nu_e$ — частота регистрации и ϑ — угол между векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 . Для большинства конденсированных систем высокой вязкости выполняется неравенство $\omega_e \tau_c \gg 1$, поэтому, усредняя по углам $\sum \Sigma (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2 (r_1^{-3} r_2^{-3}) = 6.8r^{-6}$, используя равенство $\gamma_e \delta(\Delta B_{X,Y}) = 7 \cdot 10^8$ с⁻¹ и рассчитанное выше значение $r = 0.92$, получаем $\tau_{2(D)}^{-1} = \gamma_e \delta(\Delta B_{X,Y}) = 3 \langle \Delta\omega^2 \rangle \tau_c$ или $\tau_c = 8.1 \cdot 10^{-11}$ с. Принимая во внимание, что среднее время между трансляционными прыжками зависит от коэффициента диффузии D и средней длины прыжка, равной произведению постоянной решетки c_{1D} на полуширину делокализации спина на носителе заряда $N_p/2$, $\tau_c = 1.5 \langle c_{1D}^2 N_p^2 \rangle > D^{-1}$, и учитывая типичное для проводящих полимеров значение $D \approx 5 \cdot 10^{-7}$ м²·с⁻¹, получаем $\langle c_{1D} N_p \rangle = 3$ нм, что примерно соответствует четырем пиррольным кольцам. Эта величина близка к ширине биполярона в полипирроле и полианилине, однако значительно меньше величины N_p , полученной для полибитиофена.⁴⁰

Таким образом, форма спектра ЭПР спин-модифицированного ПП, зарегистрированного в 2-мм диапазоне, свидетельствует о крайне медленных ротационных движениях зонда, по-видимому, вследствие достаточно плотной упаковки полимерных цепей в ПП. Взаимодействие бесспи-

новых носителей заряда с активным фрагментом спинового зонда приводит к перераспределению спиновой плотности между атомами N и O нитроксильного радикала и, вследствие этого, к изменению его магнитно-резонансных параметров. Это дает возможность определять расстояние между радикалом и цепью, по которой движется носитель заряда, а также эффективную длину биполярона в хаотически ориентированном полимерном полупроводнике.

V. Полианилин

Известно,⁴¹ что для полианилина (ПАНИ) характерен переход изолятор/проводник, происходящий при протонировании или окислении полимера, т.е. при переходе его формы эмералдин основание (ЭО-форма) к форме эмералдин соль (ЭС-форма). Это соединение отличается от других сопряженных полимеров рядом особенностей. Так, в отличие от ППФ, ПТ и ПП, в ПАНИ в сопряжении принимают участие как бензольные кольца, так и атомы азота. При протонировании или окислении проводимость полимера увеличивается более чем на 10 порядков при неизменном числе электронов на полимерной цепи.⁴² Полианилин в ЭО-форме является изолятором, эта форма аморфна и содержит следы ЭС-формы, в то время как ЭС-форма ПАНИ содержит высокопроводящие кристаллические домены с характеристическим размером 5 нм,¹¹ распределенные в аморфной фазе ЭО.

Окисление или протонирование ЭО-формы ПАНИ сопровождается монотонным увеличением концентрации ПЦ и сужением линии от 0.2 до 0.05 мТл в спектре ЭПР 3-см диапазона.^{28,43} Парамагнитная восприимчивость низкопроводящего ПАНИ следует закону Кюри, что свидетельствует об образовании в цепи полимера одиночных поляронов, в то время как в ЭС-форме ПАНИ зарегистрированы Паули-спины, характерные для поляронной решетки высокопроводящего полимера.^{43,44}

Спиновая динамика в ПАНИ была изучена комбинированными методами спектроскопии ЭПР и ЯМР.⁴⁵ Полученные в изолированных цепях ЭС-формы ПАНИ частотные зависимости $\tau_{1p} \sim \omega_p^{1/2}$ (для ядерных спинов) и $\Delta B_{pp}^{-1} \sim \omega_c^{1/2}$ (для электронных спинов) были интерпретированы в рамках 1D-диффузии поляронов, происходящей со скоростью $v_{1D} > 10^{13} \text{ c}^{-1}$. Анизотропия спиновой диффузии v_{1D}/v_{3D} изменяется от 10^4 в ЭО-форме до 10 в ЭС-форме ПАНИ при комнатной температуре. Полученная корреляция между спиновой динамикой и процессом переноса заряда интерпретирована в пользу преимущественно межцепочечного электронного транспорта. Однако этот вывод находится в противоречии с другой концепцией,^{11,46} предсказывающей 3D-перенос электрона в массивных металлоподобных доменах с характерным размером 5 нм и 1D-перенос электрона между этими доменами. Исследования показали, что процесс переноса заряда в ПАНИ в существенной степени определяется такими структурными параметрами, как кристаллическость образца, размер кристаллических доменов, конформация и степень ориентации цепей и т.д., которые зависят от истории образца, а также от количества введенного в него модификатора.

Ниже приведены результаты исследования магнитных и электродинамических свойств образцов ПАНИ с разной проводимостью с помощью спектроскопии ЭПР 2-мм диапазона.^{18,47}

На рис. 5 представлены спектры ЭПР 2-мм диапазона исходного и окисленного образцов ПАНИ. Анализ спектров показал, что в исходном образце стабилизируется по крайней мере два типа ПЦ, а именно иммобилизованный ПЦ (R^1) (см. рис. 5, a) с анизотропными магнитно-резонансными параметрами $g_{XX} = 2.00535$, $g_{YY} = 2.00415$, $g_{ZZ} = 2.00238$, $A_{XX} = A_{YY} = 0.33$, $A_{ZZ} = 2.3 \text{ мТл}$ и более подвижный ПЦ (R^2) с $g_{\perp} = 2.00351$, $g_{\parallel} = 2.00212$. Относительная концентрация этих радикалов N_i зависит как от степени окисления, так и

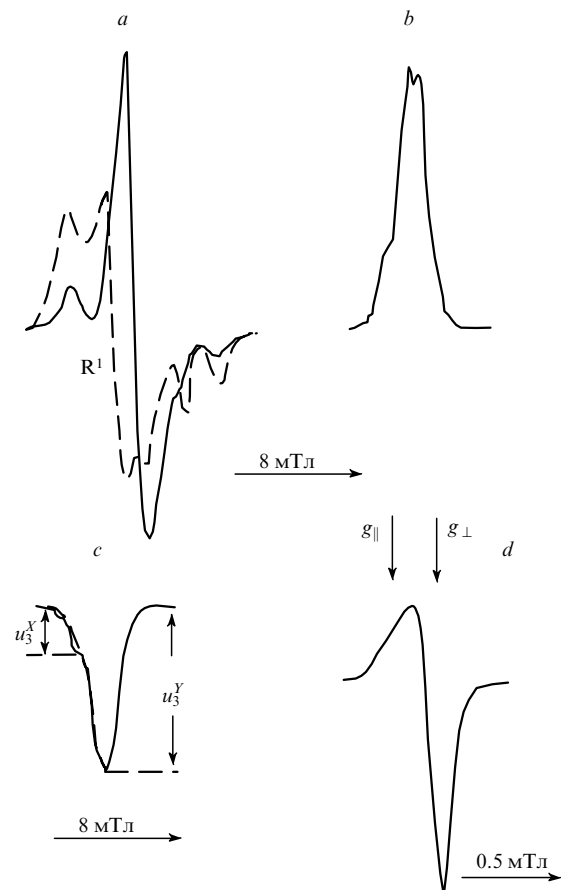


Рис. 5. Типичные 2-мм спектры ЭПР поглощения (a, d), а также синфазной (b) и квадратурной (c) составляющих сигнала дисперсии нейтрального (a-c) и окисленного ($z = 0.53$) (d) полианилина, зарегистрированные при $T = 300 \text{ K}$. Пунктирными линиями показаны спектр поглощения локализованного на цепи радикала R^1 (a) и квадратурная составляющая сигнала дисперсии нейтрального образца при $T = 200 \text{ K}$ (c).

от температуры образца (рис. 6, a). Концентрация ПЦ обоих типов растет с ростом z (табл. 4), что может быть объяснено увеличением числа спиновых носителей заряда и образованием поляронной решетки в ПАНИ при $z \geq 0.3$.

Парамагнитный центр R^1 с анизотропным спектром ЭПР можно отнести к локализованному на полимерной цепи радикалу $(-C_6H_4-\dot{N}H-C_6H_4-)^+$. Его магнитные параметры несколько отличаются от параметров близкого по структуре радикала $-C_6H_4-\dot{N}-C_6H_4-$ (см.²⁶). Это связано, по-видимому, с меньшей локализацией неспаренного электрона на атоме азота ($\rho_N^{\pi} = 0.39$) и с более плоской конформацией последнего радикала. Вклад СН-групп радикала в величину g_{XX} мал ($g_{XX} \cong 1.7 \cdot 10^{-5}$, см. работу²⁶), поэтому им можно пренебречь. Энергии возбужденных электронных конфигураций радикала R^1 равны $\Delta E_{\pi\pi^*} = 3.8 \text{ эВ}$ и $\Delta E_{\sigma\pi^*} = 6.5 \text{ эВ}$ при $\rho_N^{\pi} = 0.61$ (см.⁴⁸).

Усредненный g -фактор радикалов R^1 $\langle g \rangle = \frac{1}{3}(g_{XX} + g_{YY} + g_{ZZ})$ близок к изотропному g -фактору парамагнитных центров R^2 $\langle g \rangle = \frac{1}{3}(2g_{\perp} + g_{\parallel})$. Поэтому за спектр ЭПР радикала R^2 может быть ответствен полярон, диффундирующий вдоль полимерной цепи с эффективной скоростью $v_{1D}^0 \geq 10^9 \text{ c}^{-1}$ (см. уравнение (2)).

При окислении исходного образца ПАНИ до достижения им степени окисления $z = 0.53$ происходит монотонное сужение перпендикулярной компоненты спектра ЭПР и увеличение парамагнитной восприимчивости (табл. 4), что является дополнительным свидетельством образования в высокопроводящем ПАНИ областей с высокой спиновой плотностью и

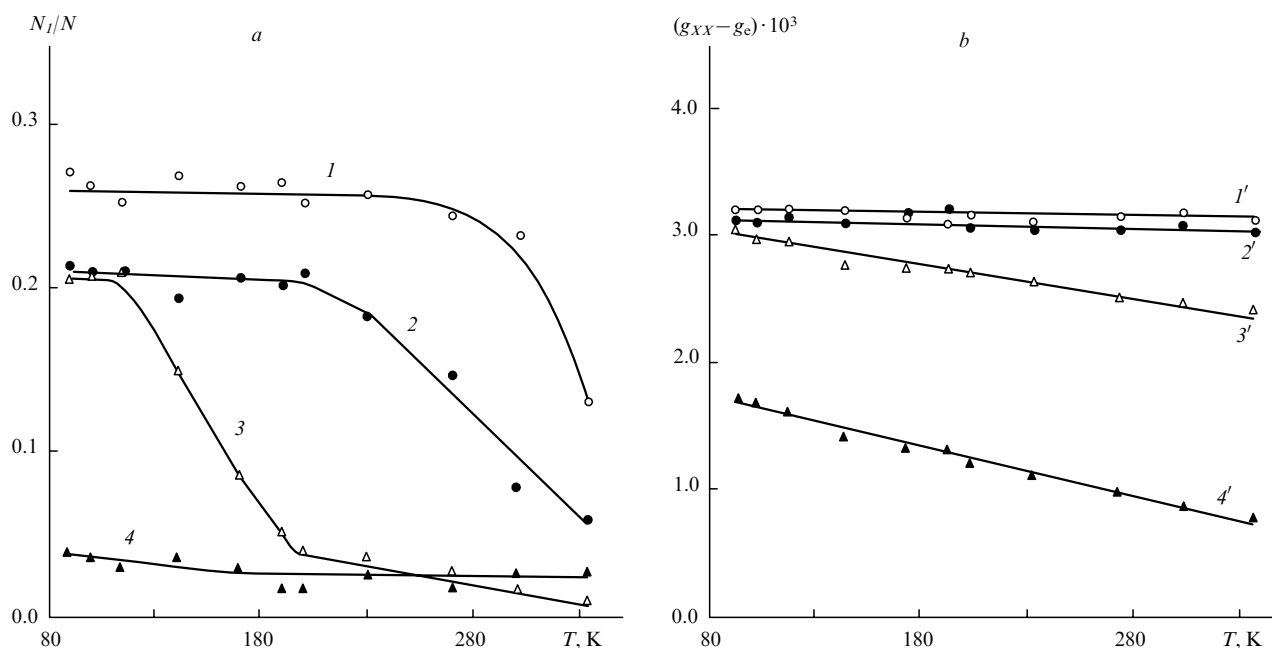


Рис. 6. Температурные зависимости относительной концентрации N_1/N (a) и g_{xx} -фактора (b) парамагнитных центров R^1 , локализованных в полианилине со степенью окисления $z = 0$ (1, 1'), < 0.01 (2, 2'), 0.02 (3, 3') и 0.2 (4, 4').

быстрым спин-спиновым обменом. Этот факт, а также уменьшение g -фактора радикала R^2 с ростом z может быть связано с уменьшением спиновой плотности на ядре атома азота и с изменением конформации полимерных цепей. Известно,¹¹ что валентный угол $C-N-C$ в ПАНИ увеличивается на 22° при переходе от ЭО- к ЭС-форме. Расчет показывает, что это может изменить величину g_{\perp} лишь на несколько процентов. Более существенное изменение этого магнитного параметра вызывает изменение двугранного угла θ , т.е. угла между плоскостями соседних бензольных колец. Принимая во внимание зависимость интеграла перекрывания p_z -орбиталей атомов азота и находящегося в пара-

положении к нему атома углерода бензольного кольца ПАНИ от двугранного угла ($I \sim \cos\theta$)¹³ и полагая $\theta = 56^\circ$ для исходного ЭО,⁴⁹ можно вычислить эффективный двугранный угол и спиновую плотность на атоме азота в ЭС-форме ПАНИ с $z = 0.2$, которые равны соответственно $\theta = 33^\circ$ и $\rho_N^{\pi} = 0.42$. Уменьшение угла θ приводит к росту интеграла переноса и, следовательно, к большей делокализации неспаренного электрона на бензольных кольцах. Таким образом, изменение магнитных параметров при окислении ПАНИ отражает переход к более планарной конформации цепей.

Таблица 4. Зависимость электропроводности (σ_{dc}), критической температуры (T_0), восприимчивости по Паули (χ_P), плотности состояний на уровне Ферми [$n(\epsilon_F)$], расстояния между уровнем полярона и уровнем Ферми (Δ_3), длины локализации полярона (L), концентрации парамагнитных центров (N), ширины линии (ΔB_{pp}) и времени спин-спиновой релаксации (τ_2) образцов полианилина при $T = 300$ К от степени их окисления z .

Параметр	Степень окисления z							
	0.00	0.01	0.02	0.06	0.20	0.30	0.39	0.53
σ_{dc} , $См \cdot м^{-1}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	100	270	560	1780
$T_0 \cdot 10^{-4}$, К	—	14	—	—	1.2	—	0.97	0.18
$\chi_P \cdot 10^6$	~ 0.8	3	—	—	51	—	86	101
$n(\epsilon_F)$, $эВ^{-1} \cdot моль^{-1}$	0.04	0.09	—	—	1.6	—	2.7	3.2
Δ_3 , ^a эВ	—	0.04	—	—	0.33	—	0.52	0.61
L , нм	—	0.2	—	—	1.1	—	1.2	6.8
$N \cdot 10^{-19}$, спин $\cdot г^{-1}$	1.0	1.2	3.2	4.7	22	55	91	195
$\tau_2 \cdot 10^8$, ^b с	0.62	0.64	0.82	2.3	5.2	4.5	5.0	15.0
ΔB_{pp} , мТл								
3-см диапазон	1.06	1.02	0.80	0.28	0.125	0.145	0.125	0.035
2-мм диапазон	1.50	1.45	1.31	—	0.60	—	0.29	0.162

^a Значения Δ_3 рассчитаны по формуле $\Delta_3 = 0.5\hbar^2(3\pi^2N)^{2/3}m_c^{-1}$; ^b величины τ_2 рассчитаны по формуле $\tau_2^{-1} = 0.866\gamma_e \Delta B_{pp}$.

Важно отметить, что форма спектра ЭПР радикала R^2 в ЭС-форме ПАНИ с $z = 0.2$ претерпевает серьезные изменения при 300 К. Если при $z < 0.2$ и $T \leq 300$ К для этого образца справедливо неравенство $g_{\perp} > g_{\parallel}$, то при $z = 0.2$ и $T \geq 300$ К, наоборот, $g_{\parallel} > g_{\perp}$ (см. рис. 5). Последнее неравенство остается неизменным при $z \geq 0.2$ в температурном интервале $90 \leq T \leq 330$ К. Аналогичная трансформация спектра зарегистрирована нами ранее⁵⁰ при насыщении образца ПАНИ парами воды и объяснена существенным изменением конформации радикала R^2 вследствие образования H_2O -мостиков между полимерными цепями. В описываемом же случае изменение формы линии может быть объяснено трансформацией полимерных цепей.

В спектрах ЭПР образцов ПАНИ с $z \geq 0.3$ зарегистрированы также компоненты сверхтонкой структуры, возникающей вследствие взаимодействия неспаренного электрона с протонами соседних бензольных колец. Изотропная константа сверхтонкого взаимодействия a_H не коррелирует с величиной z и варьирует для разных образцов в пределах 5.0–9.6 мкТл, что соответствует спиновой плотности $\rho_H^{\pi} = (2.2-4.3) \cdot 10^{-3}$. Плотность неспаренного электрона, делокализованного на двух бензольных кольцах раствора ЭО-формы ПАНИ в диоксане, составляет $\rho_H^{\pi} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ (см. 48). Поэтому полученные данные свидетельствуют о делокализации неспаренного электрона на большем числе бензольных колец из-за более планарной конформации изученных образцов ЭС.

В спектрах ЭПР 2-мм диапазона образцов ПАНИ зарегистрированы куполообразные составляющие с гауссовым распределением спиновых пакетов (рис. 5, *b, c*), интенсивность и форма которых зависит от амплитуды B_m и частоты ω_m высокочастотной модуляции, амплитуды магнитной составляющей радиочастотного поля B_1 , а также от времен спин-спиновой τ_1 и спин-решеточной τ_2 релаксации ПЦ. Появление таких сигналов вызвано эффектами быстрого адиабатического прохождения неоднородно уширенной линии²⁷ и может быть объяснено следующим образом.

Форма отдельного спин-пакета в ПАНИ определяется временными параметрами τ_1 , τ_2 , $(\gamma_e \Delta B_{PP})^{-1}$, ω_m^{-1} , $(\gamma_e B_m)^{-1}$, $(\gamma_e B_1)^{-1}$ и $B_1(dB_0/dt)^{-1}$. Расстояние между разнесенными спин-пакетами равно $\Delta\omega_{ij}$ и линейно зависит от частоты регистрации. При переходе в большие магнитные поля частота спинового обмена ν_{ex} между ПЦ с $S = -\frac{1}{2}$ и $g \cong 2$, находящихся на расстоянии r , уменьшается по закону⁵¹

$$\nu_{ex} \sim \frac{4\mu_B^2}{r^3} \exp\left[\frac{-0.25B_0^2 r^6}{\mu_B^2}\right],$$

вследствие чего взаимодействие между спин-пакетами падает, а их ширина становится зависимой от частоты регистрации.⁵²

$$\Delta B_{PP} = \Delta B_{PP}^0 + \frac{\Delta\omega_{ij}^2}{8\nu_{ex}}. \quad (8)$$

При адиабатическом прохождении насыщенного сигнала (т.е. когда $\gamma_e \omega_m B_m \ll \gamma_e^2 B_1^2$ и $s = \gamma_e B_1 (\tau_1 \tau_2)^{1/2} \geq 1$, где s — фактор насыщения ЭПР-сигнала) устанавливается стационарная траектория вектора намагниченности ПЦ, и на осях Z , $-Z$ и $-X$ регистрируются следующие проекции сигнала, например дисперсии U ,⁵³ с функцией формы $g(v_e)$

$$U = u_1 g'(v_e) \sin(\omega_m t) + u_2 g(v_e) \sin(\omega_m t - \pi) + u_3 g(v_e) \sin(\omega_m t \pm \pi/2). \quad (9)$$

Для ЭО-формы ПАНИ реализуется случай $\omega_m \tau_1 > 1$, поэтому сигнал дисперсии определяется в основном последними двумя членами уравнения (9). В этом случае времена релаксации могут быть определены из центральных амплитуд этих компонент по следующим формулам:⁵⁴

$$\tau_1 = \frac{3\omega_m(1+6\Omega)}{\gamma_e^2 B_{10}^2 \Omega(1+\Omega)}, \quad (10, a)$$

$$\tau_2 = \frac{\Omega}{\omega_m}, \quad (10, б)$$

где $\Omega = u_3 u_2^{-1}$ и B_{10} — значение B_1 при $u_1 = -u_2$.

В спектрах ЭПР ЭС-формы ПАНИ эффекты прохождения менее заметны, поэтому времена релаксации могут быть вычислены по формулам⁵⁴

$$\tau_1 = \frac{\pi u_3}{2\omega_m u_1}, \quad (11, a)$$

$$\tau_2 = \frac{\pi u_3}{2\omega_m(u_1 + 11u_2)}. \quad (11, б)$$

На рис. 7 представлены температурные зависимости эффективных времен релаксации ПЦ в различных образцах ПАНИ. Как видно, время спин-решеточной релаксации уменьшается с ростом z , что свидетельствует об увеличении числа и размера квазиметаллических доменов в ЭС-форме ПАНИ. Из рисунка также следует, что для ПАНИ характерна температурная зависимость вида $\tau_1^{-1} \sim NT^l$, где $l = 3-4$ при $z \leq 0.02$ и $l = 0.3$ при $0.02 < z \leq 0.20$, что является следствием резкого изменения скорости переноса энергии со спинового ансамбля на решетку полимера и сменой механизма транспорта заряда в процессе окисления ПАНИ.

Величины τ_1 и τ_2 являются эффективными и определяются временами релаксации локализованных и подвижных ПЦ — радикалов R^1 и R^2 с концентрациями N_1 и N_2 соответственно, поэтому для общего случая можно записать

$$N\tau_{1,2}^{-1} = N_1(\tau_{1,2}^{-1})_{loc} + N_2(\tau_{1,2}^{-1})_{mob}, \quad (12)$$

где $N = N_1 + N_2$. Это уравнение позволяет отдельно определить релаксационные параметры пиннингovaných и подвижных ПЦ в полимере.

Рассмотрим возможность использования метода ЭПР спектроскопии двухмиллиметрового диапазона для изучения динамики полимерных цепей в ПАНИ и других проводящих полимерах, в которых ПЦ обладают значительной

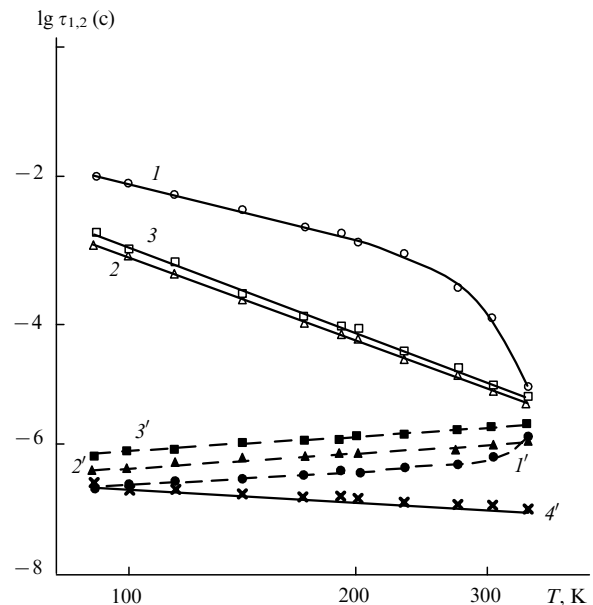


Рис. 7. Температурные зависимости эффективных времен спин-решеточной τ_1 (кривые 1–3) и спин-спиновой τ_2 (кривые 1'–4') релаксации парамагнитных центров в полианилине со степенью окисления $z = 0$ (1), $z < 0.01$ (2), 0.02 (3) и 0.2 (4).

анизотропией магнитных параметров. Из рис. 6, b видно, что величина g_{XX} радикала R^1 сложным образом зависит от степени окисления z и температуры ПАНИ. Уменьшение этого параметра при увеличении z и/или температуры может быть объяснено как ростом полярности микроокружения радикала R^1 , так и ускорением мелкомасштабных колебаний полимерной цепи и, следовательно, локализованного на ней радикала. Движения макромолекул в этом и других проводящих полимерах анизотропны и характеризуются временем корреляции $\tau_c \geq 10^{-7}$ с (см.^{34,55}). Спектры поглощения «линейного» ЭПР обычно не чувствительны к сверхмедленным движениям, поэтому такие молекулярные процессы лучше изучать с использованием метода переноса СВЧ-насыщения (ПН-ЭПР).⁵⁶

Метод ПН-ЭПР основан на введении в изучаемую систему нитроксильной метки или зонда и регистрации спектра этого радикала в условиях быстрого прохождения насыщенного сигнала. При вращении ПЦ для спиновых пакетов, определенным образом ориентированных относительно направления внешнего магнитного поля, указанные условия могут не выполняться, вследствие чего форма общего спектра будет изменяться. Ранее было показано,²³ что наиболее чувствительным к анизотропной молекулярной динамике параметром является отношение компонент квадратурной составляющей сигнала дисперсии $K_{mov} = u_3^X/u_3^Y$. Чувствительность метода ПН-ЭПР также зависит от анизотропии магнитных параметров ПЦ и частоты регистрации.⁵⁶ Учитывая, что ПЦ, локализованные на полимерной цепи, сами являются парамагнитными метками и характеризуются значительной анизотропией магнитных параметров, можно ожидать увеличения эффективности этого метода при исследовании проводящих соединений в 2-мм диапазоне ЭПР.

Как видно из рис. 5, c, параметр K_{mov} увеличивается при повышении температуры образца. Это является результатом анизотропных либрационных реориентаций пиннингованных поляронов около выделенной оси X полимерных цепей. Время корреляции либраций цепей, рассчитанных из спектров ПН-ЭПР по методике, изложенной в работах²¹⁻²³, составило для исходного образца ПАНИ

$$\tau_c = 2.4 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{0.046}{kT}\right) \text{ с}$$

в области температур $200 \leq T \leq 90$ К (рис. 8). При более высоких температурах время корреляции изменяется по закону

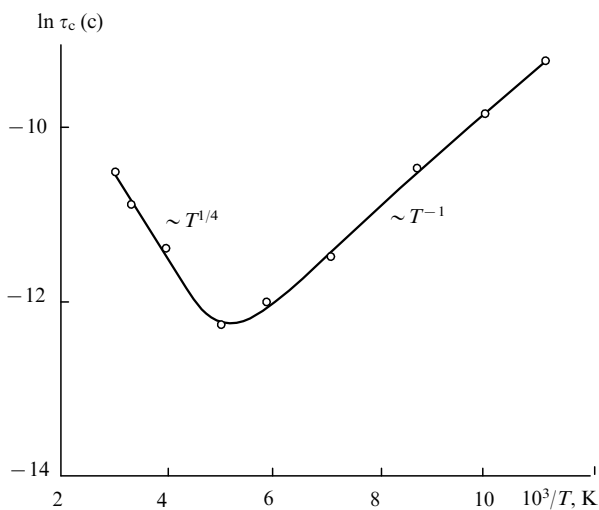


Рис. 8. Аррениусовская зависимость времени корреляции τ_c -анизотропных либрационных колебаний полимерных цепей в ЭО-форме полианилина со степенью окисления $z = 0$.

$$\tau_c(T) = 61.1 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \text{ с,}$$

где

$$T_0 = \frac{18.1}{kn(\epsilon_F)L^3} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ К.}$$

Здесь T_0 — постоянная перколяции, зависящая от плотности состояний $n(\epsilon_F)$ на уровне Ферми ϵ_F , L — длина локализации носителя заряда. Принимая $n(\epsilon_F) = 4.5 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, можно получить длину локализации полярона в нейтральном ПАНИ, которая равна 0.53 нм, и наиболее вероятную длину 3D-прыжка полярона между цепями $R = 0.39L \times (T_0/T)^{1/4} = 3.1$ нм при $T = 300$ К. Полученные данные свидетельствуют о тесной взаимосвязи молекулярной и спиновой динамики в ЭО-форме ПАНИ. При увеличении τ_c или существенном уменьшении B_1 спектр ПН-ЭПР становится не чувствительным к молекулярной динамике, и в этом случае $K_{mov} \cong 0.07$. На основании этих данных можно оценить максимальное значение τ_c , регистрируемое в 2-мм диапазоне ЭПР, которое равно $\sim 10^{-4}$ с при 90 К.

Рассмотрим динамические параметры полярона в ПАНИ. Как и в случае подвижного солитона в транс-полиацетиле,²⁴ диффузия полярона вдоль полимерной цепи характеризуется трансляционным пропагатором движения $P_{tr}(r, r_0, \tau)$. Эта величина определяет вероятность нахождения i -го спина в момент времени $t = \tau$ в области $r + dr$ относительно нового положения j -го спина, который в начальный момент времени располагался в точке r_0 относительно i -го спина.

Решая уравнение броуновской диффузии

$$\frac{\partial P_{tr}(r, r_0, \tau)}{\partial t} = \mathbf{D}_{tr} \Delta P(r, r_0, \tau), \quad (13)$$

находят пропагатор диффундирующего полярона при начальном условии $P_{tr}(r, r_0, \tau) = \delta(r_0 - r)$, где $\mathbf{D}_{tr} = [D_i]$ и \mathbf{i} — единичный вектор молекулярной системы координат. Для 1D-системы данный пропагатор в явном виде определяется следующим соотношением:³⁹

$$P(r, r_0, \tau)_{1D} = (4\pi v_{1D}\tau)^{1/2} \exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{4v_{1D}^2\tau}\right] \exp(-v_{3D}\tau). \quad (14)$$

Подвижный полярон в месте нахождения других электронных или ядерных спинов индуцирует локальное магнитное поле $B_{loc}(t)$, влияя тем самым на времена релаксации последних. Поэтому время релаксации можно выразить через частотную функцию $\tau_{1,2} = f[J(\omega)]$, где

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau.$$

Здесь $J(\omega)$ — функция спектральной плотности. Автокорреляционная функция осциллирующего в дискретной системе локального поля $B_{loc}(t)$ равна

$$G(\tau) = c_{1D} \sum_{r_0}^n \sum_r^n A(r_0, t) P(r, r_0, \tau) F(r_0) F^*(r) dr_0 dr, \quad (15)$$

где $A(r, t)$ — вероятность нахождения спина на расстоянии r в момент времени t , равная спиновой концентрации N , $F(r)$ — вероятность нахождения двух спинов на расстоянии r в момент времени t . Для частот $\omega \ll v_{1D}c_{1D}^2(r-r_0)^{-2}$ функция спектральной плотности будет иметь вид⁵⁷

$$J(\omega) = NJ_{1D}(\omega) \sum \sum F(r_0) F^*(r) f_{1D}(|r-r_0|), \quad (16)$$

где $N = N_1 + (1/\sqrt{2})N_2$ — вероятность нахождения спина

в начальный момент времени в положении r_1 , $J_{1D}(\omega) = (2\pi v_{1D} v_e)^{-1/2}$ при $v_{3D} \ll v_e \ll v_{1D}$ и $J_{1D}(\omega) = (2\pi v_{1D} v_{3D})^{-1/2}$ при $v_{3D} \gg v_e$, $F(r_0)F^*(r)/f_{1D}(|r - r_0|) = (3\cos^2\vartheta - 1)^2 r_1^{-3} r_2^{-3}$, ϑ — угол между векторами r_1 и r_2 .

Времена релаксации ПЦ в ПАНИ характеризуются зависимостью $\tau_{1,2} \sim N\omega_e^{1/2}$ (см.^{45,58}), поэтому экспериментальные результаты, приведенные на рис. 7, могут быть интерпретированы в рамках модуляции спиновой релаксации 1D-диффузией полярона и его межцепочечным скачковым 3D-переносом со скоростями v_{1D} и v_{3D} соответственно. Поскольку электронная релаксация определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием между эквивалентными электронами и ядерными спинами, то при условии $S = I = \frac{1}{2}$ уравнения для скоростей релаксации³⁹ в поликристаллическом образце можно записать в более простом виде

$$\begin{aligned} \tau_1^{-1} &= \langle \Delta\omega^2 \rangle [J(\omega_e) + 4J(2\omega_e)] = \\ &= 1.16 \cdot 10^{-43} N(v_{1D})^{-1/2} \sum \sum_i, \end{aligned} \quad (17, a)$$

$$\begin{aligned} \tau_2^{-1} &= \frac{1}{2} \langle \Delta\omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)] = \\ &= 4.13 \cdot 10^{-38} (v_{1D})^{-1/2} [(v_{3D})^{-1/2} + \\ &+ 2.28 \cdot 10^{-6}] \sum \sum_i, \end{aligned} \quad (17, б)$$

где $\sum \sum_i$ — решеточная сумма, равная для ПАНИ $1.21 \cdot 10^{57} \text{ м}^{-6}$.

На рис. 9 представлены температурные зависимости скоростей диффузии v_{1D} и v_{3D} парамагнитных центров в некоторых образцах ПАНИ при спиновой делокализации на пяти мономерных единицах. Как видно, анизотропия спиновой динамики максимальна в исходном образце (ЭО-форма) и уменьшается с ростом степени окисления z . При сравнительно высокой степени окисления ($z \geq 0.2$) величины τ_1 и τ_2 приблизительно равны и слабо зависят от температуры ввиду сильного спин-спиновой обмена в металлоподобных

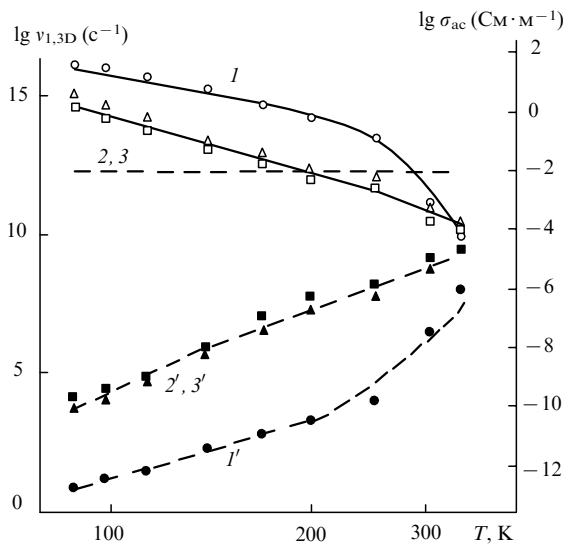


Рис. 9. Температурные зависимости скоростей диффузии поляронов вдоль цепи (v_{1D}) и между цепями (v_{3D}) в полианилине со степенью окисления $z = 0$ (1), < 0.01 (2), 0.02 (3), а также электропроводности σ_{ac} , рассчитанной в рамках изоэнергетического (сплошные линии) и активационного (пунктирные линии) межцепочечного переноса заряда. Горизонтальная линия соответствует эффективному значению v_{3D} , рассчитанному для полианилина с $z \geq 0.3$ из уравнений (16) и (17) при условии $\tau_1 \approx \tau_2$.

доменах и повышенной размерности системы. Принимая $\tau_2^{-1} \approx \tau_1^{-1}$, можно рассчитать значение v_{3D} . Оно оказалось равным $1.6 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ для образцов ПАНИ с $z \geq 0.2$ (рис. 9). Рассчитанные значения v_{1D} существенно меньше скорости 1D-диффузии полярона, полученной для ПАНИ магнитно-резонансными методами в низких полях регистрации.⁴⁵

Ранее было показано,⁴⁵ что анизотропия спиновой диффузии в ПАНИ при комнатной температуре остается достаточно высокой вплоть до $z = 0.6$, однако, из рис. 9 следует, что отношение v_{1D}/v_{3D} остается достаточно высоким лишь в нейтральном и слабоокисленном образцах. Размерность ПАНИ при окислении растет за счет усиления взаимодействия между полимерными цепями, поэтому спиновая диффузия в этом полимере становится почти изотропной при $z \geq 0.2$, что характерно для классических 3D-полупроводников. Этот факт является однозначным доказательством образования массивных квазиметаллических доменов в окисленном полимере, увеличения его размерности и кристалличности, что было подтверждено нами при исследовании ПАНИ методом рентгеновской дифракции.⁴⁷ При окислении полимера концентрация ловушек электронов уменьшается, что приводит к уменьшению вероятности рассеяния электронов на фонах решетки и, следовательно, к меньшей температурной зависимости релаксационных и динамических параметров носителей заряда в ПАНИ, как это происходит в классических неорганических аморфных полупроводниках.⁵⁹

Если принять тождественность коэффициентов диффузии D спиновых и диамагнитных носителей заряда, из уравнения (4) можно получить величину σ_{1D} , которая для образца с $0 \leq z \leq 0.02$ при комнатной температуре будет равна $10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, в то время как величина σ_{3D} в этом диапазоне изменения z будет расти от $1.0 \cdot 10^{-3}$ до $0.5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. При условии $v_{1D} \approx v_{3D}$ эти величины составят $\sigma_{1D} = (5-18) \cdot 10^3$ и $\sigma_{3D} = (3-10) \cdot 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Таким образом, скорость межцепочечного переноса заряда растет с увеличением z , что дополнительно подтверждает факт роста в ПАНИ числа и размера квазиметаллических 3D-доменов.

В ПАНИ, как и в других квазиодномерных полимерных полупроводниках, могут быть реализованы различные процессы переноса заряда, такие как перенос заряда вдоль π -сопряженной цепи, а также межцепочечный и межфибрилярный перенос заряда. Очевидно, что вклад каждого из этих процессов в общую проводимость будет зависеть от метода синтеза, структуры и степени окисления полимера, а также от динамики нелинейных возбуждений.

Данные, полученные в 2-мм диапазоне регистрации ЭПР, позволяют более корректно и полно определять механизм переноса заряда в ПАНИ. Как показано выше, ЭО-форма ПАНИ демонстрирует сильную зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры. Это означает, что прыжки неспаренного электрона в ПАНИ сопровождаются поглощением или эмиссией минимального числа фононов решетки полимера. Поскольку связь спина с решеткой в ЭО-форме ПАНИ достаточно сильная, в этой системе преобладают многофононные процессы переноса заряда. Поэтому для исследования спиновой динамики в аморфных областях ПАНИ может быть использован подход, предложенный для описания движения солитонов в слабодипированном транс-ПА.⁶⁰

Суть данного подхода состоит в фонон-связанном межцепочечном туннелировании заряда между изоэнергетическими уровнями носителей при кулоновском взаимодействии солитона с зарядом q_1 и иона с противоположным зарядом q_2 . Избыточный заряд $\Delta q = q_1 - q_2$ может с конечной вероятностью фонон-связанно переноситься на нейтральный носитель, движущийся вдоль соседней полимерной цепи. Если в момент такого переноса носитель заряда будет также находиться вблизи иона, то его энергия до и после переноса заряда останется неизменной. В этом случае компоненты электро-

проводности полимера, в котором заряд переносится между солитонными уровнями, будут определяться вероятностью нахождения солитона вблизи заряженного иона, а также вероятностью нахождения энергий носителей заряда в пределах kT .

$$\sigma_{dc} = \frac{k_1 e^2 \gamma(T) \xi N_0}{kTR_0} \exp\left(\frac{-2k_2 R_0}{\xi}\right) = \sigma_0 T^n, \quad (18, a)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{ac} &= \frac{e^2 N_i^2 N_0 \xi_{\parallel}^2 \xi_{\perp}^2 v_e}{384kT} \left[\ln \frac{2v_e}{N_0 \gamma(T)} \right]^4 = \\ &= \sigma_0 v_e T^{-1} \left[\ln \frac{k_3 v_e}{T^{n+1}} \right]^4, \end{aligned} \quad (18, б)$$

где $k_1 = 0.45$, $k_2 = 1.39$ и k_3 — константы, $\gamma(T) = \gamma_0 \times (T/300)^{n+1}$ — частота скачков носителя заряда, $\xi = (\xi_{\parallel} \xi_{\perp}^2)^{1/3}$, ξ_{\parallel} и ξ_{\perp} — усредненная, параллельная и перпендикулярная длина носителя заряда соответственно, $N_0 = N_n N_{ch} (N_n + N_{ch})^{-2}$ (N_n и N_{ch} — число нейтральных и заряженных носителей на мономерную единицу соответственно), $R_0 = [(4\pi N_i)/3]^{-1/3}$ — типичное расстояние между ионами с концентрацией N_i . Приведенные выше температурные зависимости были получены экспериментально для слабодопированного *транс*-ПА^{61,62} и других проводящих полимеров.^{63,64} Можно показать, что в рамках рассматриваемого подхода справедливо соотношение

$$\frac{\sigma(v_e \rightarrow \infty)}{\sigma(v_e \rightarrow 0)} = \frac{\exp(1.9k_1)}{k_1^4}, \quad (19)$$

где $k_1 = (0.4\pi N_i \xi_{\parallel}^2 \xi_{\perp}^2)^{-1/3}$ — константа. Расчет показал, что для ПАНИ $\sigma_{ac}/\sigma_{dc} \cong 130$ при $v_e = 140$ ГГц.

Необходимо отметить, что описанный подход справедлив в случае переноса заряда носителями малого радиуса, каковыми являются солитоны. Данный подход может быть использован также для интерпретации спиновой динамики и в других сопряженных полимерах,⁶⁴ например, в тетрагидрофульвалене (см. ниже), в котором перенос заряда осуществляется нелинейными возбуждениями малого радиуса.⁶⁵ По-видимому, его также можно использовать и для интерпретации спиновой динамики в ПАНИ при условии существования в этом полимере N_n поляронов с зарядом q и N_{ch} биполяронов с зарядом $2q$.

На рис. 9 представлена температурная зависимость электропроводности σ_{ac} , вычисленная с учетом $n = 12.9$, $\sigma_0 = 2.8 \cdot 10^{-12}$ См·м⁻¹·с·К для исходного образца ЭО-формы и $n = 12.6$, $\sigma_0 = 8.8 \cdot 10^{-14}$ См·м⁻¹·с·К для образцов с $0.02 \geq z > 0$, а также $k_3 = 1 \cdot 10^{24}$ с·К ^{$n+1$} . Из рисунка следует хорошее соответствие экспериментальных $v_{1D}(T)$ и теоретических $\sigma_{ac}(T)$ зависимостей, полученных для этих образцов. Принимая во внимание, что проводимость ПАНИ следует закону $\sigma_{dc}(T) \sim T^a$ ($a = 12-20$) при низком уровне окисления,⁴⁷ можно сделать заключение о реализации рассмотренного механизма переноса заряда в ПАНИ с $z \leq 0.02$.

Значительная температурная зависимость величины σ_{ac} может наблюдаться также при термической активации носителей заряда с энергией активации E_a с их энергетического уровня, расположенного в запрещенной зоне, в зону проводимости. В этом случае величины σ_{dc} и σ_{ac} будут определяться из уравнений⁶¹

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (20, a)$$

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 v_e^{\gamma} T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (20, б)$$

где γ — константа, изменяющаяся в пределах $0.3 < \gamma < 0.8$ в зависимости от размерности системы. Действительно, экспериментальные зависимости $v_{3D}(T)$ можно аппроксимировать функцией $\sigma_{ac}(T)$, рассчитанной из уравнения (20, б) при

$\gamma = 0.8$, $\sigma_{ac}^0 = 3.2 \cdot 10^{-18}$ См·м⁻¹·с^{0.8}·К⁻¹, $E_a = 0.06$ эВ ($T \leq 240$ К), $\sigma_{ac}^0 = 9.1$ См·м⁻¹·с^{0.8}·К⁻¹, $E_a = 0.9$ эВ ($T \geq 240$ К) для образца с $z = 0$ и при $\sigma_{ac}^0 = 1.4 \cdot 10^{-11}$ См·м⁻¹·с^{0.8}·К⁻¹, $E_a = 0.13$ эВ для образцов с $0.02 \geq z > 0$ (рис. 9). Функция $\sigma_{dc}(T)$ исходного образца, однако, имеет больший наклон, чем это должно следовать из уравнения (20, б). Поэтому активационный механизм переноса заряда, по-видимому, может быть реализован только в полимере с промежуточной степенью окисления.

Температурная зависимость электропроводности ПАНИ с $z \geq 0.2$ следует закону $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$.⁴⁷ Это является свидетельством переноса заряда в окисленном ПАНИ в рамках модели скачков с переменной длиной прыжка.⁶⁶ В этом случае для компонент электропроводности системы с размерностью d можно записать⁶⁶

$$\sigma_{dc} = 0.39 v_0 e^2 \left[\frac{n(\epsilon_F) L}{kT} \right]^{1/2} \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/(d+1)}\right], \quad (21, a)$$

$$\sigma_{ac} = \frac{2}{3} \pi^2 e^2 k T n^2(\epsilon_F) L^5 v_e \left[\ln \frac{v_0}{v_e} \right]^4, \quad (21, б)$$

где v_0 — предельная частота прыжка, примерно равная частоте оптического фонона решетки ($v_{ph} \sim 10^{13}$ с⁻¹).

Используя экспериментально полученные значения $n(\epsilon_F)$ и зависимости $\sigma_{dc}(T)$, можно определить величину $v_0 = 3.2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. В табл. 4 приведены константы L , T_0 и Δz для различных образцов ПАНИ. Из приведенных данных следует, что длина локализации полярона приблизительно равна длине когерентности кристаллических доменов в ЭС-форме ПАНИ,¹¹ что свидетельствует о 3D-делокализации электронов в этих областях.

В ПАНИ с $z = 0.53$ заряд переносится между кристаллическими квазиметаллическими доменами с характерным размером 6.8 нм (табл. 4), расположенными на расстоянии $R = 0.25L(T_0/T)^{1/2} = 4.2$ нм ($T = 300$ К). Домен состоит из полимерных цепей, свернутых в виде клубка, в которых преобладает 3D-перенос электрона и происходит сильный спин-спиновый обмен. В спектре ЭПР этого образца зарегистрировано проявление линии Дайсона вследствие увеличения его электропроводности (см. рис. 5). Принимая характерный размер частиц $r_0 \cong 2 \cdot 10^{-6}$ м, можно вычислить электропроводность полимера на переменном токе при комнатной температуре, $\sigma_{ac} = 2.5 \cdot 10^5 r_0^{-2} v_e^{-1} = 4.5 \cdot 10^5$ См·м⁻¹. Далее из уравнения (21, б) можно определить константы T_0 и L для отдельного домена ($T_0 = 2100$ К и $L = 2.5$ нм). В пределах домена происходят 3D-прыжки поляронов со скоростью $v_{3D} = 1.6 \cdot 10^{12}$ с⁻¹ на расстояние $R = 0.39L(T_0/T)^{1/4} = 1.6$ нм при $T = 300$ К. Последняя величина существенно превышает межцепочечное расстояние вследствие структурной неупорядоченности кристаллических доменов. Скорость 1D-диффузии полярона при комнатной температуре, определенная из ширины спектра ЭПР, зарегистрированного в 3-см диапазоне, составляет $v_{1D} = 2.0 \cdot 10^{12}$ с⁻¹. Близость скоростей диффузии полярона вдоль полимерных цепей и между цепями подтверждает квазитрехмерную изотропную диффузию спинового носителя заряда в окисленном полимере. Скорость переноса заряда вблизи уровня Ферми оказалась равной $v_F = (2\Delta_2 m_e^{-1})^{1/2} = 4.6 \cdot 10^5$ м·с⁻¹.

Таким образом, данные, полученные в 2-мм диапазоне регистрации спектров ЭПР, подтверждают наличие в ПАНИ высокопроводящих доменов, разделенных аморфной ЭО-фазой. При окислении полимера число и размер таких доменов увеличиваются, а также возрастает размерность системы. Этот процесс сопровождается ростом числа паулевских носителей заряда, а также увеличением концентрации поляронов. Переход от ЭО-формы ПАНИ к ЭС-форме приводит к ускорению скорости релаксационных, электродинамических процессов и изменению механизма транспорта заряда в полимере. В окисленном образце с $z \geq 0.3$ концент-

рация парамагнитных центров приблизительно равна концентрации носителей заряда. Это позволяет сделать заключение об 1D-переносе заряда между квазиметаллическими доменами и о 3D-переносе заряда в полярной решетке этих доменов поляронами малого радиуса в ЭС-форме ПАНИ.

VI. Политетрафлуорален

Спектры ЭПР порошкообразных образцов политетрафлуоралена, в которых мономерные единицы ТТФ соединены фенильными (ПТТФ-1) или тетрагидроантраценовыми (ПТТФ-2) мостиками, зарегистрированные в 3-см диапазоне, представляют собой суперпозицию существенно анизотропного спектра иммобилизованных ПЦ с $g_{xx} = 2.0147$, $g_{yy} = 2.0067$, $g_{zz} = 2.0028$ и почти симметричного спектра подвижных поляронов с $g = 2.0071$.^{18, 67, 68} Относительно большое значение g -тензора радикалов указывает на заметное взаимодействие неспаренного электрона с ядром атома серы. Время спин-решеточной релаксации нейтрального образца ПТТФ-1 демонстрирует температурную зависимость вида $\tau_1 \sim T^{-\alpha}$, где $\alpha \approx 2$ при $100 < T < 150$ К и $\alpha = 1$ при $150 < T < 300$ К.^{67, 68} Допирование или нагрев матрицы приводит к появлению большего числа подвижных ПЦ и к изменению их магнитных и релаксационных параметров вследствие конверсии биполяронов в парамагнитные поляроны. Однако в 3-см диапазоне регистрации спектра ЭПР из-за малого спектрального разрешения оказалось невозможным более детально проанализировать влияние релаксационных и динамических параметров различных ПЦ на электропроводящие свойства ПТТФ.

Более подробно природа, состав и динамика различных ПЦ в исходных и допированных иодом образцах ПТТФ были исследованы в 2-мм диапазоне регистрации спектров ЭПР.^{18, 23, 69}

На рис. 10, *a, c* приведены спектры поглощения ПТТФ, из которых можно более точно определить все компоненты g -тензора, а также идентифицировать линии, принадлежащие разным ПЦ. Компьютерное моделирование показало наличие в ПТТФ двух типов ПЦ с температурно-независимыми компонентами g -тензоров. В ПТТФ-1 анизотропный спектр характеризуется магнитными параметрами $g_{xx} = 2.01424$, $g_{yy} = 2.00651$, $g_{zz} = 2.00235$, в то время как ПЦ с почти симметричным спектром регистрируются при

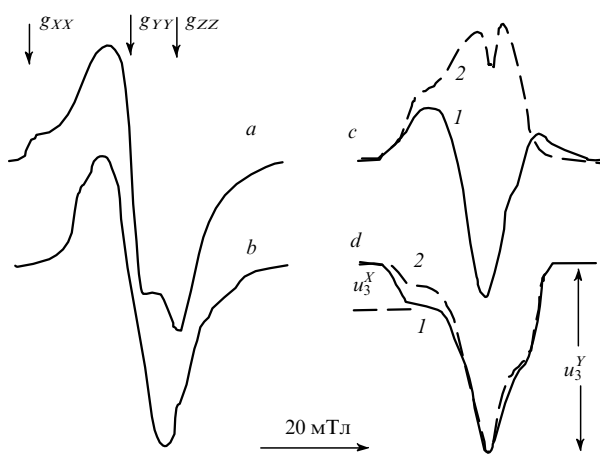


Рис. 10. Типичные 2-мм спектры ЭПР поглощения (*a, c*), а также синфазной (*b*) и квадратурной (*d*) составляющих сигнала дисперсии исходных (*a*) и допированных (*c*) образцов политетрафлуоралена, зарегистрированные при $T = 300$ (1) и $T \leq 150$ К (2). Показаны измеряемые магнитные параметры.

$g^P = 2.00706$. Главные значения g -тензора ПЦ, локализованных в ПТТФ-2, составляют $g_{xx} = 2.01292$, $g_{yy} = 2.00620$, $g_{zz} = 2.00251$, а ПЦ со слабо асимметричным спектром характеризуются параметрами $g_{\parallel}^P = 2.00961$ и $g_{\perp}^P = 2.00585$. Отношение ПЦ с разной формой спектра составляет 1 : 1.8 в ПТТФ-1 и 3 : 1 в нейтральном ПТТФ-2.

Поскольку значения усредненных g -факторов $\langle g \rangle$ обоих типов ПЦ приблизительно равны, можно сделать заключение, что в ПТТФ, как и в других проводящих полимерах, существуют ПЦ с разной подвижностью, а именно поляроны, диффундирующие вдоль полимерной цепи со скоростью $v_{1D}^0 \geq 5 \cdot 10^9$ с⁻¹, и поляроны, пиннигованные на ловушках и/или на коротких полимерных цепях.

При допировании сравнительно большие ионы иода внедряются в полимерную матрицу, увеличивая подвижность ее полимерных цепей. Это, по-видимому, является причиной роста числа делокализованных поляронов (рис. 10, *c*). Компоненты g -тензора подвижных ПЦ в ПТТФ-1 полностью усредняются, в то время как в случае ПТТФ-2 такое усреднение происходит лишь частично. Этот факт может объясняться различной структурой и конформацией мономерных звеньев полимеров.

Ширина спектральных компонент ΔB_{pp}^{loc} парамагнитных центров, пиннигованных в ПТТФ-1, слабо зависит от температуры. Однако значение ΔB_{pp}^{loc} этих ПЦ зависит от частоты регистрации, увеличиваясь от 0.28 до 0.38 и затем до 3.9 мТл ($T = 270$ К) при увеличении частоты регистрации от 9.5 до 37 и затем до 140 ГГц соответственно. Величина ΔB_{pp}^{mob} подвижных поляронов при этом изменяется от 1.0 до 1.12 и затем до 17.5 мТл. Тот факт, что подвижные ПЦ имеют более широкую линию, чем пиннигованные центры, может быть объяснен их более сильным взаимодействием с молекулами допанта. Это является типичным для проводящих полимеров,^{23, 30} однако расходится с данными, полученными ранее для ПТТФ-1 в 3-см диапазоне регистрации спектров ЭПР.^{67, 68}

При двукратном снижении температуры компоненты спектра подвижного полярона в ПТТФ-1 сужаются на 2.2 мТл, что свидетельствует о повышении подвижности полярона. Такое изменение ΔB_{pp}^{mob} аналогично сужению линии спиновых носителей заряда в классических металлах.

В области резонансных частот $37 \leq \nu_e \leq 140$ ГГц ширина линий ПЦ изменяется в соответствии с уравнением (8), что свидетельствует о слабом взаимодействии между спиновыми пакетами в этом полимере. Это приводит к тому, что в 2-мм диапазоне регистрации спектров ЭПР парамагнитные центры в ПТТФ насыщаются при относительно малых значениях B_1 , поэтому в синфазных и квадратурных составляющих их сигнала дисперсии проявляются эффекты быстрого прохождения (рис. 10, *b, d*). Для нейтрального образца ПТТФ-2 справедливо неравенство $\omega_m \tau_1 \geq 1$, следовательно, его сигнал дисперсии U определяется в основном двумя последними членами уравнения (9). Для допированных образцов выполняется условие $\omega_m \tau_1 \leq 1$, поэтому их сигнал дисперсии определяется членами u_1 и u_3 этого уравнения.

Моделирование спектров дисперсии показало, что они являются суперпозицией преобладающего асимметричного спектра локализованных поляронов с $g_{xx} = 2.01356$, $g_{yy} = 2.00603$, $g_{zz} = 2.00215$ в ПТТФ-1 и $g_{xx} = 2.01188$, $g_{yy} = 2.00571$, $g_{zz} = 2.00231$ в нейтральном ПТТФ-2 и спектра подвижных поляронов (рис. 10, *b*).

На рис. 11 представлены температурные зависимости эффективных времен релаксации ПЦ в обоих образцах ПТТФ, вычисленные из 2-мм спектров ЭПР по приведенным выше уравнениям. Величина τ_1 изменяется с температурой по закону $T^{-\alpha}$, где $\alpha \geq 3$ для пиннигованных и подвижных поляронов. Экспонента α превышает соответствующую величину, полученную ранее методом спинового эха в 3-см диапазоне регистрации спектров ЭПР.⁶⁷ Незначительное

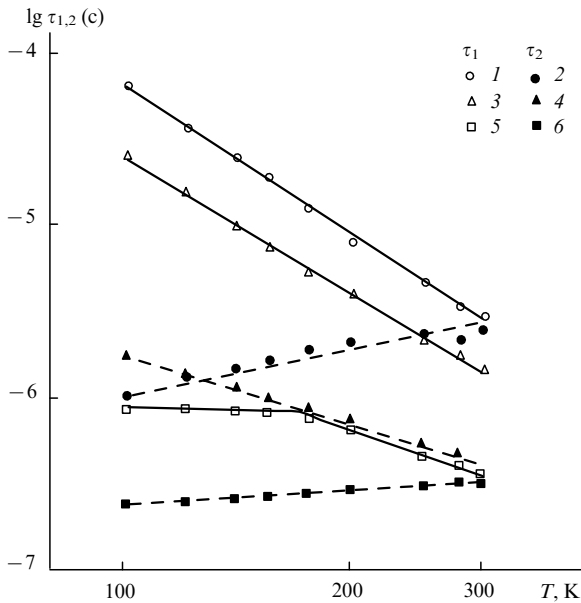


Рис. 11. Температурные зависимости эффективных времен спин-решеточной τ_1 и спин-спиновой τ_2 релаксации парамагнитных центров в образцах политетрафлуоралена-1 с уровнем допирования $z = 0.4$ (2), а также политетрафлуоралена-2 с уровнем допирования $z = 0$ (1) и 0.1 (3).

отличие величин τ_1^{mob} и τ_1^{loc} может быть вызвано, например, сильным взаимодействием между различными ПЦ.

Из рис. 10, d видно, что повышение температуры приводит к увеличению параметра $K_{\text{mov}} = u_3^X/u_3^Y$. Это, как и в случае ПАНИ, является результатом анизотропных либрационных переориентаций пиннингovaných поляронов около выделенной оси X полимерных цепей. Время корреляции таких молекулярных движений, рассчитанных по методике, изложенной в работе²³, составило для образца ПТТФ-1

$$\tau_c = 9.8 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{0.02}{kT}\right) \text{ с}$$

при максимальном значении $\tau_c \approx 10^{-4}$ с ($T = 75$ К). Энергии активации либрационных колебаний и межцепочечного переноса заряда в допированном ПТТФ-1 сопоставимы,^{67,69} что указывает на взаимодействие пиннингovaných и подвижных поляронов в этой полимерной матрице.

Величина переноса насыщения зависит не только от динамики и анизотропии магнитных параметров ПЦ, но и от уровня допирования полимера. Так, время корреляции либраций цепей образца ПТТФ-2, определенное методом ПН-ЭПР, составило

$$\tau_c = 5.2 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{0.02}{kT}\right) \text{ с}$$

При допировании цепи этого полимера становятся более жесткими, что приводит к большому наклону аррениусовской зависимости этого образца.²³

$$\tau_c = 2.4 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{0.04}{kT}\right) \text{ с}$$

Как и в случае ПАНИ, в ПТТФ реализуется как 1D-диффузия, так и 3D-прыжки полярона со скоростями v_{1D} и v_{3D} соответственно. На рис. 12 и 13 приведены температурные зависимости этих скоростей соответственно для ПТТФ-1 и ПТТФ-2, рассчитанные по уравнениям (16) и (17) с использованием данных, приведенных на рис. 11. Если принять спиновую делокализацию на поляроне, равную пяти мономерным единицам, то величина v_{1D} будет составлять

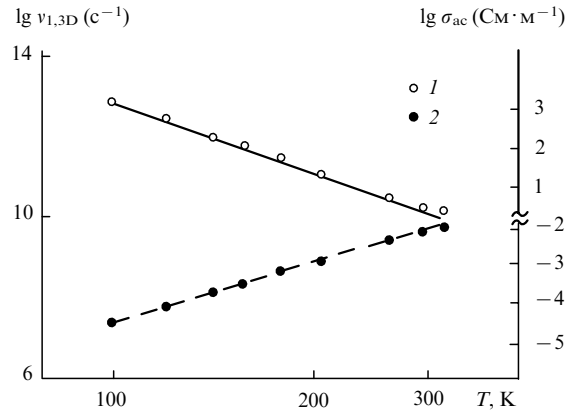


Рис. 12. Температурные зависимости скоростей диффузии поляронов вдоль цепи (v_{1D}) и между цепями (v_{3D}), а также электропроводности σ_{ac} , рассчитанной в рамках изоэнергетического (сплошная линия) и активационного (пунктирная линия) межцепочечного переноса заряда в политетрафлуоралена-1 с уровнем допирования $z = 0.4$.

$2 \cdot 10^{10}$ с⁻¹ для ПТТФ-1 и $2 \cdot 10^{12}$ с⁻¹ для нейтрального образца ПТТФ-2 при комнатной температуре. Эта величина по крайней мере на два порядка меньше частоты спиновой 1D-диффузии в ПП⁷⁰ и ПАНИ,³³ полученной ранее магнитно-резонансными методами при низких частотах регистрации, однако превышает рассчитанную ранее величину v_{1D}^0 . Анизотропия спиновой динамики, v_{1D}/v_{3D} в ПТТФ при комнатной температуре превышает 10 и увеличивается при понижении температуры.

Очевидно, что спиновая динамика играет существенную роль в процессе переноса заряда. При условии равенства коэффициента диффузии спинов и носителей заряда и при $N_2 = 6.9 \cdot 10^{-5}$ электрон на мономерную единицу компоненты проводимости ПТТФ-1, рассчитанные по уравнению (4), составляют $\sigma_{1D} \approx 0.1$ и $\sigma_{3D} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ СМ·М⁻¹ при комнатной температуре. Полученная величина σ_{1D} существенно превышает электропроводность образца, измеренную на постоянном токе ($\sigma_{dc} \approx 10^{-3}$ СМ·М⁻¹).⁶⁷ Действительно, макроскопический параметр σ_{dc} , который отражает скачковый перенос заряда между полимерными цепями, не должен превышать микропроводимость, поскольку $v_{1D} \gg v_{3D}$. При-

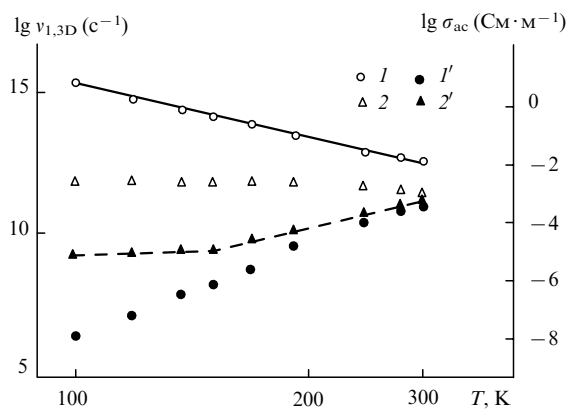


Рис. 13. Температурные зависимости скоростей диффузии поляронов вдоль цепи (v_{1D}) и между цепями (v_{3D}) в образцах политетрафлуоралена-2 с уровнем допирования $z = 0$ (1, 1') и 0.1 (2, 2'), а также электропроводности σ_{ac} , рассчитанной в рамках изоэнергетического (сплошная линия) и изоэнергетически-активационного (пунктирная линия) межцепочечного переноса заряда.

нимая во внимание разные температурные зависимости величин σ_{1D} и σ_{3D} , а также перенос заряда в ПТТФ поляронами малого радиуса,⁶⁵ можно предположить реализацию в этом образце изоэнергетического переноса заряда.⁶⁰

Как видно из рис. 12, функция $v_{1D}(T)$ хорошо коррелирует с зависимостью $\sigma_{1D}(T) = 2.4T^{-1}(81 - 13.6 \ln T)^4$, рассчитанной в рамках рассматриваемого подхода по уравнению (18, б). Согласно уравнению (18, а), изоэнергетический зарядовый транспорт должен также привести к температурной зависимости $\sigma_{dc}(T) \approx T^{12.6}$, однако экспериментально полученная величина σ_{3D} имеет температурную зависимость вида⁶⁷

$$\sigma_{3D}(T) \sim \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right).$$

Таким образом, рассматриваемый динамический процесс необходимо анализировать в рамках термически активированных прыжков поляронов на края зоны проводимости.

Действительно, температурная зависимость скорости диффузии v_{1D} образца ПТТФ-1 удовлетворительно аппроксимируется функцией (20, б) при $\sigma_0 = 8.3 \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $v_e = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\gamma = 0.8$ и $E_a = 0.04 \text{ эВ}$ (рис. 13). Полученное значение E_a близко к энергии активации межцепочечного переноса заряда ($E_a = 0.03 \text{ эВ}$) при низких температурах.^{67, 68} Кроме того, эта величина соответствует рассчитанной выше энергии активации либрационных колебаний цепей в ПТТФ. Этот факт позволяет сделать заключение, что проводимость ПТТФ определяется преимущественно межцепочечными фонон-связанными прыжками поляронов.

Вероятность переноса заряда определяется силой взаимодействия решетки с электроном, межцепочечный перенос которого сопровождается поглощением минимального числа m фононов решетки. Из рис. 12 следует, что скорость межцепочечного спинового переноса в ПТТФ-1 изменяется с температурой по закону $v_{3D} \approx T^{4.7}$. В то же время спинрешеточная релаксация ПЦ имеет температурную зависимость вида $\tau_1(T) \approx T^{3.6}$ (рис. 11), что является следствием многофононного процесса. Принимая $E'_a = m\hbar\nu_{ph}$ и считая, что среднее значение $\langle m \rangle$ равно 4.2, можно вычислить значение ν_{ph} для фононов в этом образце, $\nu_{ph} = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, являющееся типичным для проводящих полимеров. Таким образом, вследствие сильного электрон-фононного взаимодействия проводимость полимера инициируется либрационными колебаниями полимерных цепей и определяется многофононными процессами.

Величина v_{1D} при переходе от ПТТФ-1 к ПТТФ-2 увеличивается примерно на два порядка при комнатной температуре (см. рис. 12, 13), что связано, по-видимому, с более планарной конформацией мономерных единиц в ПТТФ-2. Действительно, g_{XX} -параметр g -тензора изменяется при указанном переходе на $\Delta g_{XX} = 1.32 \cdot 10^{-3}$. Учитывая зависимость интеграла перекрытия (I) и спиновой плотности на ядре серы (ρ_S) от двугранного угла θ в виде $I \sim \cos\theta$ и $\rho_S \sim \sin\theta$,¹³ по уравнению (1) можно рассчитать изменение $\Delta\theta$ при таком переходе, которое равно 22° . Заметим, что аналогичное конформационное изменение происходит при переходе от бензоидной к хиноидной форме ППФ,¹² а также при переходе от ЭО- к ЭС-форме ПАНИ.⁴⁹

Если предположить, что в ПТТФ присутствует некоторое количество биполяронов (концентрация N_{BP}) с зарядом $2e^-$, спиновую динамику в ПТТФ-2 можно пытаться интерпретировать в рамках изоэнергетического электронного транспорта.⁶⁰ Из зависимости $v_{1D}(T)$, приведенной на рис. 13, можно определить значения n и N_{ch} : $n = 12.2$ и $N_{ch} = N_{BP} = 7.5 \cdot 10^{-5}$. Используя значения $N = 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, $c_{1D} = 1.2 \text{ нм}$ и данные, представленные на рис. 13, из уравнения (4) можно рассчитать значение σ_{1D} , которое при комнатной температуре составляет $1.8 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Принимая $\xi_{\parallel} = 6 \text{ нм}$, $\xi_{\perp} = 0.6 \text{ нм}$, $N_n = N_p = 6.7 \cdot 10^{-4}$, $N_0 = 0.11$,

$\sigma_{dc} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁶⁷), из уравнений (18) получаем $R_0 = 4.1 \text{ нм}$, $\gamma(T) = 4.0 \cdot 10^{-23} T^{13.2} \text{ с}^{-1}$ и $N_i = 3.3 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$. Как видно из рис. 13, зависимость $\sigma_{1D}(T)$, рассчитанная по формуле (18, а) для нейтрального образца ПТТФ-2, достаточно хорошо аппроксимирует функцию $v_{1D}(T)$.

Скорость диффузии полярона в допированных образцах ПТТФ-2 изменяется приблизительно линейно в области низких температур и характеризуется большим наклоном при высоких температурах (рис. 13). Это дает основание полагать, что в полимерах ПТТФ перенос заряда осуществляется в рамках модели скачков с переменной длиной прыжка в области низких температур с вкладом активационного переноса заряда при более высоких температурах. Принимая $L = \xi$, $d = 3$ и $v_0 = v_{ph} = 3.6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, из уравнения (21) можно определить $T_0 = 7.8 \cdot 10^7 \text{ К}$ и $n(e_F) = 7.9 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{мономер}^{-1}$ для этих полимеров.

Высокотемпературная часть зависимости $v_{3D}(T)$ хорошо описывается уравнением (20, б) при $\gamma = 0.8$ и $E_a = 0.035 \text{ эВ}$ (рис. 13). Последняя величина близка к энергиям активации сверхмедленных либрационных колебаний полимерных цепей ПТТФ, а также межцепочечного переноса заряда в ПТТФ-1. Этот факт свидетельствует о тесной связи между молекулярной динамикой и процессом переноса заряда в ПТТФ и подтверждает высказанное ранее предположение,⁷¹ что флуктуации решеточных колебаний, в том числе либрационных, могут модулировать интеграл межцепочечного переноса электрона в проводящих соединениях. Полимерные цепи в ПТТФ-1 обладают меньшей жесткостью, чем в ПТТФ-2, поэтому в этом полимере указанная модуляция происходит при более низких температурах (рис. 12, 13).

Усиление либронно-экситонных взаимодействий при высоких температурах свидетельствует об образовании в допированном ПТТФ сложной квазичастицы — молекулярно-решеточного полярона.⁷² В рамках такой феноменологической модели предполагается, что молекулярный полярон, подвижность которого характеризуется температурной зависимостью $\mu_m \sim T$, дополнительно покрыт оболочкой решеточной поляризации. Поскольку подвижность решеточного полярона μ_l выражается активационной функцией, результирующая подвижность молекулярно-решеточного полярона будет выражаться суммой

$$\mu(T) = \mu_m(T) + \mu_l(T) = aT + b \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (22)$$

где a и b — константы. При условии соответствия энергий образования молекулярного полярона в ПТТФ и в полиацетиленовых кристаллах, $E_{pm} = 0.15 \text{ эВ}$,⁷³ можно определить энергию образования молекулярно-решеточного полярона в ПТТФ, $E_{pml} = E_{pm} + E_{pl} = 0.19 \text{ эВ}$. Тогда время, необходимое для поляризации атомных и молекулярных орбиталей полимера, составит $\tau_e \cong \hbar E_{pml}^{-1} = 2.2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$ при комнатной температуре. Эта величина существенно ниже характеристических времен диффузии полярона в ПТТФ, т.е. минимальное время 1D- и 3D-скачков носителей заряда существенно превышает время поляризации микроокружения этих носителей в полимере, $\tau_h \gg \tau_e$. Следовательно, это неравенство является необходимым и достаточным условием электронной поляризации полимерных цепей носителями заряда.

Скорость Ферми v_F поляронов в ПТТФ равна $1.9 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.²³) и близка к соответствующей величине для ПАНИ. При этом длина свободного пробега l^* носителя заряда в различных образцах ПТТФ равна $l^* = v_{1D} c_{1D}^2 v_F^{-1} = 10^{-2} - 10^{-4} \text{ нм}$. Последняя величина слишком мала, чтобы считать полимер ПТТФ квазиодномерным металлом.

Таким образом, в ПТТФ реализуются как 1D-, так и 3D-спиновая динамика, существенно влияющая на процессы переноса заряда. Проводимость полимера определяется в основном межцепочечным переносом положительного заряда, однако при анализе транспортных свойств ПТТФ

должна также учитываться 1D-диффузия спиновых и бесспиновых носителей заряда.

VII. Заключение

Полученные данные наглядно демонстрируют преимущества метода ЭПР при изучении проводящих полимеров в 2-мм диапазоне регистрации. Высокое спектральное разрешение по g -фактору, реализуемое в этом диапазоне, позволяет более точно и раздельно регистрировать компоненты g -тензора органических радикалов и вследствие этого дает возможность более полно и корректно анализировать магнитные параметры парамагнитных центров разной подвижности. Сочетание высокой разрешающей способности с низким перекрестным спин-спиновым взаимодействием предоставляет возможность более эффективно использовать методы непрерывного насыщения, переноса насыщения ПЦ, а также метод спиновой метки и зонда для изучения в этом частотном диапазоне тонких особенностей анизотропной молекулярной и спиновой динамики в органических полимерных полупроводниках.

Приведенные данные демонстрируют большое разнообразие электронных процессов, происходящих в органических проводящих полимерах. Фундаментальные свойства полимерных полупроводников определяются структурой, конформацией полимерных цепей, природой и числом введенного в них допанта, и в первую очередь динамикой нелинейных возбуждений, поляронов и биполяронов, участвующих в переносе заряда.

Поляроны формируются на цепях полимера в начальной стадии его допирования. При увеличении уровня допирования они могут рекомбинировать в биполяроны. Этот процесс, впрочем, может быть затруднен из-за структурных или конформационных особенностей полимера. При допировании изменяется механизм переноса заряда. Так, проводимость нейтрального и слабодопированного полимера в основном определяется изонергетическим туннелированием заряда между полимерными цепями, которое характеризуется достаточно сильным взаимодействием спинов с фононами решетки. При промежуточном уровне допирования заряд, как правило, переносится активационно, и этот процесс инициируется сверхмедленными анизотропными либрационными колебаниями полимерных цепей. И, наконец, в относительно высокопроводящих полимерах преобладает скачковый межцепочечный перенос заряда с переменной длиной прыжка, сопровождающийся сравнительно слабым рассеянием электронов на фононах решетки.

Литература

1. H.Meier. *Top. Curr. Chem.*, **61**, 85 (1976)
2. J.M.Williams, J.R.Ferraro, R.J.Thorn, K.D.Carlson, U.Geiser, H.H.Wang, A.M.Kini, M.-H.Whangboo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties and Theory*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992
3. P.Day. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.117
4. G.E.Wnek. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.205
5. *Handbook of Conducting Polymers, Vols 1, 2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986
6. *Electronic Properties of Polymers*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1992
7. *Polyconjugated Materials*. (Ed. G.Zerbi). North-Holland, Amsterdam, 1992
8. R.L.Elsenbaumer, L.W.Shacklette. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.213
9. G.Tourillon. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.293
10. G. B. Street. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 1*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.265
11. M. E.Jozefowicz, R.Laversanne, H.H.S.Javadi, A.J.Epstein, J.P.Pouget, X.Tang, A.G.MacDiarmid. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **39**, 12958 (1989)
12. J.L.Brédas. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.859
13. В.Ф.Травень. *Электронная структура и свойства органических молекул*. Химия, Москва, 1989
14. R.R.Chance, D.S.Boudreaux, J.L.Brédas, R.Silbey. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.825
15. P.Bernier. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.1099
16. Т.С.Журавлева. *Успехи химии*, **56**, 128 (1987)
17. L.D.Kispert, L.A.Files, J.E.Frommer, L.W.Shacklette, R.R.Chance. *J. Chem. Phys.*, **78**, 4858 (1983)
18. H.-K.Roth, V.I.Krinichnyi. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **72**, 143 (1993)
19. R.L.Elsenbaumer, P.Delannoy, G.G.Muller, C.E.Forbes, N.S.Murthy, H.Eskhardt, R.H.Baughman. *Synth. Met.*, **11**, 251 (1985)
20. О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **52**, 1490 (1983)
21. В.И.Криничный. *Журн. прикл. спектроскопии*, **52**, 887 (1990)
22. V.I.Krinichnyi. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **23**, 1 (1991)
23. V.I.Krinichnyi. *2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995
24. В.И.Криничный. *Успехи химии*, **65**, 84 (1996)
25. L.M.Goldenberg, A.E.Pelekh, V.I.Krinichnyi, O.S.Roshchupkina, A.F.Zueva, R.P.Lyubovskaya, O.N.Efimov. *Synth. Met.*, **36**, 217 (1990)
26. А.Л.Бучаченко, А.М.Вассерман. *Стабильные радикалы*. Химия, Москва, 1973. С.408
27. А.А.Бугай. *Физика твердого тела*, **4**, 3027 (1962)
28. C.Menardo, F.Genoud, M.Nechtschein, J.-P.Travers, P.Hani. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1987. P.244
29. M.Schärl, H.Kiess, G.Harbecke, W.Berlinger, K.W.Blazey, K.A.Müller. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1987. P.277
30. В.И.Криничный, О.Я.Гринберг, И.Б.Назарова, Л.И.Ткаченко, Г.И.Козуб, М.Л.Хидекель. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 467 (1985)
31. V.I.Krinichnyi, A.E.Pelekh, Ya.S.Lebedeu, L.I.Tkachenko, G.I.Kozub, A.L.Barra, L.C.Brunel, J.B.Robert. *Appl. Magn. Reson.*, **7**, 459 (1994)
32. Z.Wilamowski, B.Oczkiewicz, P.Kacman, J.Blinowski. *Phys. Status Solidi B*, **134**, 303 (1986)
33. M.Nechtschein, F.Devreux, F.Genoud, M.Guglielmi, K.Holczer. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **27**, 61 (1983)
34. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые метки и зонды в химии и физике полимеров*. Наука, Москва, 1986
35. H.Winter, G.Sachs, E.Dormann, R.Cosmo, H.Naermann. *Synth. Met.*, **36**, 353 (1990)
36. А.Е.Пелех, Л.М.Голденберг, В.И.Криничный. *Synth. Met.*, **44**, 205 (1991)
37. А.Л.Бучаченко. *Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами*. Наука, Москва, 1984. С.158
38. A.Reddoch, S.Konishi. *J. Chem. Phys.*, **70**, 2121 (1979)
39. А.Абрагам. *Ядерный магнетизм*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1963. С.551
40. F.Devreux, F.Genoud, M.Nechtschein, B.Villeret. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1987. P.270
41. A.A.Syed, M.K.Dinesan. *Talanta*, **38**, 815 (1991)
42. A.J.Epstein, A.G.MacDiarmid. *J. Mol. Electron.*, **4**, 161 (1988)
43. M.Lapkowski, E.M.Genies. *J. Electroanal. Chem.*, **279**, 157 (1990)
44. A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. In *Science and Application of Conducting Polymers*. (Eds W.R.Salaneck, D.T.Clark, E.J.Samuelson). Adam Hilger, Bristol, 1991. P.86

45. K.Mizoguchi, M.Nechtschein, J.-P.Travers, C.Menardo. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 66 (1989)
46. Z.H.Wang, E.M.Scherr, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **45**, 4190 (1992)
47. F.Lux, G.Hinrichsen, C.Christen, V.I.Krinichnyi, I.B.Nazarova, S.D.Chermisow, M.-M.Pohl. *Synth. Met.*, **53**, 347 (1993)
48. S.M.Long, K.R.Cromack, A.J.Epstein, Y.Sun, A.G.MacDiarmid. *Synth. Met.*, **55**, 648 (1993)
49. J.G.Masters, J.M.Ginder, A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. *J. Chem. Phys.*, **96**, 4768 (1992)
50. B.Z.Lubentsov, O.N.Timofeeva, S.V.Saratovskikh, V.I.Krinichnyi, A.E.Pelexh, V.I.Dmitrenko, M.L.Khidekel. *Synth. Met.*, **47**, 187 (1992)
51. А.А.Альтшуллер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. Наука, Москва, 1972. С.571
52. А.Керрингтон, Э.Мак-Лечлан, *Магнитный резонанс и его применение в химии*. Мир, Москва, 1970
53. P.R.Gullis. *J. Magn. Reson.*, **21**, 397 (1976)
54. А.Е.Пелех, В.И.Криничный, А.Ю.Брезгунов, Л.И.Ткаченко, Г.И.Козуб. *Высокомолекулярные соединения*, **33**, 1731 (1991)
55. Г.М.Баргенов, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
56. J.S.Hyde, L.R.Dalton. In *Spin Labeling. Theory and Application V.2*. (Ed. L.Berliner). Academic Press, New York, 1979. P.1
57. M.A.Butler, L.R.Walker, Z.G.Soos. *J. Chem. Phys.*, **64**, 3592 (1976)
58. K.Mizoguchi, M.Nechtschein, J.-P.Travers. *Synth. Met.*, **41**, 113 (1991)
59. Дж.Блейкмор. *Физика твердого тела*. Мир, Москва, 1988. С.608
60. S.Kivelson. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **25**, 3798 (1982)
61. A.J.Epstein. In *Handbook of Conducting Polymers, Vol. 2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P.1041
62. G.Paasch. *Synth. Met.*, **51**, 7 (1992)
63. M.El Kadiri, J.P.Parneix. In *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1985. P.183
64. P.Kuivalainen, H.Stubb, H.Isotalo, P.Yli-Lahti, C.Holmström. *Phys. Rev. B, Condens. Matter.*, **31**, 7900 (1985)
65. J.Patzsch, H.Gruber. In *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1985. P.121
66. Н.Мотт, Э.Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Т.1, 2. Мир, Москва, 1982
67. Н.-К.Roth, H.Gruber, E.Fanghänel, Trinh vu Quang. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **78**, 75 (1988)
68. Н.-К.Roth, W.Brunner, G.Volkel, M.Schrödner, H.Gruber. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **34**, 293 (1990)
69. V.I.Krinichnyi, A.E.Pelexh, H.-K.Roth, K.Lüders. *Appl. Magn. Reson.*, **4**, 345 (1993)
70. F.Devreux, H.Lecavelier. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2585 (1987)
71. A.Madhukar, W.Post. *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1424 (1977)
72. Э.А.Силиньш, М.В.Курик, В.Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: явления локализации и поляризации*. Зинатне, Рига, 1988. С.177
73. E.A.Silinsh. In *Proceedings of the XI Symposium on Molecular Crystals*. Lugano, Switzerland, 1985. P.277

THE NATURE AND DYNAMICS OF NONLINEAR EXITATIONS IN CONDUCTING POLYMERS. HETEROAROMATIC POLYMERS

V.I.Krinichnyi

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096) 515 – 3588

The review covers systematically the experimental data on investigation of structural, conformational and dynamics properties of organic conducting polymers by 2-mm waveband EPR spectroscopy. The structural and dynamics peculiarities of the paramagnetic centers as well as the mechanism of charge transfer in conducting polymers are discussed.

Bibliography — 73 references.

Received 6th July 1995