

# Природа и динамика нелинейных возбуждений в проводящих полимерах.

## Полиацетилен

В.И.Криничный

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

Систематизированы и обобщены результаты исследования различных свойств полиацетилена методом ЭПР высокого спектрального разрешения в двухмиллиметровом диапазоне длин волн. Обсуждены структура и динамические свойства парамагнитных центров, а также механизм переноса заряда в нейтральном полиацетиле. Библиография — 76 ссылок.

### Оглавление

I. Введение	84
II. Магнитные параметры носителей заряда в <i>транс</i> -полиацетиле	86
III. Эффекты прохождения и электронная релаксация носителей заряда в полиацетиле	89
IV. Динамика солитона и механизм переноса заряда в <i>транс</i> -полиацетиле	92
V. Заключение	95

### I. Введение

В последние годы полиацетилен (ПА) привлекает большое внимание исследователей из-за уникальности своих электродинамических свойств, которые могут оказаться перспективными в молекулярной электронике. Так, при введении донорных или акцепторных допантов его проводимость, измеренная на постоянном токе, изменяется на 10–14 порядков и достигает  $\sigma_{dc} \cong 10^5 - 10^7 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $\text{см} \cdot \text{м}^{-1-3}$ ). Полиацетилен является простейшим проводящим полимером в большом классе органических проводящих соединений (полифенилен, полипиррол, политиофен, полианилин и т. д.) с близкими магнитными и электродинамическими свойствами, что обусловило наиболее интенсивное изучение этих свойств на примере именно этого соединения.

Различают *цис*- и *транс*-конформации ПА, последняя из которых является термодинамически более стабильной.<sup>2,3</sup> Морфология этого полимера зависит от способа синтеза, структуры исходного мономера, а также от природы и количества введенного допанта. Полимерные цепи ПА располагаются параллельно друг другу, образуя фибриллу диаметром в несколько десятков и длиной в несколько сотен нанометров. Обычно продольные оси фибрилл хаотически ориентированы в пространстве, однако их можно частично или полностью ориентировать в процессе синтеза или растяжением полученного полимера. Полимерные цепи в таких

фибриллах плотно упакованы. Кристаллическая решетка ПА имеет следующие параметры:  $a = 0.761$ ,  $b = 0.439$ ,  $c = 0.447 \text{ нм}$  (*цис*-ПА) и  $a = 0.424$ ,  $b = 0.732$ ,  $c = 0.246 \text{ нм}$  (*транс*-ПА).<sup>4,5</sup>

В каждой мономерной единице ПА три из четырех валентных электронов находятся на гибридованных  $sp^2$ -орбиталях: два электрона участвуют в образовании двух  $\sigma$ -связей, ответственных за формирование квазиодномерной (1D) решетки, а третий — в образовании связи с атомом водорода. Последний валентный электрон находится на  $2p_z$ -орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости, в которой располагаются остальные три электрона. Таким образом,  $\sigma$ -связи образуют низколежащую полностью заполненную валентную зону, в то время как  $\pi$ -связи мономерных единиц образуют частично заполненную зону проводимости. Если бы длины всех C–C-связей были равны, то нейтральный *транс*-ПА можно было бы рассматривать как 1D-металл с наполовину заполненной зоной проводимости. В действительности система представляет собой совокупность мономерных СН-групп, соединенных чередующимися двойными и более длинными одинарными связями, которые совершают продольные колебания. Такая система является нестабильной (Пайерлсовская нестабильность), и альтернирование в ней происходит почти без затрат энергии. Расчет показал,<sup>6</sup> что вырожденность системы приводит к образованию на цепях *транс*-ПА (с затратой 0.42 эВ) нелинейных топологических возбуждений — солитонов — со спином  $S = 1/2$ , эффективным числом C–C-связей  $N \cong 15$ , эффективной массой  $m_s^*$ , равной шести массам свободного электрона  $m_e$ , и высокой 1D-подвижностью. Энергетический уровень солитонов располагается в середине запрещенной зоны полимера. Это явление в значительной степени определяет фундаментальные свойства *транс*-ПА, в том числе относительно большую ширину запрещенной зоны, составляющую  $\sim 1.4 \text{ эВ}$ . Некоторые эксперименты (см., например, работы<sup>7-9</sup>) дают эффективное число C–C-связей  $N \cong 50$  и  $m_s^* = (0.15 - 0.40)m_e$ .

**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.

Для одиночного солитона в *транс*-ПА характерна спин-зарядовая конверсия: нейтральный солитон соответствует радикалу со спином  $S = 1/2$ , в то время как отрицательно или положительно заряженный солитон лишается спина и становится диамагнитным. Поэтому при *n*-типе допирования энергетический уровень солитона становится полностью занятым, а при *p*-типе — полностью свободным. При низком уровне допирования лишь часть нейтральных солитонов заряжается. С увеличением уровня допирования все солитоны становятся диамагнитными, и их индивидуальные энергетические уровни сливаются в солитонную зону, расположенную в середине запрещенной зоны полимера. Образование солитонной зоны приводит к переносу заряда бесспиновыми носителями после осуществления перехода полупроводник–металл. Такой механизм проводимости, включающий движение заряженных солитонов в заполненной или свободной зоне, существенно отличается от процесса переноса заряда в классических полупроводниках.

В ПА возможна реализация различных процессов переноса заряда, которые можно расположить в следующем порядке по мере убывания их вероятности:

- 1D-проводимость вдоль полимерных цепей;
- скачкообразный перенос заряда между полимерными цепями;
- туннелирование заряда между высокопроводящими доменами фибрилл, разделенными областями с меньшей проводимостью;
- флуктуационно-индуцированное туннелирование заряда между фибриллами.

Вполне очевидно, что вклад каждого из этих процессов будет зависеть от свойств исходного полимера и может изменяться в процессе его допирования.

Сопряженные полимеры характеризуются наличием  $\pi$ -электронной системы и частично заполненной зонной структурой, что определяет важные электронные свойства этих систем. В отличие от классических полупроводников, в ПА кроме активационного электронного транспорта<sup>10</sup> возможны также фонон-связанное туннелирование заряда между энергетическими уровнями солитонов<sup>11</sup> и прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (VRH),<sup>12</sup> характеризующиеся различными частотными и температурными зависимостями  $\sigma(v_e, T)$ . Такое разнообразие электронного транспорта ассоциируется с образованием нелинейных возбуждений типа солитон и может быть непосредственно связано с эволюцией как кристаллической, так и электронной структуры системы.

Для описания подвижности солитона в *транс*-ПА было предложено несколько теоретических подходов, развитых в представлении броуновской 1D-диффузии солитонов, взаимодействующих с фононами решетки,<sup>13</sup> и рассеяния солитонов на оптических и акустических фононах *транс*-ПА.<sup>14</sup> Один из них предсказывает квадратичную зависимость частоты 1D-диффузии  $v_{1D} = D_{1D}c_{\parallel}^{-2}$  ( $D_{1D}$  — коэффициент 1D-диффузии и  $c_{\parallel}$  — длина скачка солитона вдоль полимерной цепи) от температуры. Во втором случае зависимости имеют вид  $v_{1D}(T) \sim T^{-1/2}$  и  $v_{1D}(T) \sim T^{1/2}$  для оптических и акустических фононов соответственно. Расчет показал,<sup>15</sup> что частота 1D-диффузии солитона не должна превышать предельного значения  $v_{1D}^F = 3.8 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$  вблизи уровня Ферми.

Многие фундаментальные свойства ПА и других сопряженных полимеров определяются существованием в них локализованных и/или делокализованных вдоль полимерных цепей парамагнитных центров (ПЦ), поэтому большинство исследований этих соединений было выполнено методом ЭПР.<sup>16,17</sup> Рассмотрим некоторые возможности исследования полиацетилена этим методом.

При относительно низких частотах регистрации ( $\nu_e \leq 10 \text{ ГГц}$ ) полиацетилен, как и классические  $\pi$ -электронные системы, демонстрирует одиночную симметричную линию ЭПР с  $g = 2.002634 \pm 0.000015 \cong g_e$  (см.<sup>18</sup>). Величина

$g$ -фактора отклоняется от  $g_e$  в основном из-за некоторой добавки орбитального углового момента неспаренного электрона в его полный магнитный момент. Линия ЭПР представляет собой суперпозицию отдельных слабо разрешенных линий, соответствующих сверхтонкому взаимодействию спина с ядрами углерода, на которых локализуется солитон.

Согласно модели, предложенной в работе<sup>6</sup>, бездефектный нейтральный *цис*-ПА не содержит парамагнитных центров и поэтому должен быть диамагнитным. В действительности же *цис*-ПА содержит 5–10% коротких сегментов *транс*-ПА в основном на концах цепей.<sup>3,16</sup> где наиболее вероятно пиннингование солитонов.<sup>19</sup> Поэтому такой изомер демонстрирует относительно слабую широкую линию ЭПР с расстоянием между пиками  $\Delta B_{PP} = 0.6\text{--}1.0 \text{ мТл}$  ( $g = 2.002634$ ) и константами тензора сверхтонкого взаимодействия  $A_{xx} = -1.16 \text{ мТл}$ ,  $A_{yy} = -3.46 \text{ мТл}$  и  $A_{zz} = -2.32 \text{ мТл}$ <sup>20</sup> (оси  $x$ ,  $y$  и  $z$  направлены вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $c$  и  $b$  соответственно). При термической *цис*–*транс*-изомеризации концентрация ПЦ возрастает с  $N \sim 10^{18}$  спин  $\cdot \text{г}^{-1}$  (что эквивалентно одному спину на  $\sim 44\,000$  СН-групп) в *цис*-ПА до  $N \sim 10^{19}$  спин  $\cdot \text{г}^{-1}$  (или 1 спин на 3000–7000 СН-групп) в *транс*-ПА.<sup>21</sup> Это сопровождается резким сужением линии до 0.03–0.50 мТл.<sup>16,22</sup> Последняя величина зависит от средней длины *транс*-участков и представляет собой линейную функцию от концентрации  $sp^3$ -дефектов.<sup>23</sup> Для ПА, допированного ионами металла с атомным номером  $Z$ , была получена зависимость вида  $\Delta B_{PP} \sim Z^{2.3}$  (см.<sup>24</sup>). Ширина линии частично ориентированного растяжением *транс*-ПА оказалась чувствительной к ориентации направления растяжения  $c$  образца в магнитном поле напряженностью  $B_0$  (см.<sup>23,25–28</sup>). Так, в случае параллельного направления вектора напряженности внешнего магнитного поля относительно оси  $c$ , ширина линии составляет 0.48 мТл, а в случае перпендикулярного — 0.33 мТл.<sup>23</sup>

Спектр ЭПР *транс*-ПА может быть представлен суперпозицией вкладов пиннигованных и высокоподвижных солитонов с концентрациями  $n_1$  и  $n_2$  соответственно, соотношение которых изменяется с температурой, а также вкладов других фиксированных центров, появление которых связано с присутствием следов молекул катализатора и/или кислорода. При *n*- и *p*-допировании концентрация ПЦ в *транс*-ПА монотонно изменяется при практически постоянном значении  $g$ -фактора,<sup>16,17</sup> что указывает на сохранение природы парамагнитных центров, ответственных за сигнал ЭПР.

Многочисленные исследования парамагнитной восприимчивости  $\chi$  нейтрального ПА показали<sup>17</sup>, что оба его конформера демонстрируют парамагнетизм Кюри ( $\chi \sim T^{-1}$ ) при  $T \leq 300 \text{ К}$ , в то время как магнитная восприимчивость *цис*-ПА, согласно данным<sup>29</sup>, не подчиняется закону Кюри в области температур 4–300 К. Причины такого расхождения до настоящего времени не ясны.

Для исследования взаимодействия неспаренного электрона с другими электронами или с решеткой *транс*-ПА может быть использован метод высокочастотной модуляции магнитного поля, а также метод электронного спинового эха. Поскольку нейтральный солитон характеризуется электронным спином, взаимодействующим со спинами ядер водорода, его динамика может быть исследована комбинированными методами ЯМР и ЭПР.

Квазиодномерная подвижность солитона была изучена методом ЯМР в рамках броуновской 1D-диффузии солитона.<sup>30,31</sup> Зависимость времени ядерной спин-решеточной релаксации ( $\tau_1$ ) от частоты прецессии ядерного спина,  $\tau_1 \sim \nu_p^{1/2}$ , полученная для нейтрального и допированного образцов *транс*-ПА, соответствовала характеристическому спектру спиновой 1D-диффузии. Частота 1D-диффузии солитона в нейтральном *транс*-ПА оказалась равной  $6 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$  (при комнатной температуре) и имела квадратичную темпе-

ратурную зависимость. Оценки<sup>30</sup> показали, что скорость диффузии может увеличиваться более чем на три порядка при введении в полимер различных допантов.

Следует, однако, подчеркнуть, что движение солитона лишь опосредованно влияет на время релаксации ядерного спина. Так как взаимодействие диффундирующего протона с фиксированным электронным спином также характеризуется частотной зависимостью  $\tau_1 \sim \nu_e^{1/2}$  (см.<sup>32</sup>), это может привести к некорректной интерпретации результатов, полученных методом спектроскопии ЯМР. Так, авторы работы<sup>33</sup> на основе кинетики затухания сигнала ЯМР <sup>13</sup>С заключили, что в *транс*-ПА вообще нет подвижных неспаренных электронов. Однако по мнению авторов работы<sup>34</sup>, такой вывод может быть справедлив лишь для специфических образцов, исследованных в работе<sup>33</sup>.

Метод спектроскопии ЭПР *a priori* представляется более эффективным для изучения динамики солитона в *транс*-ПА, так как времена электронной релаксации однозначно связаны с диффузией солитона.

Спиновая динамика в *транс*-ПА была изучена с помощью низкочастотного стационарного ЭПР<sup>26–28, 35, 36</sup> и спинового эха.<sup>37–39</sup> Первым методом в диапазоне частот  $\nu_e = 5–450$  МГц были получены зависимости  $\tau_{1,2} \sim \nu_e^{1/2}$  и  $\nu_{1D}(T) \sim T^2$  ( $\tau_1$  и  $\tau_2$  — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации), свидетельствующие о 1D-диффузионном спиновом движении в *транс*-ПА с  $\nu_{1D} \geq 10^{13}$  с<sup>-1</sup> и анизотропией  $\nu_{1D}/\nu_{3D} = 10^6–10^7$  (при комнатной температуре). Аналогичная частотная зависимость для скорости диффузии была обнаружена и при более высоких частотах регистрации  $\nu_e = 9–14$  ГГц.<sup>38, 40</sup> Однако частота спиновой диффузии, определенная методом спинового эха, равна  $\nu_{1D} \leq 10^{11}$  с<sup>-1</sup> (при комнатной температуре) и имеет более сложную температурную зависимость.<sup>37</sup>

Таким образом, полученные различными методами и разными авторами данные, касающиеся динамики солитонов в *транс*-ПА, весьма противоречивы и не всегда находят однозначную интерпретацию. Наиболее перспективным для исследования состава и динамики ПЦ представляется метод спектроскопии ЭПР, обладающий, однако, значительными ограничениями из-за низкого спектрального разрешения и высокого спин-спиновой обмена при  $\nu_e \leq 40$  ГГц. Это препятствует раздельной регистрации в *транс*-ПА локализованных и подвижных  $\pi$ -радикалов с близкими магнитными параметрами.<sup>22</sup>

Ранее на примере некоторых органических радикалов было показано,<sup>41, 42</sup> что в двухмиллиметровом диапазоне регистрации существенно увеличивается точность и информативность метода ЭПР при исследовании структуры и молекулярной динамики радикалов с  $g \cong g_e$  в модельных системах и биологических полимерах. Высокая разрешающая способность метода, достигаемая в этом частотном диапазоне, превращает  $g$ -фактор органических свободных радикалов в важный информационный параметр. Это позволяет выявить анизотропный характер медленных молекулярных движений, расширить интервал измеряемых времен корреляции вращения радикала, а также идентифицировать структуру радикала и его микроокружения.

Высокое спектральное разрешение метода ЭПР двухмиллиметрового диапазона дает важную информацию о спиновой и молекулярной динамике в органических проводящих соединениях.<sup>43</sup> Настоящий обзор посвящен рассмотрению экспериментальных данных, полученных при изучении структуры и электродинамических свойств ПА методом спектроскопии ЭПР двухмиллиметрового диапазона. Теоретические

**Таблица 1.** Ширина линии (в мТл) и расстояние между спиновыми пакетами (в Гц) парамагнитных центров в нейтральном полиацетилене при различных частотах регистрации при 300 К

$\nu_e$ , ГГц	$\Delta B_{PP}^{\downarrow}$		$\Delta B_{PP}$	$\Delta \omega_{ij} \cdot 10^8$		
	I	II		III	I	II
9.8	0.70	0.25	0.06 <sup>a</sup>	1.7	1.0	0.8 <sup>a</sup>
37.5	0.75	0.30	0.11 <sup>a</sup>	1.8	1.2	1.3 <sup>a</sup>
94.3	0.85	0.45	0.18	1.9	1.4	1.7
139	0.95	0.61	0.30	2.3	2.2	2.2
250	1.82	1.60	0.50	2.8	2.8	2.9
349	2.42	2.52	0.62	3.2	3.5	3.2
428	2.53	1.91	0.81	3.3	3.1	3.7

Примечание. I — солитоны, локализованные в *цис*-ПА, II — солитоны, локализованные в *транс*-ПА, III — солитоны, делокализованные в *транс*-ПА.

<sup>a</sup> Значения получены экстраполяцией.

основы метода достаточно подробно описаны в ряде монографий,<sup>†</sup> и поэтому здесь не рассматриваются.

## II. Магнитные параметры носителей заряда в *транс*-полиацетилене

Для более корректного определения магнитно-резонансных параметров парамагнитных центров в ПА были исследованы различные пленки *цис*- и *транс*-ПА в широком диапазоне частот ЭПР.<sup>44</sup>

В трехсантиметровом диапазоне ЭПР ( $\nu_e = 9.8$  ГГц) образцы *цис*- и *транс*-ПА характеризуются одиночной симметричной линией с  $g = 2.0026$  и шириной между пиками,  $\Delta B_{PP}$ , равной 0.67 (*цис*-ПА) и 0.22 мТл (*транс*-ПА) (рис.1). Последняя величина превышает минимальную ширину линии спектра *транс*-ПА,<sup>16</sup> что, по-видимому, связано с присутствием в образце молекул кислорода или более коротких  $\pi$ -сопряженных цепей, но лежит в пределах изменения  $\Delta B_{PP}$ , полученного для различных образцов *транс*-ПА.<sup>22</sup> Эта линия уширяется на 0.05–0.17 мТл при 77 К, вероятно, вследствие уменьшения частоты либрационных колебаний полимерных цепей, и дополнительно уширяется на 0.1 мТл при контакте полимера с кислородом воздуха, по-видимому, из-за усиления пиннинга подвижных солитонов в *транс*-ПА.<sup>45</sup>

Увеличение частоты регистрации до 37.5 ГГц приводит к незначительному увеличению ширины линий в спектре ПА (табл. 1) при сохранении их симметричности.

В трехмиллиметровом диапазоне ЭПР ширина линии спектра *цис*-ПА увеличивается до 0.84 мТл. Это сопровождается дополнительным уширением высокополевого пика спектра из-за проявления анизотропии  $g$ -фактора. *транс*-Полиацетилен характеризуется линией с  $g = 2.00270$ ,  $\Delta B_{PP} = 0.37$  мТл и фактором асимметрии  $A:B = 1.1$  (отношение амплитуд высокополевого пика спектра к низкополевному).

† J.D.Memory. *Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters*. McGraw-Hill, New York, 1968

B.Ranby, J.F.Rabek. *EPR Spectroscopy in Polymer Research*. Springer-Verlag, Berlin, 1977

C.P.Slichter. *Principles of Magnetic Resonance* (2nd Ed.). Springer-Verlag, Berlin, 1978

*Theoretical Foundation of Electron Spin Resonance*. (Ed. J.E.Hamman). Academic Press, New York, 1978

В двухмиллиметровом диапазоне регистрации спектра ЭПР происходит дальнейшее увеличение  $\Delta B_{PP}$  до 1.1 (в *цис*-ПА) и 0.5 мТл (в *транс*-ПА) при большем проявлении анизотропии  $g$ -фактора в *цис*-ПА и асимметрии линии спектра ( $A : B = 1.3$ ) в *транс*-ПА (рис. 1).

Для выяснения возможной зависимости ширины линии спектра ПА от ориентации в магнитном поле в работе<sup>46</sup> были изучены частично ориентированные образцы *цис*- и *транс*-ПА. Исследования показали, что ширина линии спектра исходного образца *цис*-ПА увеличивается при небольшом растяжении пленки от 1.23 до 1.45 мТл ( $T = 300$  К). Магнитные параметры частично ориентированного *цис*-ПА при варьировании угла между направлениями вытяжки и внешнего магнитного поля существенно не изменялись, в то время как ширина линии в *транс*-ПА немонотонно изменялась от 0.60 до 0.68 мТл при комнатной температуре.

При увеличении частоты регистрации наблюдалось дальнейшее уширение и увеличение асимметрии линии спектров ЭПР обоих конформеров (рис. 1). Анализ, проведенный по методике, изложенной в работе<sup>47</sup>, показал, что спектр *цис*-ПА, представленный на рис.1, может быть отнесен к ПЦ с компонентами  $g$ -тензора  $g_{\parallel} = 2.00283(5)$ ,  $g_{\perp} = 2.00236(5)$  ( $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  соответствуют параллельному и перпендикулярному направлениям внешнего магнитного поля относительно кристаллографической оси  $c$  полимерной цепи). Приведенные значения  $g$ -тензора несколько превышают значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , определенные экспериментально,<sup>48</sup> но близки к значениям  $g_{\parallel} = 2.0034$ ,  $g_{\perp} = 2.0028$ , рассчитанным в этой же работе для локализованных ПЦ. Величина  $g_{\parallel}$  отличается от  $g_e$  на  $\Delta g = 5 \cdot 10^{-4}$ . Такое отклонение соответствует возбуждению

электрона со связывающей  $\sigma_{C-C}$ -орбитали на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь с  $\Delta E_{\sigma\pi^*} = 2\lambda_c \Delta g^{-1} = 14.4$  эВ (здесь  $\lambda_c = 3.6$  мэВ — константа спин-орбитального взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома углерода), что близко к соответствующей величине, вычисленной для C—C-связи  $\pi$ -сопряженных систем.<sup>49</sup> Другие электронные переходы с большей  $\Delta E_{ij}$  не вносят существенного вклада в  $\Delta g$ . Таким образом, форма линии спектра *цис*-ПА, а также соответствие экспериментально полученного значения  $\Delta E_{\sigma\pi^*}$  теоретическому свидетельствуют о существовании в этом изомере локализованных ПЦ.

Трансформация формы линии при *цис*–*транс*-изомеризации ПА со всей очевидностью свидетельствует о появлении в ПА подвижных ПЦ с  $g_s = 2.00268$  (см. рис. 1) при протекании этого процесса. Близость изотропного  $g$ -фактора локализованных ПЦ ( $\langle g \rangle = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = 2.00267$ ) и  $g$ -фактора делокализованных ПЦ указывает на практически полное усреднение компонент  $g$ -тензора подвижных ПЦ за счет их 1D-диффузии с минимальной скоростью<sup>50</sup>

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

Компьютерное моделирование<sup>44</sup> подтвердило это предположение. Аналогичное усреднение компонент анизотропного  $g$ -фактора было зарегистрировано нами также при размораживании 1D-диффузии полиронов в других органических проводящих полимерях.<sup>45</sup> Таким образом, в нейтральном *транс*-ПА существуют два типа ПЦ, а именно нейтральный солитон, пиннигованный на концах и/или на коротких участках  $\pi$ -сопряженной цепи,<sup>19</sup> и солитон, движущийся вдоль полимерной цепи с частотой  $v_{1D}^0 \geq 2 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>. Полученная величина  $v_{1D}^0$  существенно меньше нижнего предела скорости диффузии солитонов, предсказанного ранее.<sup>30</sup> Концентрации соответствующих ПЦ составляют  $n_1 = 1.1 \cdot 10^{-3}$  и  $n_2 = 6 \cdot 10^{-5}$  спина на атом углерода. Необходимо отметить, что последняя величина почти на два порядка меньше, предсказанной ранее в работах<sup>18,51</sup>.

Анализ формы спектров образцов *цис*- и *транс*-ПА, проведенный по методике<sup>52</sup>, показал, что при  $\nu_e \geq 140$  ГГц распределение отдельных спин-пакетов в их низкополевых частях описывается с помощью функций Лоренца (в центре) и Гаусса (на крыльях). В то же время высокополевые части спектров характеризуются лоренцевским распределением спин-пакетов. Это позволило вычислить частоту спин-спиновой обмена  $\nu_{ex}$  между локализованными ПЦ в *цис*- и *транс*-ПА, равную соответственно  $3 \cdot 10^7$  и  $1.2 \cdot 10^8$  с<sup>-1</sup>. Эти величины соответствуют значению  $\nu_{ex} \geq 10^7$  с<sup>-1</sup>, полученному для *транс*-ПА.<sup>22</sup> Таким образом, при частоте регистрации  $\nu_e \geq 16$  ГГц расстояние между спиновыми пакетами  $\Delta\omega_{ij}$  превышает  $\nu_{ex}$ , поэтому спин-пакеты могут рассматриваться как практически не взаимодействующие, при этом ширина линии локализованных ПЦ будет описываться уравнением<sup>53</sup>

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

где  $\Delta B_{PP}^0$  — ширина линии при отсутствии взаимодействия между ПЦ. Принимая для *транс*-ПА время релаксации  $\tau_2^{mob}$  делокализованных ПЦ равным  $1.8 \cdot 10^{-7}$  с при комнатной температуре<sup>54</sup> и учитывая сильное взаимодействие между солитонами разной подвижности, можно рассчитать ширину линии спектра подвижного солитона  $\Delta B_{PP}$ , которая оказалась равной 32 мкТл. Эта величина находится в хорошем соответствии с шириной линии спектра подвижного солитона (12–38 мкТл), предсказанной в работе<sup>22</sup>.

Значения  $\Delta\omega_{ij}$ , вычисленные для ПЦ в *цис*- и *транс*-ПА по уравнению (2), представлены в табл.1. Из таблицы видно, что изомеризация ПА сопровождается уменьшением величины  $\Delta\omega_{ij}$  ПЦ в обоих конформерах. Принимая во внимание указанное выше увеличение  $\nu_{ex}$ , можно сделать вывод, что изменение именно этих величин служит причиной резкого

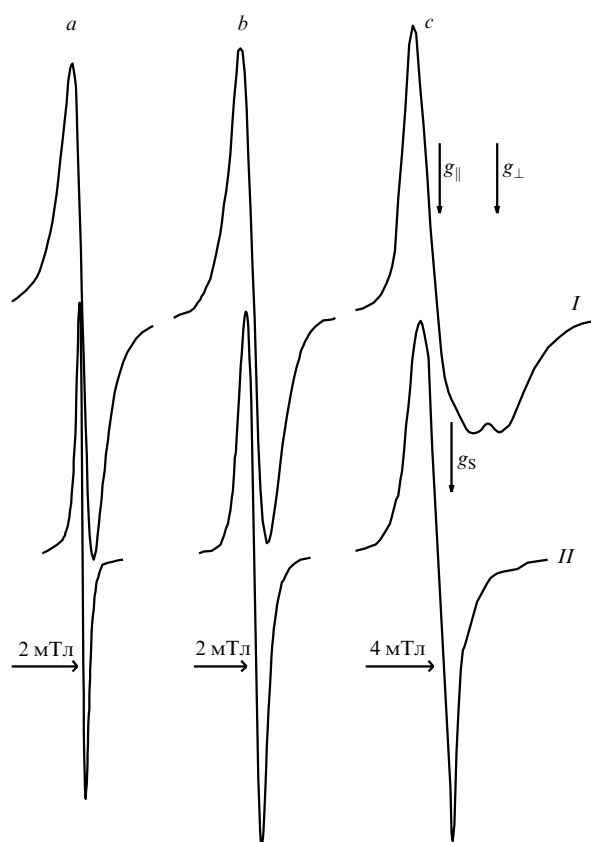
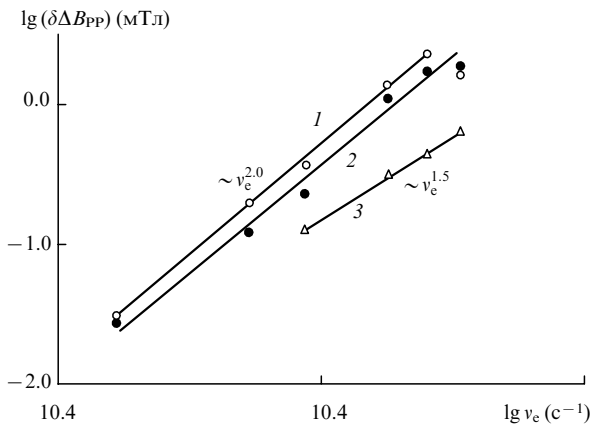


Рис. 1. Спектры ЭПР *цис*- (I) и *транс*-полиацетилена (II), зарегистрированные в 3-см (a), 2-мм (b) и 0.6-мм (c) диапазонах ЭПР при комнатной температуре в инертной атмосфере. Показаны положения компонент  $g$ -тензора локализованного ( $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ ) и  $g_s$ -фактор делокализованного солитонов



**Рис. 2.** Логарифмические зависимости уширения ( $\delta B_{PP}$ ) линий ЭПР парамагнитных центров, локализованных в *транс*- (1) и *цис*-полиацетилене (2) (относительно величины  $\Delta B_{PP}^0$ , измеренной при 9.8 ГГц), а также парамагнитных центров, делокализованных в *транс*-полиацетилене (3) (относительно величины  $\Delta B_{PP}^0$ , измеренной при 94.3 ГГц) от частоты регистрации при комнатной температуре

сужения спектров ЭПР (при  $\nu_e \leq 10^{10} \text{ с}^{-1}$ ) в процессе *цис-транс*-изомеризации ПА. Это противоречит существовавшему до настоящего времени мнению, что указанное сужение линии возможно лишь благодаря размораживанию 1D-диффузии преобладающего числа солитонов в *транс*-ПА.<sup>13, 16, 30</sup>

Зависимости уширения линий локализованных и подвижных ПЦ от частоты регистрации представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, ширина линии спектра ПЦ, локализованных в обоих конформерах, изменяется практически квадратично с  $\nu_e$  в соответствии с уравнением (2), что является дополнительным свидетельством слабого взаимодействия спиновых пакетов в ПА. В то же время ширина линии спектра делокализованных ПЦ увеличивается по закону  $\Delta B_{PP}^{\text{mob}} \sim \nu_e^{3/2}$ , что является следствием более сильного спин-фононного взаимодействия в *транс*-ПА из-за 1D-движения солитонов.

Из анализа табл. 1 видно, что для *транс*-ПА по крайней мере при  $\nu_e \leq 140 \text{ ГГц}$  выполняется известное соотношение<sup>55</sup>

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

( $\gamma_e$  — гиромагнитное отношение для электрона), следующее из теории случайных блужданий и характеризующее сужение линии спектра ЭПР полупроводника при возникновении в нем спиновой 1D-диффузии с эффективной скоростью  $\nu'_{1D} \cong 2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  (см.<sup>56</sup>). Заметим, что для 3D-спинового движения справедливо другое соотношение

$$\Delta B_{PP}^{\text{mob}} = \frac{\gamma_e (\Delta B_{\perp}^{\text{loc}})^2}{\nu'_{1D}}.$$

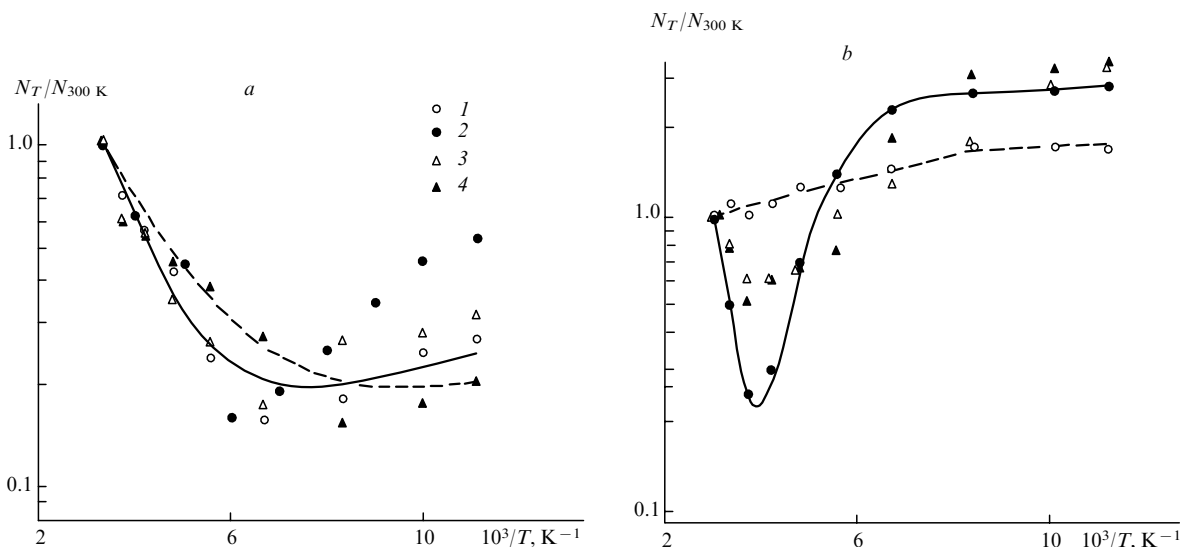
Это является дополнительным свидетельством 1D-диффузии солитонов в *транс*-ПА. При  $\nu_e > 140 \text{ ГГц}$  уравнение (3) не выполняется, по-видимому, из-за близости величин  $\nu_e$  и  $\nu'_{1D}$ .

На рис. 3, а представлены температурные зависимости приведенной концентрации парамагнитных центров ( $N$ ) некоторых образцов *цис*-ПА, которые могут быть аппроксимированы следующей функцией:

$$N(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) + BT^{-n} \quad (1 \leq n \leq 2), \quad (4)$$

где  $A, B$  — константы,  $E_a$  — энергия активации. Первый член уравнения (4) определяется либрационными колебаниями полимерных цепей, энергия активации которых для различных образцов составляет 0.035–0.055 эВ. Аналогичное проявление электрон-фононного взаимодействия (в основном в виде флуктуаций энергии электронной поляризации порядка нескольких миллиэлектронвольт) наблюдается в органических кристаллических полупроводниках.<sup>57</sup> Как видно из рисунка, активационное упорядочение магнитных моментов спинов дает основной вклад в парамагнитную восприимчивость лишь при высоких температурах. В области температур ниже некоторой критической  $T_c \cong 150 \text{ К}$  этот процесс конкурирует с другими, в частности, с процессом, описываемым уравнением Кюри ( $n = 1$ ). Вклады процессов ориентации магнитных моментов неспаренных электронов различны для различных образцов *цис*-ПА.

Концентрация парамагнитных центров в образцах *транс*-ПА также характеризуется аномальной температурной зависимостью (рис. 3, б). Как и в случае *цис*-ПА, основной вклад в парамагнитную восприимчивость *транс*-ПА в



**Рис. 3.** Температурные зависимости концентрации парамагнитных центров в образцах 2 (1), 4 (2), 6 (3) и 5 (4) (см. табл. 2) *цис*- (а) и *транс*-полиацетилене (б) относительно значений, измеренных при комнатной температуре

высокотемпературной области дает первый член уравнения (4). Повышенное значение  $E_a$  ( $E_a = 0.06 - 0.19$  эВ) может быть объяснено ростом жесткости полимерных цепей и плотности их упаковки при *цис-транс*-изомеризации. Это, по-видимому, служит также причиной сдвига критической температуры в область  $T_c \cong 250$  К.

В отличие от *цис*-ПА, *транс*-ПА характеризуется более крутым начальным участком кривой  $N(T)$  при  $T < T_c$  (величина  $n$  в уравнении (4) изменяется для изученных образцов *транс*-ПА от 1 до 4) и выходит на плато при  $T < 140$  К. Последний факт аналогичен проявлению так называемого магнитного насыщения. Однако для данного температурного интервала магнитное насыщение может наступить при выполнении условия  $g\mu_B SB_0 > kT$ , т.е. при  $B_0 > 100$  Тл, что существенно превышает используемую в наших экспериментах напряженность магнитного поля  $B_0 \leq 5$  Тл. Скорее всего, этот эффект может быть вызван существенным увеличением концентрации нейтральных солитонов с амплитудой  $A$  и, вследствие этого, сокращением междирадикального расстояния  $R$  и усилением взаимодействия между этими носителями заряда с вероятностью  $W_R \sim A \exp(-2AR)$ .<sup>58</sup> Кроме того, размораживание 1D-диффузии некоторой части солитонов со скоростью  $v_{1D}$  приводит к дополнительному увеличению вероятности межсолитонного взаимодействия  $W_{SS} \sim v_{1D} \sim v_{1D}^0 T^{-2}$  (см. ниже). Из-за перекрытия волновых функций неспаренных электронов соседних солитонов их дискретные уровни, расположенные в запрещенной зоне, уширяются и преобразуются в солитонную зону конечной ширины. Как и в случае *цис*-ПА, значения констант  $A$ ,  $B$  и  $n$  определяются различными свойствами *транс*-изомера.

Исследование образцов *транс*-ПА, слабо допированных парами иода, показало,<sup>54</sup> что форма спектров и соотношение концентраций подвижных и локализованных ПЦ не изменяются. Этот факт согласуется с высказанным ранее предположением<sup>45</sup> о существовании в *транс*-ПА как подвижных солитонов, так и солитонов, пиннинггованных на коротких сопряженных участках цепи. Хотя указанные ПЦ и обладают разной подвижностью, в процессе допирования они равновероятно приобретают заряд и становятся диамагнитными.

Таким образом, магнитные свойства ПА существенно зависят как от конформации полимерных цепей, так и от концентрации и подвижности нейтральных солитонов. При *цис-транс*-изомеризации исходного образца ПА концентрация пиннинггованных солитонов заметно увеличивается и появляются подвижные носители заряда. Именно размораживание подвижности незначительной части солитонов и приводит к увеличению на несколько порядков проводимости пленки. Переход в высокие поля регистрации спектров ЭПР значительно увеличивает разрешение метода и уменьшает вероятность взаимодействия между ПЦ разной подвижности, что позволяет более корректно и точно анализировать магнитные свойства локализованных и делокализованных солитонов в ПА.

### III. Эффекты прохождения и электронная релаксация носителей заряда в полиацетилене

При увеличении амплитуды магнитной составляющей СВЧ поля  $B_1$  в спектрах ЭПР двухмиллиметрового диапазона *цис*- и *транс*-ПА зарегистрированы куполообразные составляющие с гауссовым распределением спиновых пакетов (рис. 4).<sup>54, 59</sup> Интенсивность и форма этих составляющих зависят от амплитуды  $B_m$  и частоты  $\omega_m$  ВЧ-модуляции, величины  $B_1$ , а также от времен релаксации ПЦ. Появление таких сигналов связано с проявлением эффектов быстрого адиабатического прохождения неоднородно уширенной линии.<sup>60</sup> Такие эффекты прохождения ранее не регистрировались при изучении ПА в области частот  $\nu_e \leq 37$  ГГц.<sup>16</sup> Можно предложить следующее объяснение этому факту.

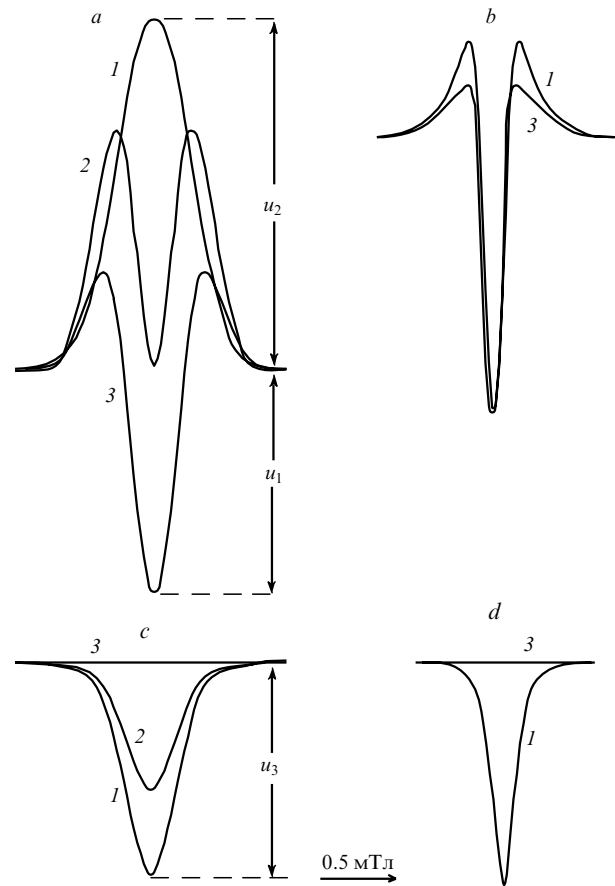


Рис. 4. Синфазные (*a, b*) и квадратурные (*c, d*) компоненты первой производной сигнала дисперсии образцов *цис*- (*a, c*) и *транс*-ПА (*b, d*), зарегистрированные в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР при различных значениях  $B_1$  (мкТл): 1 — 0.2, 2 — 0.2–20, 3 — 20

Форма отдельного спин-пакета в ПА определяется набором временных характеристик:  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $(\gamma_e \Delta B_{PP})^{-1}$ ,  $\omega_m^{-1}$ ,  $(\gamma_e B_m)^{-1}$ ,  $(\gamma_e B_1)^{-1}$  и  $B_1(dB_0/dt)^{-1}$ .

При переходе в большие магнитные поля вероятность кросс-релаксации ПЦ с  $S = \frac{1}{2}$  и  $g \cong 2$ , локализованных на расстоянии  $r_{1,2}$ , уменьшается по закону<sup>61</sup>

$$W_{cr} \sim r_{1,2}^{-3} \exp(-0.25 B_0^2 r_{1,2}^6 \mu_B^{-2}),$$

вследствие чего взаимодействие между спин-пакетами уменьшается и они могут насыщаться при обычных экспериментальных условиях. При выполнении условий насыщения сигнала ( $s = \gamma_e B_1 (\tau_1 \tau_2)^{1/2} \geq 1$ ) и адиабатичности прохождения его огибающей,  $(\gamma_e \omega_m B_m \ll \gamma_e^2 B_1^2)$ , а также при превышении времени прохождения сигнала эффективного времени релаксации  $\tau = (\tau_1 \tau_2)^{1/2}$ ,  $B_1(dB_0/dt)^{-1} \gg \tau$ , релаксационные процессы не успевают ощутимо повлиять на характер движения вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  парамагнитных центров за время его прецессии вокруг направления  $B_m$ . Многократное прохождение резонанса приводит к установлению стационарной траектории вектора  $\mathbf{M}$  и к появлению трех составляющих ( $u_1$ ,  $u_2$  и  $u_3$ ) сигнала дисперсии  $U$  с функцией формы  $g(\nu_e)$ <sup>62</sup>

$$U = u_1 g'(\nu_e) \sin(\omega_m t) + u_2 g(\nu_e) \sin(\omega_m t - \pi) + u_3 g(\nu_e) \sin(\omega_m t \pm \pi/2) \quad (5)$$

на осях  $z$ ,  $-z$  и  $-x$  соответственно. Эти компоненты можно отдельно регистрировать при соответствующей настройке

фазового детектора прибора. Вклад каждой компоненты  $u_i$  зависит от соотношения  $\tau$  и скорости прохождения резонанса  $B_1(dB_0/dt)^{-1}$ . Очевидно, что при  $s \ll 1$   $u_2 = u_3 = 0$ . В этом случае будет регистрироваться классический сигнал дисперсии  $u_1$ . При выполнении неравенства  $B_1(dB_0/dt)^{-1} \geq \tau$  вектор  $M$  будет успевать релаксировать в равновесное состояние за каждый период модуляции, и сигнал дисперсии  $U$  будет определяться в основном компонентами  $u_1g'(\omega_e)$  и  $u_3g(\omega_e)$  с интенсивностями в центре спектра (при  $\nu = \nu_e$ ):

$$u_1 = M_0\pi\gamma_e^2 B_1 B_m \quad \text{и} \quad u_3 = \frac{1}{2}M_0\pi\gamma_e^2 B_1 B_m \tau_1 \tau_2.$$

При низкой скорости релаксации спин будет «видеть» лишь усредненное приложенное поле, и сигнал будет описываться интегральными членами уравнения (5) с центральными интенсивностями

$$u_2 = \frac{1}{2}M_0\pi\gamma_e^2 B_1 B_m \tau_2 \quad \text{и} \quad u_3 = M_0\pi\gamma_e^2 B_1 B_m \tau_2 (4\omega_m \tau_1)^{-1}.$$

Для *цис*-ПА реализуется случай  $\omega_m \tau_1 > 1$ , поэтому сигнал дисперсии будет в основном определяться последними двумя членами уравнения (5). Расчеты<sup>54, 59</sup> показали, что в этом случае времена релаксации могут быть вычислены из отношения центральных амплитуд этих компонент по следующим формулам:

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

$$\tau_2 = \frac{\Omega}{\omega_m}, \quad (6, b)$$

где  $\Omega = u_3 u_2^{-1}$ ,  $B_{10}$  — значение составляющей  $B_1$ , при котором выполняется условие  $u_1 = -u_2$ .

В спектрах ЭПР *транс*-ПА эффекты прохождения проявляются в значительно меньшей степени (см. рис. 4). Для него выполняется условие  $\omega_m \tau_1 < 1$ , поэтому времена релаксации могут быть вычислены по формулам<sup>54, 59</sup>

$$\tau_1 = \frac{\pi u_3}{2\omega_m u_1}, \quad (7, a)$$

$$\tau_2 = \frac{\pi u_3}{2\omega_m(u_1 + 11u_2)}. \quad (7, b)$$

Температурные зависимости величин  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , определенные по спектрам ЭПР двухмиллиметрового диапазона образцов *цис*- и *транс*-ПА разной толщины, полученных при разных условиях синтеза, представлены в табл. 2 в функциональном виде  $\tau_{1,2} = AT^\alpha$ . На рис. 5 приведены функции  $\tau_1(T)$  и  $\tau_2(T)$  *цис*- и *транс*-изомеров ПА (номер 4 в табл. 2). Из приведенных данных видно, что времена спин-решеточной релаксации ПЦ обоих изомеров монотонно уменьшаются с повышением температуры, в то время как времена спин-спиновой релаксации демонстрируют различную температурную зависимость в случае *цис*- и *транс*-ПА.

Необходимо отметить, что времена релаксации ПА являются эффективными значениями времен релаксации локализованных и подвижных ПЦ. Поэтому при условии преобладания диполь-дипольных взаимодействий ПЦ в ПА можно записать

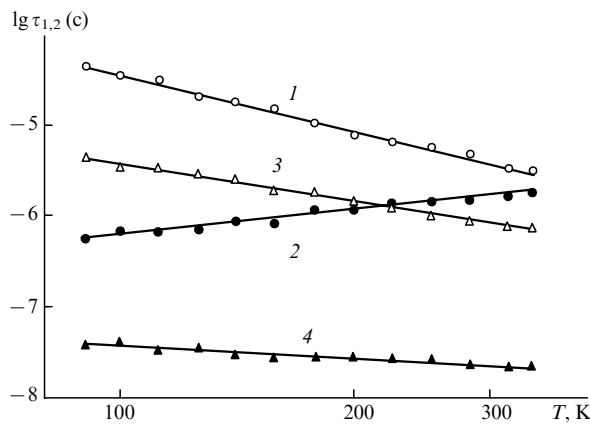
$$\left(\frac{1}{\tau_{1,2}}\right)_{cis} \cong \left(\frac{1}{\tau_{1,2}}\right)_{loc}, \quad (8, a)$$

$$\left(\frac{n}{\tau_{1,2}}\right)_{trans} \cong \left(\frac{n_1}{\tau_{1,2}}\right)_{loc} + \left(\frac{n_2}{\tau_{1,2}}\right)_{mob}, \quad (8, b)$$

**Таблица 2.** Температурные зависимости времен релаксации ( $\tau_{1,2} = AT^\alpha$ , с) различных образцов *цис*- и *транс*-полиацетилена

Образец	$\tau_1$		$\tau_2$		$\tau_1$		$\tau_2$	
	A	$\alpha$	A	$\alpha$	A	$\alpha$	A	$\alpha$
	<i>цис</i> -ПА				<i>транс</i> -ПА			
1	0.04	-1.6	$1.8 \cdot 10^{-9}$	1.2	2.7	-2.6	$1.0 \cdot 10^{-7}$	0.5
1 <sup>a</sup>	0.37	-2.0	$7.7 \cdot 10^{-9}$	1.0	—	—	—	—
2	0.006	-1.4	$1.5 \cdot 10^{-7}$	0.5	0.1	-2.2	$7.2 \cdot 10^{-8}$	0.3
2 <sup>a</sup>	0.77	-2.3	$1.0 \cdot 10^{-7}$	0.5	—	—	—	—
3	1.4	-2.3	$9.5 \cdot 10^{-8}$	0.5	$2.0 \cdot 10^{-3}$	-1.7	$1.3 \cdot 10^{-5}$	-0.9
3 <sup>a</sup>	290	-3.3	$1.7 \cdot 10^{-8}$	0.8	—	—	—	—
3 <sup>b</sup>	52	-2.7	$1.2 \cdot 10^{-8}$	0.8	—	—	—	—
3 <sup>ab</sup>	6.5	-3.6	$4.2 \cdot 10^{-9}$	1.0	—	—	—	—
3 <sup>c</sup>	—	—	—	—	62	-3.5	2.1	-3.0
4	0.65	-2.1	$9.6 \cdot 10^{-9}$	0.9	$4.0 \cdot 10^{-3}$	-1.5	$2.9 \cdot 10^{-6}$	-1.0
4 <sup>a</sup>	10	-2.6	$2.8 \cdot 10^{-9}$	1.1	—	—	—	—
5	27	-2.5	$2.4 \cdot 10^{-7}$	0.3	$4.0 \cdot 10^{-4}$	-1.2	$9.1 \cdot 10^{-6}$	-0.7
5 <sup>d</sup>	—	—	—	—	$8.3 \cdot 10^{-4}$	-1.3	$5.0 \cdot 10^{-6}$	-0.6
6	3125	-3.5	$3.4 \cdot 10^{-8}$	0.7	$1.7 \cdot 10^{-4}$	-1.1	$1.0 \cdot 10^{-6}$	-0.8
7	1587	-2.7	$4.2 \cdot 10^{-9}$	1.0	$1.1 \cdot 10^{-2}$	-1.9	$9.1 \cdot 10^{-5}$	-1.2
8	833	-2.6	$9.1 \cdot 10^{-9}$	0.9	$2.8 \cdot 10^{-4}$	-1.0	$2.2 \cdot 10^{-5}$	-0.7
8 <sup>c</sup>	83	-2.7	$3.6 \cdot 10^{-9}$	1.1	—	—	—	—

**Примечания.** Измерения проводились <sup>a</sup> в присутствии кислорода воздуха, <sup>b</sup> после хранения в течение шести месяцев в инертной атмосфере, <sup>c</sup> после допиривания парами иода до  $\sigma_{dc} \cong 10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ , <sup>d</sup> после отжига в инертной атмосфере. Изученные образцы 1–8 были получены в разных условиях и отличаются толщиной.



**Рис. 5.** Температурные зависимости времен спин-решеточной  $\tau_1$  (1, 3) и спин-спиновой  $\tau_2$  (2, 4) релаксации *цис*- (1, 2) и *транс*-полиацетилена (3, 4).

где  $n = n_1 + n_2$ . Это дает возможность раздельно определять времена релаксации ПЦ с разной подвижностью в *транс*-ПА, используя экспериментально найденные величины  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $n$  и  $n_1/n_2$ .

Если время спин-решеточной релаксации записать в виде  $\tau_1 = An^{-\alpha}v_c^\beta T^{-\gamma}$  ( $A$  — константа), то  $\alpha$  изменяется от 0.7 до 1.0 в температурном интервале от 330 до 90 К,  $\beta$  равна 3 для *цис*-ПА и  $-0.5$  для *транс*-ПА, а  $\gamma$  изменяется от 1.4 до 3.5 для *цис*-ПА и от 1.0 до 2.6 для *транс*-ПА в зависимости от толщины образца (табл. 2). Это свидетельствует о том, что в *цис*-ПА в основном реализуются рамановские двухфононные релаксационные процессы,<sup>61</sup> в то время как в *транс*-ПА имеют место более сложные спин-решеточные взаимодействия. Последнее обстоятельство может быть объяснено тем, что в *транс*-ПА происходит рамановское спин-решеточное совместное 1D- и 3D-взаимодействие иммобилизованных спинов с общей вероятностью<sup>63</sup>

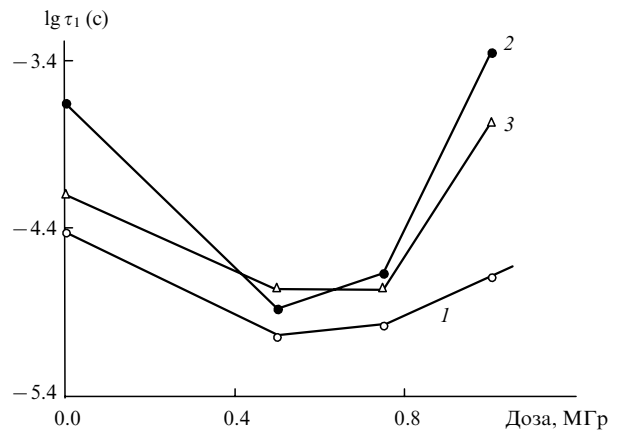
$$W_R \sim k_1 n_1 v_c^{-1} T^2 + k_2 n_1 v_c^{-1} T$$

( $k_1$  и  $k_2$  — константы) и диффузионная модуляция спин-решеточного взаимодействия 1D-движением части нейтральных солитонов с вероятностью  $W_D \sim v_c^{-1/2}$  (см.<sup>64</sup>).

В табл. 3 приведены температурные зависимости времен релаксации образцов *цис*- и *транс*-ПА (номер 8, табл. 2), частично ориентированных растяжением. Представленные данные убедительно показывают, что времена релаксации  $\tau_1(T)$  и  $\tau_2(T)$  ориентированного *цис*-ПА слабо изменяются с изменением угла  $\psi$  между направлением внешнего магнитного поля и направлением вытяжки образца, в то время как для ориентированной пленки *транс*-ПА времена релаксации являются функцией угла  $\psi$  благодаря 1D-диффузии в ней парамагнитного центра конечной протяженности.

**Таблица 3.** Температурные зависимости времен релаксации ( $\tau_{1,2} = AT^\alpha$ , с) образцов 8 (табл. 2) *цис*- и *транс*-ПА, частично ориентированных растяжением, в зависимости от ориентации направления вытяжки во внешнем магнитном поле

$\psi$ , град	$\tau_1$		$\tau_2$		$\tau_1$		$\tau_2$	
	$A$	$\alpha$	$A$	$\alpha$	$A$	$\alpha$	$A$	$\alpha$
	<i>цис</i> -ПА				<i>транс</i> -ПА			
0	0.04	-1.2	$4.0 \cdot 10^{-8}$	0.6	$2.1 \cdot 10^{-2}$	-2.0	$2.4 \cdot 10^{-3}$	-1.7
30	—	—	—	—	$5.0 \cdot 10^{-4}$	-1.2	$1.0 \cdot 10^{-5}$	-0.5
60	—	—	—	—	$2.8 \cdot 10^{-3}$	-1.4	$1.5 \cdot 10^{-5}$	-0.5
90	0.16	-1.5	$2.7 \cdot 10^{-8}$	0.7	$3.5 \cdot 10^{-5}$	-0.5	$5.2 \cdot 10^{-5}$	-0.8



**Рис. 6.** Зависимости времени спин-решеточной релаксации  $\tau_1$  ( $T = 120$  К) исходного образца *цис*-ПА (образец 3 в табл. 2, кривая 1) и после хранения его в инертной атмосфере в течение 6 (2) и 12 мес (3) в зависимости от дозы облучения пучком быстрых электронов

Необходимо отметить, что времена релаксации являются важными параметрами ПА, характеризующими его структурные и проводящие свойства. Так, в работе<sup>65</sup> было показано, что увеличение молекулярной массы приводит к уменьшению времени электронной спин-решеточной релаксации ПЦ в ПА. Поэтому этот параметр должен быть чувствительным к деградации полимера. Действительно, хранение исходного образца *цис*-ПА в течение шести месяцев в инертной атмосфере приводит к существенному увеличению значения  $\tau_1$  за счет его частичной деструкции (рис. 6).<sup>54, 59</sup>

Аналогичное изменение  $\tau_1$  наблюдается при облучении этого же образца пучком быстрых электронов дозой 1 МГр. Однако при облучении образца электронным пучком дозой 0.50–0.75 МГр величина  $\tau_1$  остается практически постоянной в течение указанного периода хранения (рис. 6). При более продолжительном хранении исходного и облученного дозой 1 МГр образцов величина  $\tau_1$  несколько уменьшается, что может быть отнесено к некоторому увеличению длины цепей и *цис-транс*-изомеризации ПА. Это явление показывает возможность эффективной стабилизации и даже улучшения электродинамических характеристик *цис*-ПА при облучении его оптимальной дозой.

Увеличение концентрации ПЦ при *цис-транс*-изомеризации ПА приводит к ускорению спин-решеточной релаксации. Поскольку в массивных пленках ПА с невысокой плотностью упаковки полимерных цепей такая изомеризация проходит наиболее легко, в них образуются более протяженные *транс*-участки повышенной жесткости, что сопровождается увеличением энергии активации либрационных колебаний цепей ( $E_a$ ). Последняя величина может быть



определена из анализа температурной зависимости ширины линии спектра пиннингованного солитона.<sup>54</sup> Поскольку неспаренный электрон, делокализованный в пределах нейтрального подвижного солитона, имеет конечную плотность  $\rho(n)$  на  $N$  ядрах водорода, то возможно их сверхтонкое взаимодействие. В этом случае эффективная ширина делокализации неспаренного электрона  $N = \rho(n)^{-1}$  в *транс*-ПА находится из уравнения для гауссовской части ширины линии<sup>66</sup>  $\Delta B_{PP}^G \cong N^{1/2} \rho(n)$  при условии  $\Sigma \rho(n) = 1$ .

На рис.7 представлены корреляционные зависимости  $\tau_1 - N - E_a$  для образцов *транс*-ПА разной толщины. Из рисунка видно, что с увеличением массивности образца наблюдается тенденция ускорения процессов спин-решеточной релаксации и увеличения энергии активации либрационных колебаний полимерных цепей. Это служит дополнительным свидетельством роста жесткости, плотности упаковки и длины *транс*-цепей с увеличением толщины образца *транс*-ПА. Приведенные корреляции могут оказаться полезными для стандартизации пленок *транс*-ПА.

Необходимо отметить, что незначительное допирование *транс*-ПА парами иода (до  $\sigma_{dc} \cong 10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ ) ведет к четырехкратному уменьшению общей спиновой концентрации и уменьшению приблизительно на порядок величины  $\tau_2$  (см. табл. 2). Некоторое изменение величины  $\tau_1$  происходит при диффузии кислорода воздуха в матрицу *транс*-ПА. Принимая во внимание концентрационную зависимость этой величины, можно сделать вывод, что введение молекул  $I_2$  и  $O_2$  снижает плотность упаковки цепей ПА и увеличивает число ловушек подвижных солитонов.

#### IV. Динамика солитона и механизм переноса заряда в *транс*-полиацетилене

Диффузия солитона вдоль полимерной цепи характеризуется трансляционным пропагатором движения  $P_{tr}(r, r_0, \tau)$ . Если в начальный момент времени  $j$ -я частица расположена в точке  $r_0$  относительно  $i$ -й частицы, то пропагатор определяет вероятность того, что в момент времени  $t = \tau$   $i$ -я частица будет расположена в области  $r + dr$  относительно нового положения  $j$ -й частицы.

Для броуновской модели диффузионного движения пропагатор  $P_{tr}(r, r_0, \tau)$  является решением известного уравнения

$$\frac{\partial P_{tr}(r, r_0, t)}{\partial t} = D_{tr} \Delta P(r, r_0, t) \quad (9)$$

при начальном условии  $P_{tr}(r, r_0, t) = \delta(r - r_0)$ , где  $D_{tr} = [D]$ ,  $D_i = v_i c_i$  — коэффициент диффузии,  $v_i$  — скорость диффузии,  $c_i$  — постоянная, введенная из-за дискретности системы, и  $\mathbf{i}$  — единичный вектор молекулярной системы координат. В явном виде данный пропагатор для 1D-системы определяется следующим соотношением:<sup>67</sup>

$$P(r, r_0, \tau)_{1D} = (4\pi v_{\parallel} \tau)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(r - r_0)^2}{4v_{\parallel} c_{\parallel}^2 \tau}\right] \exp(-v_{\perp} \tau), \quad (10)$$

где  $v_{\parallel}$  и  $v_{\perp}$  — скорости спиновой диффузии вдоль полимерной цепи и между цепями соответственно.

Диффундирующий солитон индуцирует в месте нахождения других электронных или ядерных спинов локальное магнитное поле  $B_{loc}(t)$ , влияя тем самым на времена электронной релаксации соседних спинов. Для времени релаксации в общем виде можно записать выражение

$$\tau_{1,2} = f[J(\omega)],$$

где  $J(\omega)$  — функция спектральной плотности, равная

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (11)$$

Автокорреляционная функция осциллирующего локального поля  $B_{loc}(t)$  для дискретной системы равна

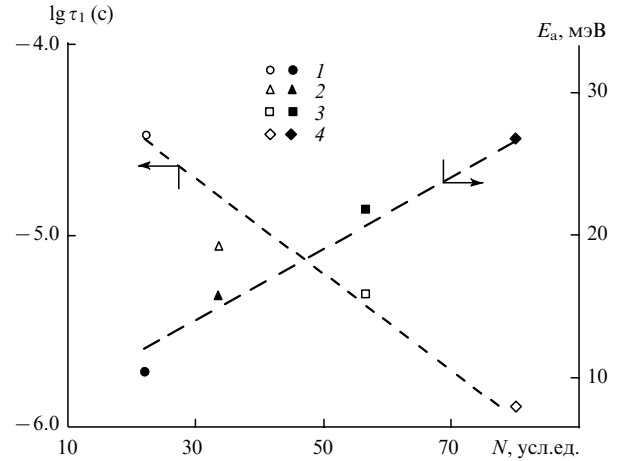


Рис. 7. Зависимость времени спин-решеточной релаксации  $\tau_1$  ( $T = 80 \text{ К}$ ) и энергии активации либрационных колебаний цепей  $E_a$  от эффективной длины делокализации спина  $N$  в образцах *транс*-ПА толщиной 90 (1), 110 (2), 350 (3) и 180 мк (4)

$$G(\tau) = c_i \sum \sum A(r_0, t) P(r, r_0, \tau) F(r_0) F^*(r) dr_0 dr, \quad (12)$$

где  $c_i$  — постоянная решетки дискретной системы,  $A(r, t)$  — вероятность нахождения спина на расстоянии  $r$  в момент времени  $t$ , равная концентрации спина на одно мономерное звено  $n$ ,  $F(r)$  — вероятность нахождения двух спинов на расстоянии  $r$  в момент времени  $t$ .

Для частот  $\omega \ll v_{\parallel} c_{\parallel}^2 (r - r_0)^{-2}$  функция спектральной плотности будет иметь следующий вид:

$$J(\omega) = n J_{1D}(\omega) \sum \sum F(r_0) F^*(r) f_{1D}(|r - r_0|), \quad (13)$$

где  $n = n_1 + \sqrt{2} n_2$  — вероятность нахождения спина в начальный момент времени в положении  $r_1$ ;  $J_{1D}(\omega) = (2\pi v_{\parallel} v_e)^{-1/2}$  при  $v_{\perp} \ll v_e \ll v_{\parallel}$  и  $J_{1D}(\omega) = (2\pi v_{\parallel} v_{\perp})^{-1/2}$  при  $v_{\perp} \gg v_e$ . Выражение под знаком суммы † можно записать в виде

$$F(r_0) F^*(r) f_{1D}(|r - r_0|) = \frac{(3 \cos^2 \vartheta - 1)^2}{r_1^3 r_2^3},$$

где  $\vartheta$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ .

Поскольку ПА характеризуется в основном анизотропным дипольным (и в меньшей степени изотропным скалярным) сверхтонким взаимодействием электронных ( $S$ ) и ядерных ( $I$ ) спинов, то для дипольного взаимодействия между эквивалентными спинами ( $S = I$ ) можно записать уравнения для скоростей электронной релаксации в поликристаллическом образце в виде<sup>67</sup>

$$\tau_1^{-1} = \langle \Delta \omega^2 \rangle [J(\omega_e) + 4J(2\omega_e)], \quad (14, a)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{1}{2} \langle \Delta \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)], \quad (14, b)$$

где

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = \frac{1}{5} \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1) n \sum \sum$$

(здесь  $\omega_e$  — частота прецессии электронного спина,  $m_0$  — магнитная проницаемость для вакуума).

† Далее двойное суммирование для простоты написания будет обозначаться  $\sum \sum$ .

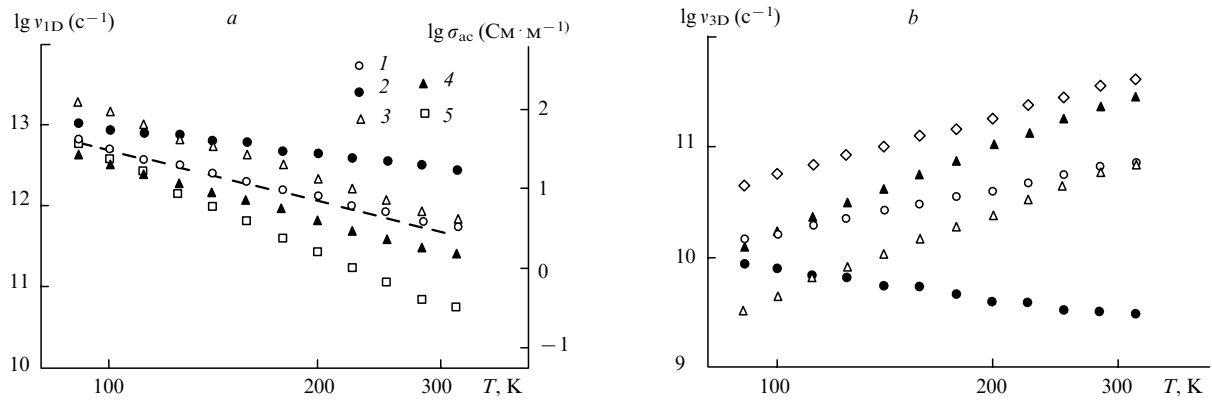


Рис. 8. Логарифмические температурные зависимости величин  $v_{1D}$  (а) и  $v_{3D}$  (б) для нейтрального солитона в исходном (1) и частично ориентированном ( $A = 0.07$ ) *транс*-ПА при ориентации кристаллографической оси  $c$  под углом  $\psi = 90^\circ$  (2),  $60^\circ$  (3),  $30^\circ$  (4) и  $0^\circ$  (5) относительно внешнего магнитного поля. Температурная зависимость величины  $\sigma_{ac}$ , вычисленной по формуле (20, б) при  $v_e = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ , показана пунктирной линией

Анизотропное сверхтонкое взаимодействие ускоряет электронную релаксацию на величину

$$\tau_1^{-1} = \frac{1}{15} a^2 I(I+1)n \sum \sum [J(\omega_e - \omega_1) + 3J(\omega_e) + 6J(\omega_e + \omega_1)] + \frac{1}{15} a^2 S(S+1)n \sum \sum [-J(\omega_e - \omega_1) + 6J(\omega_e + \omega_1)] \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{\langle S_z \rangle - S_0}, \quad (15, a)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{1}{30} a^2 I(I+1)n \sum \sum [4J(0) + J(\omega_e - \omega_1) + 3J(\omega_e) + 6J(\omega_1) + 6J(\omega_e + \omega_1)], \quad (15, b)$$

( $\omega_1$  — частота прецессии ядерного спина,  $a = \frac{1}{8\pi} \mu_0 \gamma_e \gamma_I \hbar$  — константа сверхтонкого взаимодействия), в то время как изотропное взаимодействия электронных и ядерных спинов привносит дополнительный вклад в скорость электронной релаксации

$$\tau_1^{-1} = \frac{1}{3} n_p a^2 I(I+1) J(\omega_e - \omega_1) \times \left[ 1 - \frac{S(S+1)(\langle I_z \rangle - I_0)}{I(I+1)(\langle S_z \rangle - S_0)} \right], \quad (16, a)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{1}{6} n_p a^2 I(I+1) [J(0) + J(\omega_e - \omega_1)]. \quad (16, b)$$

Приравняв выражение под знаком суммы в уравнении (14) к  $2 \cdot 10^{58} \text{ м}^{-6}$ , а в уравнении (15) к  $2.8 \cdot 10^{59} \text{ м}^{-6}$ , а также принимая  $(\langle I_z \rangle - I_0)(\langle S_z \rangle - S_0)^{-1} = 0.078$  (см.<sup>35</sup>), можно записать более простые выражения для скоростей релаксации *транс*-ПА с хаотически ориентированными полимерными цепями<sup>56</sup>

$$\tau_1^{-1} = 1.3 \cdot 10^{16} (v_e v'_{1D})^{-1/2} (2.7 \cdot 10^4 n + 1), \quad (17, a)$$

$$\tau_2^{-1} = 6.3 \cdot 10^{15} v_{1D}^{-1/2} [(7.6 \cdot 10^9 n + 3.4 \cdot 10^5) v_{3D}^{-1/2} + (4.3 \cdot 10^4 n + 1) v_e^{-1/2}]. \quad (17, b)$$

В случае преимущественно диполь-дипольного взаимодействия ПЦ уравнения для скоростей релаксации частично ориентированного *транс*-ПА со степенью ориентации полимерных цепей  $A$  будут состоять из двух частей

$$\tau_1^{-1} = A \langle \Delta \omega^2 \rangle [J(\omega_e) P_1 + 4J(2\omega_e) P_2] + (1-A) \langle \Delta \omega^2 \rangle [J(\omega_e) P'_1 + 4J(2\omega_e) P'_2], \quad (18, a)$$

$$\tau_2^{-1} = \frac{A}{2} \langle \Delta \omega^2 \rangle [3J(0) P_0 + 5J(\omega_e) P_1 + 2J(2\omega_e) P_2] +$$

$$+ \frac{(1-A)}{2} \langle \Delta \omega^2 \rangle [3J(0) P'_0 + 5J(\omega_e) P'_1 + 2J(2\omega_e) P'_2], \quad (18, b)$$

где константы  $P_i$  и  $P'_i$  соответствуют ориентированным и хаотически расположенным полимерным цепям соответственно.

Заменяя  $P_0 = 4.3 \cdot 10^{58} \sin^4 \psi$ ,  $P_1 = 4.8 \cdot 10^{57} (1 - \cos^4 \psi)$ ,  $P_2 = 4.8 \cdot 10^{57} (1 + 6 \cos^2 \psi + \cos^4 \psi)$ ,  $P'_0 = 1.6 \cdot 10^{58}$ ,  $P'_1 = 2.7 \cdot 10^{57}$ ,  $P'_2 = 1.1 \cdot 10^{58} \text{ м}^{-6}$  (см.<sup>27</sup>), уравнения (18) можно записать в более простом виде

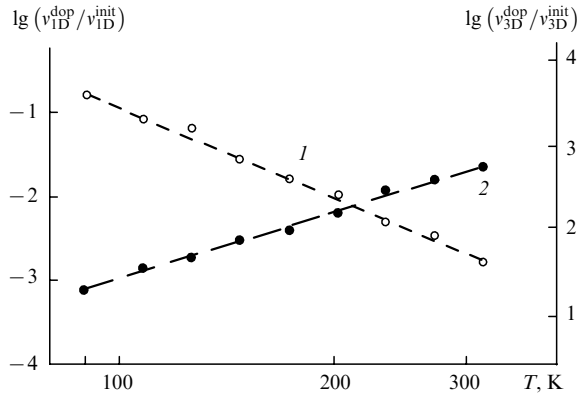
$$\tau_1^{-1} = 5.0 \cdot 10^{19} n (v_e v'_{1D})^{-1/2} \times [6.8 - A(1.1 - 14.0 \cos^2 \psi + \cos^4 \psi)], \quad (19, a)$$

$$\tau_2^{-1} = 2.8 \cdot 10^{20} n v_{1D}^{-1/2} \{ (1 - A + A \sin \psi) v_{3D}^{-1/2} + [2.1 + A(1.1 + 1.3 \cos^2 \psi - 2.9 \cos^4 \psi)] v_e^{-1/2} \}. \quad (19, b)$$

На рис. 8 представлены температурные зависимости скоростей диффузии  $v_{1D}$  и  $v_{3D}$ , рассчитанные для исходного образца *транс*-ПА ( $A = 0$ ) (образец 8 в табл. 2) и того же образца с частично ориентированными растяжением ( $A = 0.07$ ) полимерными цепями.

При делокализации неспаренного электрона на пятнадцать ядер углерода, скорость 1D-диффузии солитона в исходном образце *транс*-ПА составит  $v_{1D} = 0.25 v'_{1D} N^2 \leq 5.6 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$  при комнатной температуре. Последняя величина примерно на два порядка меньше полученной ранее магнитно-резонансными методами.<sup>22, 35</sup> Кроме того, зависимость  $v'_{1D}(T) \sim T^{-2}$  не согласуется с существующими теоретическими представлениями.<sup>13, 14</sup> Анизотропия спиновой динамики слабо зависит от температуры и составляет  $v_{1D} v_{3D}^{-1} \geq 30$  в этом образце и  $10 - 10^4$  в других образцах *транс*-ПА,<sup>56</sup> что существенно ниже полученных ранее значений.<sup>22, 35</sup>

Если представить скорости спиновой диффузии в виде  $v_{1D} = AT^{-\alpha}$  и  $v_{3D} = BT^{-\beta}$ , то рост анизотропии спиновой диффузии на три порядка в различных образцах сопровождается одновременным ростом величин  $\alpha$  (от 2 до 5) и  $\beta$  (от 0.4 до 7) при комнатной температуре. При допировании *транс*-ПА происходит его разупорядоченность, увеличивается кулоновский и конформационный пиннинг носителей заряда.<sup>19</sup> Однако если пренебречь этими факторами и предположить, что в процессе переноса заряда участвуют все подвижные носители с подвижностью  $\mu$ , то проводимость *транс*-ПА, вычисленная из уравнения  $\sigma = Ne\mu = Ne^2 v_{1D} c_{\parallel}^2 k^{-1} T^{-1}$  ( $e$  — заряд электрона), не превысит  $0.02 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  при комнатной температуре, что на несколько



**Рис. 9.** Температурные зависимости отношений величин  $v_{1D}$  (1) и  $v_{3D}$  (2) для нейтрального солитона в исходном *транс*-ПА к соответствующим величинам солитона в *транс*-ПА, допированном иодом до  $\sigma_{dc} \cong 10 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$

порядков меньше обычно достижимой для глубоко легированного *транс*-ПА.<sup>1–3</sup> Кроме того, даже слабое допирование приводит к существенному изменению частот спиновой диффузии в *транс*-ПА (рис. 9). Отсюда следует, что для достижения высокой проводимости полимера должно выполняться условие многократного переноса заряда каждым солитоном в пределах ограниченного участка полимерной цепи.

Более корректно динамические свойства солитонов могут быть описаны в рамках предложенного Кивельсоном формализма изоэнергетического межсолитонного переноса заряда.<sup>11</sup> Суть метода заключается в фононсвязанном межцепочечном туннелировании заряда между энергетическими уровнями солитонов, основанном на кулоновском взаимодействии солитонов с зарядом  $q_1$  с ионами с противоположным зарядом  $q_2$ , имеющимися в недопированном и слабо допированном *транс*-ПА. Избыточный заряд  $\Delta q = q_1 - q_2$  может с конечной вероятностью фононсвязанно перенестись на нейтральный солитон, движущийся вдоль соседней полимерной цепи. Если в момент такого переноса нейтральный солитон также будет находиться вблизи заряженного иона, то энергия носителя заряда до и после переноса заряда останется неизменной. В этом случае проводимость полимера ( $\sigma_{dc}$  — при постоянном токе,  $\sigma_{ac}$  — при переменном токе) будет определяться вероятностью нахождения нейтрального солитона вблизи иона, а также вероятностью нахождения его начальной и конечной энергий в пределах  $kT$ .<sup>11</sup>

$$\sigma_{dc} = k_1 e^2 \frac{\gamma(T) \xi n_n n_{ch}}{k T N R_0^2 (n_n + n_{ch})^2} \exp\left(-\frac{2k_2 R_0}{\xi}\right) = \sigma_0 T^n, \quad (20, a)$$

$$\sigma_{ac} = \frac{e^2 n_i^2 n_0 (1 - n_0) \xi_{\parallel}^3 \xi_{\perp}^2 v_e}{384 k T} \left[ \ln \frac{4\pi v_e L_c}{n_0 (1 - n_0) \gamma(T)} \right]^4 =$$

$$= \frac{\sigma_0 v_e}{T} \left[ \ln \frac{k_3 v_e}{T^{n+1}} \right]^4. \quad (20, b)$$

Здесь  $\gamma(T)$  — частота скачков носителей заряда,  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  — константы ( $k_1 = 0.45$ ,  $k_2 = 1.39$ ),  $\xi = (\xi_{\parallel} \xi_{\perp}^2)^{1/3}$ ,  $\xi_{\parallel}$  и  $\xi_{\perp}$  — усредненная, параллельная и перпендикулярная длины солитона соответственно,  $n_n$  и  $n_{ch}$  — число нейтральных и заряженных солитонов на мономерную единицу;  $n_0$  — относительное содержание заряженных солитонов,  $R_0 = (\frac{4}{3}\pi n_i)^{-1/3}$  — среднее расстояние между неоднородностями с концентрацией  $n_i$ ,  $L_c$  — степень полимеризации или число мономерных единиц в полимерной цепи. Для рассматриваемого случая характерна слабая связь носителей заряда с

полимерной решеткой, в результате чего реализуется прыжковый перенос заряда между относительно удаленными состояниями солитона. Приведенные выше температурные зависимости были получены экспериментально при исследовании слабо допированного *транс*-ПА<sup>10,69</sup> и других проводящих полимеров.<sup>70,71</sup>

На рис. 8 приведена температурная зависимость  $\sigma_{ac}$ , вычисленная с использованием уравнения (20, b) при  $v_e = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$ ,  $n = 8.0$ ,  $k_3 = 2.9 \cdot 10^{23} \text{ с} \cdot \text{К}^9$ ,  $\sigma_0 = 9.3 \cdot 10^{-15} \text{ См} \cdot \text{с} \cdot \text{К} \cdot \text{м}^{-1}$  ( $\xi_{\parallel} = 1.0$ ,  $\xi_{\perp} = 0.25 \text{ нм}$ ,  $n_i = 1.3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ,  $L_c = 2000$ ),<sup>10,11,72,73</sup> для исходного образца *транс*-ПА. Как видно из рисунка, зависимости  $v'_{1D}(T)$  и  $\sigma_{ac}(T)$  вполне хорошо коррелируют. Принимая  $\sigma_{dc} \sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  (см., например,<sup>10</sup>) и  $\sigma_{ac} \sim 3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  при  $T = 300 \text{ К}$  (см. рис. 8), получаем  $\sigma_{ac}/\sigma_{dc} \cong 3 \cdot 10^3$ , что находится в хорошем соответствии с рассчитанной в рамках теории Кивельсона<sup>11</sup> величиной<sup>10</sup>

$$\frac{\sigma_{ac}(v_e \rightarrow \infty)}{\sigma_{ac}(v_e \rightarrow 0)} \cong 10^4.$$

Это подтверждает применимость использованного подхода для интерпретации транспортных свойств солитона в *транс*-ПА.

В исходном образце *транс*-ПА кристаллографические оси  $c$  полимерных цепей хаотически ориентированы в пространстве. Из рис. 8 следует, что при ориентационном упорядочении части цепей полимера скорости спиновой 1D- и 3D-диффузии оказываются чувствительными к вращению образца на угол  $\psi$  во внешнем магнитном поле, по-видимому, из-за конечной длины квазичастиц. При этом функция  $v'_{1D}(\psi)$

$$\langle v'_{1D}(\psi) \rangle = v_{1D}^{\parallel}(\psi) \sin^2 \psi + v_{1D}^{\perp}(\psi) \cos^2 \psi, \quad (21)$$

где  $v_{1D}^{\parallel}(\psi)$  и  $v_{1D}^{\perp}(\psi)$  — экстремумы функции  $v'_{1D}(\psi)$ , находится в противофазе к  $v'_{3D}(\psi)$ . Заметим, что с помощью аналогичной зависимости описывается эффективная спиновая диффузия и в других низкоразмерных системах.<sup>74,75</sup> Таким образом, неравенство  $v_{1D}^{\parallel}(\psi) \ll v_{1D}^{\perp}(\psi)$  является свидетельством делокализации неспаренного электрона вдоль оси  $c$  в пределах солитона. Принимая во внимание тот факт, что скачки солитона ограничены межцепочечной константой решетки и квадрат длины среднего диффузионного скачка вдоль оси  $c$  равен  $0.25 < N^2 c^2 >$ , ширину солитона  $N$  можно вычислить при помощи следующего простого уравнения:<sup>46</sup>

$$N^2 = \frac{4v_{1D}^{\perp}(\psi)}{v_{1D}^{\parallel}(\psi)}. \quad (22)$$

На рис. 10 представлена температурная зависимость ширины солитона, рассчитанной по уравнению (22) с использованием величин  $v_{1D}^{\parallel}$  и  $v_{1D}^{\perp}$ , найденных графически с помощью рис. 8. Полученное для комнатной температуры значение  $N = 14.8$  хорошо согласуется с рассчитанным теоретически<sup>6</sup> и определенным ранее экспериментально<sup>45</sup> значениями  $N$ . Экстраполяция зависимости  $N(T)$  в область низких температур позволяет определить температуру ( $T_0 \cong 60 \text{ К}$ ), начиная с которой ширина солитона увеличивается. Важно отметить, что именно в данной температурной области зарегистрирована аномалия функции  $v'_{1D}(T)$  *транс*-ПА,<sup>37</sup> объясненная изменением механизма электронной релаксации.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о 1D-диффузии солитонов в *транс*-ПА со скоростью, значительно превышающей рассчитанную выше по уравнению (1) минимальную скорость  $v_{1D}^0$ . Этот вывод подтверждается также усреднением компонент  $g$ -тензора подвижных ПЦ при выполнении условия (1) и сужением линии спектра ЭПР *транс*-ПА в широком частотном диапазоне в соответствии с уравнением (3). Однако наиболее очевидным свиде-

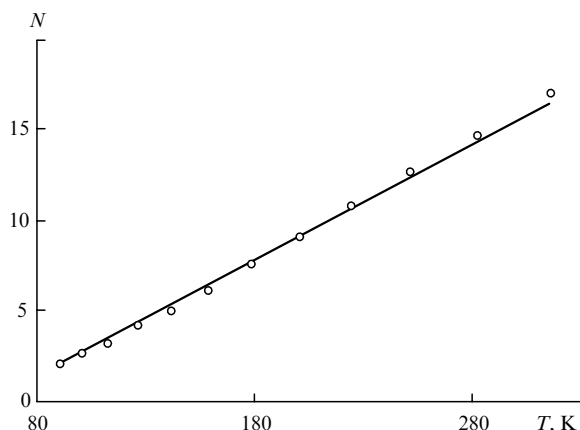


Рис. 10. Изменение эффективной ширины  $N$  нейтрального солитона от температуры в *транс*-ПА

тельством в пользу 1D-диффузии солитона является чувствительность величин  $v_{1D}$  и  $v_{3D}$  к ориентации полимера в магнитном поле.

Известное уравнение Бюргерса–Кортевега–де Фриса, описывающее 1D-движение уединенных волн в нелинейной среде, имеет вид<sup>6</sup>

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (v_{1D}^0 + \varepsilon u) \frac{\partial u}{\partial x} - \varkappa \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \beta \frac{\partial^3 u}{\partial x^3} = 0, \quad (23)$$

где  $\varepsilon$ ,  $\varkappa$  и  $\beta$  — параметры нелинейности, диссипации и «реактивной» дисперсии среды соответственно. В диссипативной системе с малой нелинейностью ( $\beta \cong 0$ ) возможно образование подвижного фронта (кинка) с перепадом  $u_2 - u_1$ . Для такой квазичастицы стационарное решение уравнения (23) будет иметь следующий вид:

$$u(x, t) = 0.5(u_1 + u_2) - A \tanh\left(\frac{x - v_{1D}t}{2N}\right), \quad (24)$$

где

$$A = 0.5(u_2 - u_1), v_{1D} = v_{1D}^0 + \frac{\varepsilon}{2}(u_1 + u_2) \text{ и } N = \frac{\varkappa}{2A\varepsilon}$$

суть амплитуда, скорость и ширина кинка соответственно. Если пренебречь диссипацией системы ( $\varkappa \cong 0$ ), то в этой системе могут стабилизироваться другие квазичастицы — солитоны, для семейства которых уравнение (23) будет иметь другое интегрируемое решение

$$u(x, t) = A \operatorname{sech}^2\left(\frac{x - v_{1D}t}{N}\right), \quad (25)$$

где

$$v_{1D} = v_{1D}^0 + \frac{1}{3}A\varepsilon \text{ и } N^2 = \frac{3\beta}{A\varepsilon} = \frac{\beta}{v_{1D} - v_{1D}^0}.$$

Необходимо отметить, что зависимости, аналогичные уравнениям (24) и (25), были использованы в работе<sup>6</sup> для описания нелинейных деформаций решетки и электронных состояний *транс*-ПА.

Полученные экспериментально в работе<sup>46</sup> функциональные зависимости  $v_{1D}(T) \sim T^{-n}$  и  $N(T) \sim T^{n/2}$  ( $n \cong 2$ ) дают для *транс*-ПА зависимость вида  $N^2 \sim v_{1D}^{-1}$ . Это означает, что движение солитонов в данном образце при условии  $v_{1D} \ll v_{1D}^F = 3.8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$  также может быть описано универсальным для нелинейных систем уравнением (23) со стационарным решением (25). Очевидно, что различные образцы

*транс*-ПА могут характеризоваться разным набором констант  $\varepsilon$ ,  $\varkappa$  и  $\beta$ , входящих в уравнение (23), поэтому характер движения квазичастиц в этих полимерах может несколько отличаться от описанного.

## V. Заключение

Выше было показано, что механизм и скорость переноса заряда в ПА зависят от конформации, плотности упаковки, внутримолекулярной динамики и длины полимерных цепей в нейтральном образце. В *цис*-ПА нейтральные солитоны пиннингуются на коротких участках *транс*-конформера. Вследствие этого вероятность межсолитонного перескока заряда исключительно мала и  $\sigma_{dc} \sim 10^{-11} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . В процессе *цис*–*транс*-изомеризации длина *транс*-цепей увеличивается, что приводит к размораживанию подвижности части солитонов. Эти квазичастицы принимают заряд и переносят его вдоль цепи до участка, где наиболее вероятен его туннельный перебор на другой солитон, движущийся вдоль соседней полимерной цепи. В результате этого процесса, характеризующегося достаточно сильным рамановским взаимодействием электронных спинов с фононами решетки, и происходит резкое (до  $\sigma_{dc} \sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ ) увеличение электропроводности недопированного ПА. Необходимо подчеркнуть, что подвижные солитоны играют опосредованную роль в процессе переноса заряда в ПА, поэтому рассмотренный электронный транспорт может быть реализован лишь в нейтральном и слабо допированном *транс*-ПА. При допировании число мобильных и пиннингovaných ПЦ уменьшается, увеличивается размерность системы, что приводит к смене механизма переноса заряда.

Полученные данные показывают очевидные преимущества спектроскопии ЭПР двухмиллиметрового диапазона при изучении различных образцов *цис*- и *транс*-ПА, которые позволяют более полно и корректно анализировать магнитные и релаксационные параметры парамагнитных центров разной подвижности, получать информацию о тонких особенностях молекулярной и спиновой динамики в ПА. Очевидно, что этот метод может быть успешно использован и для изучения других органических полимерных полупроводников.

## Литература

1. *Conjugated Polymers*. (Eds J.L.Brédas, R.Silbey). Kluwer, Dordrecht, 1991
2. H.Stubb, E.Punkka, J.Paloheimo. *Mater. Sci. Eng.*, **10**, 85 (1993)
3. *Handbook of Conducting Polymers. Vol.1, 2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Decker, New York, 1986
4. R.H.Baughmann, S.L.Hsu, G.P.Pez, A.J.Signorelli. *J. Chem. Phys.*, **68**, 5405 (1978)
5. C.R.Fincher, C.-E.Chen, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid, J.B.Hastings. *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 100 (1982)
6. W.P.Su, J.R.Schrieffer, A.J.Heeger. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **22**, 2209 (1980)
7. W.Markovitsch, G.Leising. *Synth. Met.*, **51**, 25 (1992)
8. W.Markovitsch, F.Kuchar, K.Seeger. In *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*. (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1985. P.78
9. H.Thomann, L.R.Dalton. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol.2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Decker, New York, 1986. P.1157
10. A.J.Epstein. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol.2*. (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Decker, New York, 1986. P.1041
11. S.Kivelson. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **25**, 3798 (1982)
12. Н.Мотт, Э.Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, Москва, 1982
13. Y.Wada, J.R.Schrieffer. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **18**, 3897 (1978)
14. K.Maki. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **26**, 2178; 2181 (1982)

15. A.Terai, Y.Ono. *Synth. Met.*, **55–57**, 4672 (1993)
16. P.Bernier. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol.2.* (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Deccer, New York, 1986. P.1099
17. Т.С.Журавлева. *Успехи химии*, **56**, 128 (1987)
18. I.B.Goldberg, H.R.Crowe, P.R.Newman, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1132 (1979)
19. С.А.Бразовский. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **78**, 677 (1980)
20. A.Grupp, P.Höfer, H.Kass, M.Mehring, R.Weizenhöfer, G.Wegner. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers.* (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1987. P.156
21. P.Bernier, C.Linaya, M.Disi, I.Sledz, I.M.Fabre, F.Schue, L.Giral. *Polym. J.*, **13**, 201 (1981)
22. K.Holzer, J.P.Boucher, F.Devreux, M.Nechtschein. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **23**, 1051 (1981)
23. A.Bartl, J.Fröhner, R.Zuzok, S.Roth. *Synth. Met.*, **51**, 197 (1992)
24. F.Rachdi, P.Bernier. In *Electronic Properties of Conjugated Polymers.* (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer, Berlin, 1987. P.160
25. G.Leizing, H.Kahlert, O.Leitner. In *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds.* (Eds H.Kuzmany, M.Mehring, S.Roth). Springer-Verlag, Berlin, 1985. P.56
26. K.Mizoguchi, K.Kume, S.Masubuchi, H.Shirakawa. *Solid State Commun.*, **59**, 465 (1986)
27. K.Mizoguchi, K.Kume, S.Masubuchi, H.Shirakawa. *Synth. Met.*, **17**, 405 (1987)
28. K.Mizoguchi, S.Komukai, T.Tsukamoto, K.Kume, M.Suezaki, K.Akagi, H.Shirakawa. *Synth. Met.*, **28**, D393 (1989)
29. Y.Tomkiewicz, T.D.Schultz, H.B.Broom, T.C.Clarke, G.B.Street. *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1532 (1979)
30. M.Nechtschein, F.Devreux, R.G.Green, T.C.Clarke, G.B.Street. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 356 (1980)
31. Y.W.Park, A.J.Heeger, M.A.Druy, A.G.MacDiarmid. *J. Chem. Phys.*, **73**, 946 (1980)
32. T.C.Clarke, J.C.Scott. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol.2.* (Ed. T.E.Scotheim). Marcel Deccer, New York, 1986. P.1127
33. F.Masin, G.Gusman, R.Deltour. *Solid State Commun.*, **40**, 415 (1981)
34. M.Ziliox, P.Spegt, C.Mathis, B.Francois, G.Weill. *Solid State Commun.*, **51**, 393 (1984)
35. K.Mizoguchi, K.Kume, H.Shirakawa. *Solid State Commun.*, **50**, 213 (1984)
36. K.Mizoguchi, F.Shimizu, K.Kume, S.Masubuchi. *Synth. Met.*, **41**, 185 (1991)
37. N.S.Shiren, Y.Tomkiewicz, T.G.Kazyaka, A.R.Taranko, H.Thomann, L.Dalton, T.C.Clarke. *Solid State Commun.*, **44**, 1157 (1982)
38. Y.Tomkiewicz, N.S.Shiren, T.D.Schultz, H.Thomann, L.Dalton, A.Zettl, G.Gruner, T.C.Clarke. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 1049 (1982)
39. N.S.Shiren, Y.Tomkiewicz, H.Thomann, L.Dalton, T.C.Clarke. *J. Phys. (France)*, **44**, C3-223 (1983)
40. J.C.W.Chien, G.E.Wnek, F.E.Karasz, J.M.Warakomski, L.C.Dickinson, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid. *Macromolecules*, **15**, 614 (1982)
41. О.Я.Гринберг, А.А.Дубинский, Я.С.Лебедев. *Успехи химии*, **52**, 1490 (1983)
42. В.И.Криничный. *Журн. прикл. спектроскопии*, **52**, 887 (1990)
43. V.I.Krinichnyi. *2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems.* CRC Press, Boca Raton, 1995
44. V.I.Krinichnyi, A.E.Pelekh, Ya.S.Lebedev, L.I.Tkachenko, G.I.Kozub, A.Barrat, L.G.Brunel, G.B.Robert. *Appl. Magn. Reson.*, **7**, 459 (1994)
45. M.Nechtschein, F.Devreux, F.Genoud, M.Guglelmi, K.Holzer. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **27**, 61 (1983)
46. V.I.Krinichnyi, A.E.Pelekh, L.I.Tkachenko, G.I.Kozub. *Synth. Met.*, **46**, 13 (1992)
47. Я.С.Лебедев, В.И.Муромцев. *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов.* Химия, Москва, 1972. С.255
48. M.T.Jones, H.Thomann, N.Kim, L.R.Dalton, V.H.Robinson, Y.Tomkiewicz. *J. Phys. (France)*, **44**, 455 (1983)
49. В.Ф.Травень. *Электронная структура и свойства органических молекул.* Химия, Москва, 1989
50. С.Р.Pool. *Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques.* Wiley, New York, 1983
51. M.Mehring, H.Weber, W.Müller, G.Wegner. *Solid State Commun.*, **45**, 1075 (1983)
52. Н.Н.Тихомирова, В.В.Воеводский. *Оптика и спектроскопия*, **7**, 829 (1959)
53. А.Керрингтон, Э.Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии.* Мир, Москва, 1970
54. V.I.Krinichnyi, A.E.Pelekh, A.Yu.Brezgunov, L.I.Tkachenko, G.I.Kozub. *Mater. Sci.*, **17**, 25 (1991)
55. P.D.Krasicky, R.H.Silsbee, J.C.Scott. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **25**, 5607 (1981)
56. V.I.Krinichnyi, A.E.Pelekh, L.I.Tkachenko, G.I.Kozub. *Synth. Met.*, **46**, 1 (1992)
57. Э.А.Силиньш, М.В.Курик, В.Чапек. В кн. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации.* Зинатне, Рига, 1988. С.177
58. Yu.S.Kivshar, B.A.Malomed. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 763 (1989)
59. А.Е.Пелех, В.И.Криничный, А.Ю.Брезгунов, Л.И.Ткаченко, Г.И.Козуб. *Высокомол. соединения*, **33**, 1731 (1991)
60. А.А.Бугай. *Физика твердого тела*, **4**, 3027 (1962)
61. А.А.Альтшуллер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп.* Наука, Москва, 1972
62. P.R.Gullis. *J. Magn. Reson.*, **21**, 397 (1976)
63. С.П.Курзин, Б.Г.Тарасов, Н.Ф.Фаткуллин, Р.М.Асеева. *Высокомол. соединения*, **24А**, 117 (1982)
64. K.Mizoguchi. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **37**, 53 (1990)
65. J.C.W.Chien, M.A.Schen. *Macromolecules*, **19**, 1042 (1986)
66. Л.А.Блюменфельд, В.В.Воеводский, А.Г.Семенов. *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии.* Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962
67. А.Абрагам. *Ядерный магнетизм.* Изд-во иностр. лит., Москва, 1963
68. M.A.Butler, L.R.Walker, Z.G.Soo. *J. Chem. Phys.*, **64**, 3592 (1976)
69. G.Paasch. *Synth. Met.*, **51**, 7 (1992)
70. 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
71. P.Kuivalainen, H.Stubb, H.Isotalo, L.Yli-Lahti, C.Holmström. *Phys. Rev. B*, **31**, 7900 (1985)
72. A.J.Epstein, H.Rommelmann, M.A.Druy, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid. *Solid State Commun.*, **38**, 683 (1981)
73. В.Р.Вейнбергер, J.Кауфер, А.Д.Хежер, А.Прон, А.Г.МакДиармид. *Phys. Rev. B, Condens. Mater.*, **20**, 223 (1979)
74. В.В.Манк, Н.И.Лебовка. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах.* Наукова Думка, Киев, 1988
75. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров,* Химия, Ленинград, 1990
76. Yu.S.Kivshar, B.A.Malomed. *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 763 (1989)

**THE NATURE AND DYNAMICS OF NON-LINEAR EXCITATIONS IN CONDUCTING POLYMERS. POLYACETYLENE**

**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 the investigation of various properties of polyacetylene by two-millimeter wave band EPR spectroscopy of high spectral resolution. The structure and dynamics characteristics of paramagnetic centers as well as the mechanism of charge transfer in the neutral polyacetylene are discussed.

Bibliography — 76 references.

*Received 6th July 1995*