

## Релаксация и динамика носителей заряда в органических полимерных полупроводниках. Полиацетилен. (Обзор)

© В.И. Криничный

Институт химической физики Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

(Поступила в Редакцию 30 октября 1995 г.)

Систематизированы и обобщены результаты исследования цис- и трансполиацетилена методом ЭПР спектроскопии 2 мм-диапазона. Обсуждены природа и динамические свойства нелинейных носителей заряда типа солитон, а также механизм переноса заряда в нейтральном полиацетиле.

В настоящее время известен большой класс квазиодномерных (1D) органических полимерных полупроводников (полифенилен, полипиррол, политиофен, полианилин и т. д.), которые обладают уникальными магнитными и электродинамическими свойствами. Так, проводимость этих соединений, измеренная на постоянном токе  $\sigma_{dc}$ , изменяется более чем на 10 порядков и достигает  $10^4$  S/m при введении донорных или акцепторных противоионов [1,2]. Это обусловило перспективность их использования в молекулярной электронике и интенсивное изучение в последние годы.

Простейшим органическим полимерным полупроводником является полиацетилен (ПА),  $(-CH-)_x$ , который может существовать в цис- и трансконформациях [3–5]. Транс-ПА термодинамически более стабилен, и его электропроводность может достигать  $10^7$  S/m. В ПА полимерные цепи располагаются параллельно друг другу, образуя фибриллу диаметром в несколько десятков и длиной в несколько сотен нанометров и постоянными решетки  $a = 0.761$ ,  $b = 0.439$ ,  $c = 0.447$  nm (цис-ПА) и  $a = 0.424$ ,  $b = 0.732$ ,  $c = 0.246$  nm (транс-ПА) [6,7].

В каждой мономерной единице ПА три из четырех валентных электрона находятся на гибридованных  $sp^2$ -орбиталях, две  $\sigma$ -связи участвуют в образовании квазиодномерной решетки, в то время как третья участвует в связи с атомом водорода. В обоих изомерах последний валентный электрон находится на  $2p_z$ -орбитали, ориентированной перпендикулярно плоскости, в которой находятся 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 бы равны, нейтральный транс-ПА представлял бы собой 1D-металл с наполовину заполненной зоной проводимости. Однако подобная система, в которой мономерные СН-группы соединены чередующимися двойными и более длинными одинарными связями и совершают продольные колебания, демонстрирует так называемую пайерлсовскую нестабильность. В результате такой нестабильности альтернирование (т. е. переход от C–C к C=C) связи происходит практически без энергетиче-

ских затрат, и порядок связи в системе равновероятен. Расчет [8] показал, что такая вырожденность системы приводит к образованию на цепях транс-ПА (с затратой 0.42 eV) нелинейных высокоподвижных топологических возбуждений — солитонов — со спином  $S = 1/2$ , шириной  $N \cong 15$  C–C-связей и эффективной массой  $m_s^*$ , приблизительно равной шести массам свободного электрона  $m_e$ . Энергетический уровень солитонов располагается в середине запрещенной зоны полимера, ширина которой составляет около 1.4 eV. Это явление в значительной степени определяет фундаментальные свойства транс-ПА, связанные, в частности, с квазиодномерным переносом заряда вдоль его полимерных цепей. Некоторые эксперименты [9–11], однако, дают  $N \cong 50$  и  $m_s^* = (0.15–0.4)m_e$ .

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 легирования энергетический уровень солитона становится полностью занятым, а при  $p$ -типе легирования — полностью свободным. При низком уровне легирования лишь часть нейтральных солитонов становится заряженной. С увеличением уровня легирования 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-диффузия солитонов вдоль полимерных цепей, скачковый перенос заряда между  $\pi$ -сопряженными полимерными цепями, туннелирование заряда между высокопроводящими доменами фибрилл, разделенными областями с меньшей проводимостью, и, на-

конец, флуктуационно-индуцированное туннелирование заряда между фибриллами. Вклад каждого из этих процессов будет зависеть от свойств исходного полимера и может изменяться в процессе его легирования.

Сопряженные полимеры характеризуются  $\pi$ -электронной системой и частично заполненной зонной структурой, которые определяют важные электронные свойства этих систем. Это приводит к тому, что в ПА в отличие от классических полупроводников кроме активационного электронного транспорта [12] возможна реализация также фонон-связанного туннелирования заряда между энергетическими уровнями солитонов [13] и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VRH) [14] с различными частотно-температурными зависимостями  $\sigma(\nu_e, T)$ . Такое разнообразие ассоциируется с образованием в этом полимере нелинейных возбуждений типа солитон и может непосредственно отражать эволюцию кристаллической и электронной структур системы.

Для описания подвижности солитона в транс-ПА было предложено несколько альтернативных теоретических подходов, развитых в представлении 1D-броуновской диффузии солитонов, рассеивающихся на оптических и акустических фононах решетки [15,16]. Один из этих подходов предполагает квадратичную зависимость частоты 1D-диффузии солитона  $\nu_{1D} = D_{1D}c_{\parallel}^{-2}$  (где  $D_{1D}$  — коэффициент 1D-диффузии и  $c_{\parallel}$  — длина скачка солитона вдоль полимерной цепи) от температуры, в то время как рассеяние носителя заряда на оптических и акустических фононах предсказывает соответственно температурные зависимости  $\nu_{1D}(T) \sim T^{-1/2}$  и  $\nu_{1D}(T) \sim T^{1/2}$ . Расчет [17] показал, что скорость 1D-диффузии солитона не должна превышать своего предельного значения вблизи уровня Ферми  $\nu_{1D}^F = 3.8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Многие фундаментальные свойства ПА и других сопряженных полимеров определяются существованием в них локализованных и/или делокализованных вдоль полимерных цепей парамагнитных центров (ПЦ), поэтому большое количество исследований этих соединений было выполнено методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [18,19]. Рассмотрим некоторые возможности исследования полиацетилена методом спектроскопии ЭПР.

При относительно низких частотах регистрации ( $\nu_e \leq 10 \text{ GHz}$ ) ПА, как и классические  $\pi$ -электронные системы, демонстрируют одиночную симметричную линию ЭПР с  $g = 2.002634 \pm 0.000015 \cong g_e$  [20]. Величина  $g$ -фактора отклоняется от  $g_e$  в основном из-за некоторой добавки орбитального углового момента неспаренного электрона в его полный магнитный момент. ЭПР-линия ПА представляет собой суперпозицию отдельных слабо разрешенных линий, соответствующих сверхтонкому взаимодействию спина с ядрами углерода, на которых локализуется солитон.

Согласно SSH-модели [8], бездефектный нейтральный цис-ПА не может содержать ПЦ и поэтому должен быть диамагнитным. В действительности же цис-ПА содержат 5–10% коротких сегментов транс-ПА в основном на концах цепей [5,18], где наиболее вероятно пиннирование солитонов [21]. Поэтому такой изомер демонстрирует относительно слабую широкую линию ЭПР с расстоянием между пиками  $\Delta B_{pp} = 0.6\text{--}1 \text{ mT}$ ,  $g = 2.002634$  и константами тензора сверхтонкого взаимодействия  $A_{xx} = -1.16 \text{ mT}$ ,  $A_{yy} = -3.46 \text{ mT}$  и  $A_{zz} = -2.32 \text{ mT}$  [22] (оси  $x$ ,  $y$  и  $z$  направлены вдоль кристаллографических осей  $a$ ,  $c$  и  $b$  соответственно). При термической цистрансизомеризации концентрация ПЦ возрастает с  $N \sim 10^{18} \text{ spin/g}$  (что эквивалентно одному спину на  $\sim 44000$  СН-групп) в цис-ПА до  $N \sim 10^{19} \text{ spin/g}$  (или один спин на 3000–7000 СН-групп) в транс-ПА [23]. Это сопровождается резким сужением линии до 0.03–0.5 mT [19,24]. Последняя величина зависит от средней длины трансучастков и представляет собой линейную функцию от концентрации  $sp^3$ -дефектов [25]. Кроме этого, зависимость вида  $\Delta B_{pp} \sim z^{2.3}$  была получена для ПА, легированного ионами металла с атомным номером  $z$  [26]. Ширина линии частично ориентированного растяжением транс-ПА оказалась чувствительной к ориентации направления растяжения  $c$  образца в магнитном поле  $B_0$  [25,27–30]. Так, эта величина составила 0.48 mT при  $B_0 \parallel c$  ориентации образца и уменьшалась до 0.33 mT при  $B_0 \perp c$  ориентации [25]. Спектр ЭПР транс-ПА в общем случае может быть представлен суперпозицией вкладов пиннированных и высокоподвижных солитонов с концентрациями соответственно  $n_1$  и  $n_2$ , соотношение которых изменяется с температурой, и других фиксированных центров, появление которых связано с присутствием следов молекул катализатора и/или кислорода. При  $n$ - и  $p$ -легировании концентрация ПЦ в транс-ПА монотонно изменяется при практически постоянном значении его  $g$ -фактора [18,19], что указывает на сохранение природы ПЦ, ответственных за сигнал ЭПР транс-ПА. Многочисленные исследования парамагнитной восприимчивости нейтрального ПА показали [19], что оба его конформера демонстрируют парамагнетизма Кюри ( $\chi \sim T^{-1}$ ) при  $T \leq 300 \text{ K}$ . В то же время, согласно данным [31], магнитная восприимчивость цис-ПА не описывается законом Кюри в области температур 4–300 K. Причины такого расхождения результатов до настоящего времени ясны не были. Не исследовалась также зависимость магнитных параметров ПА от его внутримолекулярной динамики.

Поскольку электронный спин, локализующийся на нейтральном солитоне, взаимодействует с другими электронными и ядерными спинами, его динамика может быть исследована комбинированными методами ядерного магнитного резонанса и ЭПР.

1D-диффузия солитона была изучена методом ЯМР [32,33] в рамках 1D-броуновской диффузии

солитона. Зависимость времени ядерной спин-решеточной релаксации от частоты прецессии ядерного спина ( $T_1 \sim \nu_p^{1/2}$ ), полученная для нейтрального и легированного образцов транс-ПА, соответствовала характеристическому спектру  $1D$ -спиновой диффузии. Частота  $1D$ -диффузии солитона в нейтральном транс-ПА оказалась равной  $\nu_{1D} = 6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  при комнатной температуре и квадратично зависела от температуры. Оценки показали [32], что эта величина может увеличиваться более чем на три порядка при введении в полимер различных легирующих примесей. Следует, однако, подчеркнуть, что движение солитона лишь опосредованно влияет на время релаксации ядерных спинов полимера и, кроме того, взаимодействие диффундирующего протона с фиксированным электронным спином также характеризуется частотной зависимостью  $T_1 \sim \nu_p^{1/2}$  [34]. Это может привести к некорректной интерпретации результатов, полученных методом спектроскопии ЯМР. Так, авторы [35] на основе кинетики затухания сигнала ЯМР  $^{13}\text{C}$  заключили, что в транс-ПА вообще нет подвижных неспаренных электронов. Однако такой вывод, по мнению авторов работы [36], может быть справедлив лишь для специфических образцов, исследованных в [35].

Поскольку диффузия солитона непосредственно влияет на его времена электронной релаксации, метод спектроскопии ЭПР представляется а priori более эффективным для изучения процессов переноса заряда в транс-ПА.

Спиновая динамика в транс-ПА была изучена низкочастотным стационарным методом ЭПР спектроскопии [28–30,37,38] и методом спинового эха [39–41]. Первым методом в диапазоне частот  $\nu_e = 5\text{--}450 \text{ MHz}$  были получены зависимости  $T_{1,2} \sim \nu_e^{1/2}$  и  $\nu_{1D}(T) \sim T^{-2}$ , свидетельствующие о диффузионном  $1D$ -спиновом движении в транс-ПА с частотой  $\nu_{1D} \leq 10^{13} \text{ s}^{-1}$  и анизотропией  $\nu_{1D}/\nu_{3D} = 10^6\text{--}10^7$  при комнатной температуре. Аналогичная частотная зависимость для скорости диффузии была получена и при более высоких частотах регистрации ( $\nu_e = 9\text{--}14 \text{ GHz}$ ) [40,42]. Однако частота спиновой диффузии, определенная методом спинового эха, составила  $\nu_{1D} \leq 10^{11} \text{ s}^{-1}$  при комнатной температуре и имела более сложную температурную зависимость.

Таким образом, полученные к настоящему времени данные о динамике солитонов в транс-ПА весьма противоречивы и не всегда имеют однозначную интерпретацию. Наиболее перспективным для исследования состава и динамики ПЦ представляется метод спектроскопии ЭПР, обладающий, однако, при  $\nu_e \leq 40 \text{ GHz}$  значительными ограничениями из-за низкого спектрального разрешения и существенного спин-спиновой обмена. Это препятствует отдельной регистрации магнитных и динамических параметров локализованных и подвижных  $\pi$ -радикалов в транс-ПА [24].

Ранее на примере некоторых органических радикалов в модельных системах и биологических полимерах было показано [43,44], что точность и информативность метода существенно увеличиваются при исследовании структуры и молекулярной динамики ПЦ с  $g \cong g_e$  в 2mm-диапазоне регистрации ЭПР. 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 движения радикала, а также идентифицировать структуру радикала и его микроокружения.

Высокое спектральное разрешение спектроскопии ЭПР 2mm-диапазона позволяет также получать важную новую информацию о спиновой и молекулярной динамике в органических проводящих соединениях [45]. Настоящий обзор посвящен анализу экспериментальных данных, полученных при изучении структуры и электродинамических свойств ПА методом спектроскопии ЭПР 2mm-диапазона.

## 1. Магнитно-резонансные параметры солитона в полиацетилене

Для более корректного определения магнитно-резонансных параметров ПЦ в ПА в широком диапазоне частот ЭПР были исследованы различные пленки цис- и транс-ПА [46].

В 3см-диапазоне ЭПР ( $\nu_e = 9.8 \text{ GHz}$ ) образцы цис- и транс-ПА характеризуются одиночной симметричной линией с  $g = 2.0026$  и шириной между пиками  $\Delta B_{pp}$ , равной 0.67 и 0.22 мТ соответственно (рис. 1).

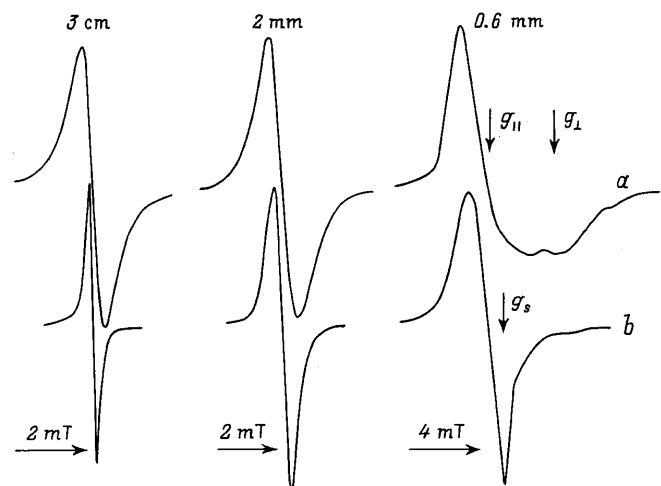


Рис. 1. Спектры ЭПР цис- (а) и трансполиацетилен (б), зарегистрированные в различных диапазонах ЭПР при комнатной температуре в инертной атмосфере [46]. Показаны положения компонент  $g$ -тензора локализованного ( $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ ) и делокализованного ( $g_s$ ) солитонов.

**Таблица 1.** Ширина линии (mT) и расстояние между спиновыми пакетами ( $10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) параметрических центров в нейтральном полиацетилеене при различных частотах регистрации (GHz) при 300 K [46]

	$\nu_e$						
	9.8	37.5	94.3	139	250	349	428
1	2	3	4	5	6	7	8
Солитоны, локализованные в цисполиацетилеене							
$\Delta B_{pp}^\perp$	0.70	0.75	0.85	0.95	1.82	2.42	2.53
$\Delta \omega_{ij}$	1.7	1.8	1.9	2.3	2.8	3.2	3.3
Солитоны, локализованные в трансполиацетилеене							
$\Delta B_{pp}^\perp$	0.25	0.30	0.45	0.61	1.60	2.52	1.91
$\Delta \omega_{ij}$	1.0	1.2	1.4	2.2	2.8	3.5	3.1
Солитоны, делокализованные в трансполиацетилеене							
$\Delta B_{pp}$	0.06*	0.11*	0.18	0.30	0.50	0.62	0.81
$\Delta \omega_{ij}$	0.8*	1.3*	1.7	2.2	2.9	3.2	3.7

\* Данные получены экстраполяцией.

Последняя величина превышает минимальную ширину линии спектра транс-ПА [18] (что, по-видимому, связано с присутствием в образце молекул кислорода или более короткими  $\pi$ -сопряженными цепями), но лежит в пределах изменения  $\Delta B_{pp}$ , полученной для различных образцов до 77 K, по-видимому, вследствие уменьшения частоты либрационных колебаний полимерных цепей и дополнительно уширяется на 0.1 mT при контакте полимера с кислородом воздуха, по-видимому, из-за уширения пиннинга подвижных солитонов в транс-ПА [47].

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

В 3mm-диапазоне ЭПР спектр ЭПР цис-ПА уширяется до 0.84 mT из-за проявления анизотропии  $g$ -фактора. Транс-ПА характеризуется линией с  $g = 2.00270$ ,  $\Delta B_{pp} = 0.37 \text{ mT}$  и фактором асимметрии (отношение амплитуд высокополевого пика спектра к низкополевному)  $A/B = 1.1$ .

В 2mm-диапазоне ЭПР происходит дальнейшее увеличение  $\Delta B_{pp}$  спектров ЭПР цис-ПА до 1.1 mT и транс-ПА до 0.5 mT при большем проявлении анизотропии  $g$ -фактора первого и асимметрии линии ( $A/B = 1.3$ ) второго образца (рис. 1).

Для анализа зависимости ширины линии спектра ПА от ориентации в магнитном поле были изучены частично ориентированные образцы цис- и транс-ПА [48]. Исследования показали, что при небольшом

растяжении исходного образца цис-ПА его линия уширяется от 1.23 до 1.45 mT ( $T = 300 \text{ K}$ ). Магнитные параметры частично ориентированного образца цис-ПА при варьировании угла между направлениями вытяжки и внешнего магнитного поля существенно не изменялись, в то же время ширина линии транс-ПА немонотонно изменялась от 0.60 до 0.68 mT при комнатной температуре.

При увеличении частоты регистрации наблюдается дальнейшее уширение и увеличение асимметрии линии спектров ЭПР обоих конформеров ПА (рис. 1). Анализ, проведенный по методике, изложенной в [49], показал, что спектр цис-ПА, представленный на рис. 1, может быть отнесен к ПЦ с компонентами  $g$ -тензора  $g_{\parallel} = 2.00283 (\pm 5 \cdot 10^{-5})$ ,  $g_{\perp} = 2.00236 (\pm 5 \cdot 10^{-5})$  ( $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  соответствуют параллельному и перпендикулярному направлениям внешнего магнитного поля относительно кристаллографической  $c$ -оси полимерной цепи). Приведенные значения  $g$ -тензора несколько превышают значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ , определенные экспериментально в [50], но близки к  $g_{\parallel} = 2.0034$ ,  $g_{\perp} = 2.0028$ , рассчитанным в [50] для локализованных ПЦ в ПА. 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  $\Delta E_{\sigma\pi^*} = 2\lambda_c \Delta g^{-1} = 14.4 \text{ eV}$  (здесь  $\lambda_c = 3.6 \text{ meV}$  — константа спин-орбитального взаимодействия неспаренного электрона с ядром атома углерода), что близко к соответствующей величине, вычисленной для C-C-связи  $\pi$ -сопряженных систем [51]. Другие электронные переходы с большей  $\Delta E_{ij}$  не вносят существенного вклада в  $\Delta g$ . Таким образом, форма линии спектра цис-ПА, а также близость теоретического и экспериментально полученного значений  $\Delta E_{\sigma\pi^*}$  свидетельствуют о существовании в этом изомере локализованных на цепи ПЦ.

Трансформация формы линии при цистрансизомеризации ПА со всей очевидностью свидетельствует о появлении в ПА подвижных ПЦ с  $g_s = 2.00268$  (рис. 1) при протекании этого процесса. Близость изотропного  $g$ -фактора локализованных ПЦ,  $\langle g \rangle = \frac{1}{3}(g_{\perp} + 2g_{\parallel}) = 2.00267$ , и  $g_s$ -фактора делокализованных ПЦ указывает на практически полное усреднение компонент  $g$ -тензора подвижных ПЦ за счет их 1D-диффузии с минимальной скоростью [52]

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

где  $h$  — постоянная Планка,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $B_0$  — напряженность внешнего магнитного поля. Компьютерное моделирование [46] подтвердило это предположение. Аналогичное усреднение компонент анизотропного  $g$ -фактора было зарегистрировано нами также при размораживании 1D-диффузии поляронов в других органических проводящих полимерах [45]. Таким образом, в нейтральном транс-ПА существуют два типа ПЦ: нейтральный солитон,

пиннигованный на концах и/или на коротких участках  $\pi$ -сопряженной цепи [21], и солитон, движущийся вдоль полимерной цепи с частотой  $\nu_{1D}^0 \geq 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Полученная величина  $\nu_{1D}^0$  более чем на два порядка меньше нижнего предела скорости диффузии солитонов, предсказанного ранее в [32]. Концентрации этих ПЦ составляют соответственно  $n_1 = 1.1 \cdot 10^{-3}$  и  $n_2 = 6 \cdot 10^{-5}$  спина на атом углерода. Необходимо отметить, что последняя величина почти на два порядка меньше, предсказанной ранее [20,53].

Анализ формы 2mm-спектров ЭПР образцов цис- и транс-ПА, проведенный по методике [54], показал, что распределение отдельных спин-пакетов в их низкочастотных частях описывается функциями Лоренца в центре и Гаусса на крыльях. В то же время высокочастотные части спектров характеризуются лоренцевским распределением спин-пакетов. Это позволило вычислить частоту спин-спинового обмена  $\nu_{ex}$  между локализованными ПЦ в цис- и транс-ПА, равную соответственно  $3 \cdot 10^7$  и  $1.2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Эти величины соответствуют  $\nu_{ex} \geq 10^7 \text{ s}^{-1}$ , полученной в [24] для транс-ПА. Таким образом, при частоте регистрации  $\nu_e \geq 16 \text{ GHz}$  расстояние между спиновыми пакетами  $\Delta\omega_{ij}$  становится выше  $\nu_{ex}$ , поэтому спин-пакеты могут рассматриваться практически невзаимодействующими, и ширина линии локализованных ПЦ будет описываться уравнением [55]

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

где  $\Delta B_{pp}^0$  — ширина линии при отсутствии взаимодействия между ПЦ. При условии взаимодействия ПЦ разной подвижности и времени релаксации делокализованных ПЦ в транс-ПА  $T_2^{\text{mob}} = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  ширина спектра подвижного солитона в этом образце составила  $\Delta B_{pp} = 32 \mu\text{T}$  при комнатной температуре [56]. Эта величина находится в хорошем соответствии с шириной линии подвижного солитона ( $12\text{--}38 \mu\text{T}$ ), предсказанной ранее [24].

Величины  $\Delta\omega_{ij}$ , вычисленные для ПЦ в цис- и транс-ПА из уравнения (2), представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что при изомеризации ПА происходит уменьшение величин  $\Delta\omega_{ij}$  ПЦ разной подвижности. Принимая во внимание указанное выше увеличение  $\nu_{ex}$ , можно сделать вывод о том, что изменение именно этих величин служит причиной резкого сужения спектров ЭПР (при  $\nu_e \leq 10 \text{ GHz}$ ) в процессе цистрансизомеризации ПА. Это противоречит существовавшему до настоящего времени мнению [15,18,32], что за указанное сужение линии ответственно лишь размораживание 1D-диффузии преобладающего числа солитонов в транс-ПА.

Зависимости уширения линий локализованных и подвижных ПЦ от частоты регистрации представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, ширина линии спектра ПЦ, локализованных в обоих конформерах, изменяется практически квадратично с  $\nu_e$  в

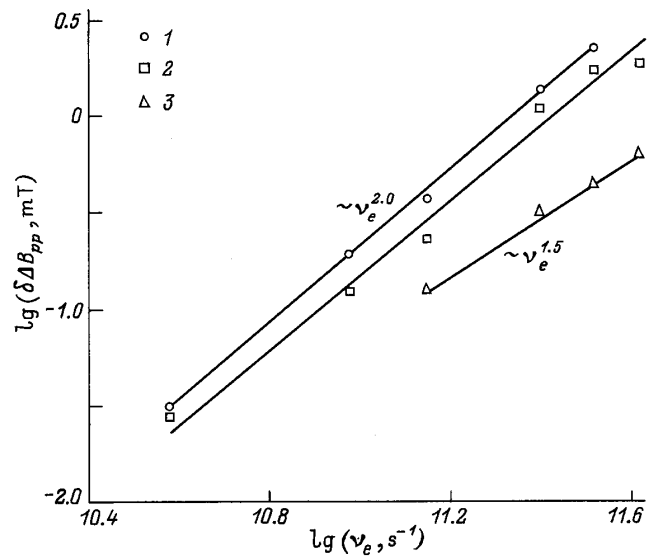


Рис. 2. Логарифмические зависимости уширения  $\delta\Delta B_{pp}$  линий ЭПР парамагнитных центров, локализованных в транс- (1) и цисполиацетилене (2) (относительно величины  $\Delta B_{pp}^0$ , измеренной при 9.8 GHz), а также парамагнитных центров, делокализованных в трансполиацетилене (3) (относительно величины  $\Delta B_{pp}^0$ , измеренной при 93.8 GHz), от частоты регистрации при комнатной температуре [46].

соответствии с уравнением (2), что является дополнительным свидетельством слабого взаимодействия спиновых пакетов в ПА. В то же время ширина линии спектра делокализованных ПЦ уширяется 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  $\nu_e \leq 140 \text{ GHz}$  выполняется известное соотношение [57]

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

(здесь  $\gamma_e$  — гиромангнитное отношение для электрона), следующее из теории случайных блужданий и характеризующее сужение линии ЭПР полупроводника при возникновении в нем 1D-спиновой диффузии с эффективной скоростью  $\nu_{1D}' = 4\nu_{1D}/N^2 \cong 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  [58] (заметим, что для 3D-спинового движения справедливо другое соотношение:  $\Delta B_{pp}^{\text{mob}} \nu_{1D}' = \gamma_e (\Delta B_{\perp}^{\text{loc}})^2$ ). Это является дополнительным свидетельством 1D-диффузии солитонов в транс-ПА. При  $\nu_e > 140 \text{ GHz}$  уравнение (3) не выполняется, по-видимому, из-за близости величин  $\nu_e$  и  $\nu_{1D}'$ .

На рис. 3, а представлены температурные зависимости приведенной концентрации ПЦ в некоторых образцах цис-ПА, которые могут быть аппроксимированы следующей функцией:

$$N(T) = A \exp(-E_a/kT) + BT^{-n}, \quad (4)$$

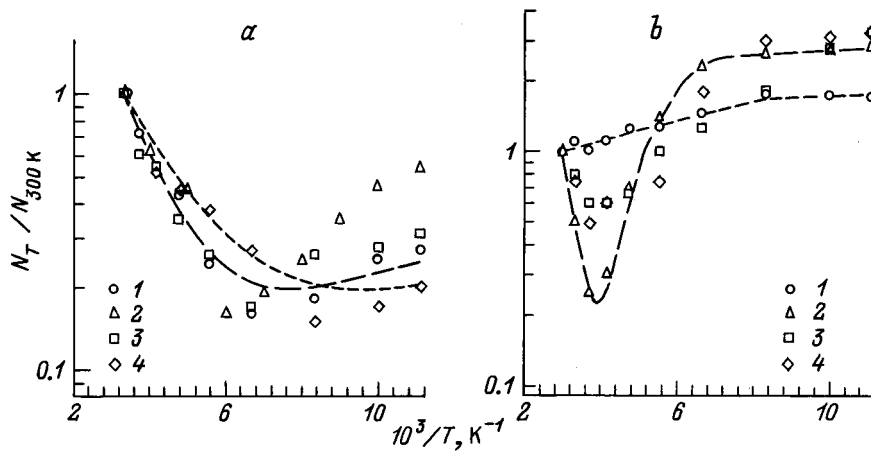


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации парамагнитных центров в образцах цис- (а) и трансполиацетилена (b) № 2 (1), 4 (2), 6 (3) и 5 (4) (табл. 2) относительно значений, измеренных при комнатной температуре.

где  $A$ ,  $B$  — константы,  $E_a$  — энергия активации,  $k$  — постоянная Больцмана и  $1 \leq n \leq 2$ . Первый член уравнения (4) определяется либрационными колебаниями полимерных цепей, энергия активации которых лежит в пределах  $E_a = 0.04\text{--}0.06$  eV для различных образцов. Аналогичное проявление электрон-фононного взаимодействия в основном в виде флуктуаций энергии электронной поляризации порядка нескольких meV наблюдается в органических кристаллических полупроводниках [59]. Как видно из приведенного рисунка, активационное упорядочение магнитных моментов спинов вносит основной вклад в парамагнитную восприимчивость  $\chi$  лишь при высоких температурах. В области температур ниже некоторой критической  $T_c \cong 150$  К этот процесс конкурирует с другими процессами, в частности с процессом, описываемым законом Кюри ( $n = 1$ ). Вклады этих процессов ориентации магнитных моментов неспаренных электронов различны для исследованных образцов цис-ПА.

Как и в случае цис-ПА, парамагнитная восприимчивость образцов транс-ПА также характеризуется аномальной температурной зависимостью (рис. 3, b). В высокотемпературной области эта величина определяется в основном первым членом уравнения (4) при  $E_a = 0.06\text{--}0.19$  eV для различных образцов. Повышенное значение  $E_a$  может быть объяснено ростом жесткости полимерных цепей и плотности их упаковки при цистрансизомеризации. Это, по-видимому, служит также и причиной сдвига критической температуры в область  $T_c \cong 250$  К. В отличие от цис-ПА транс-ПА характеризуется более крутым начальным участком кривой  $\chi(T)$  при  $T < T_c$  (величина  $n$  в уравнении (4) изменяется для изученных образцов транс-ПА от единицы до четырех) и выходом на плато при  $T < 140$  К. Последний факт аналогичен проявлению так называемого магнитного насыщения. Для данного температурного интервала оно может наступить при выполнении условия  $g\mu_B S B_0 > kT$

или  $B_0 > 100$  Т, что существенно превышает используемую в наших экспериментах напряженность магнитного поля  $B_0 \leq 5$  Т. Скорее всего, этот эффект может быть вызван большей по сравнению с цис-ПА концентрацией нейтральных солитонов с амплитудой  $A$ , сокращением вследствие этого междоликатального расстояния  $R$  и усилением взаимодействия между этими носителями заряда с вероятностью  $W_R \sim A \exp(-2AR)$  [60]. Кроме этого, размораживание  $1D$ -диффузии некоторой части солитонов со скоростью  $\nu_{1D}$  приводит к дополнительному усилению межсолитонного взаимодействия с вероятностью  $W_{ss} \sim \nu_{1D} = \nu_0 T^{-2}$  (см. далее). Такое взаимодействие приводит, в частности, к перекрыванию волновых функций неспаренных электронов, локализованных на соседних солитонах, и образованию солитонной зоны конечной ширины в центре запрещенной зоны этого органического полимерного полупроводника. Как и в случае цис-ПА, значения константа  $A$ ,  $B$  и  $n$  определяются различными свойствами конкретного трансизомера.

Форма спектров и отношение концентраций подвижных и локализованных в транс-ПА ПЦ не изменяются при некотором легировании полимера параамиода [56]. Этот факт согласуется с высказанным ранее предположением [47] о существовании в транс-ПА как подвижных солитонов, так и солитонов, пиннированных на коротких сопряженных участках цепи. Хотя указанные ПЦ и обладают разной подвижностью, они равновероятно приобретают заряд и поэтому становятся диамагнитными в процессе легирования.

Таким образом, магнитные свойства ПА существенно зависят от конформации полимерных цепей, а также от концентрации и подвижности нейтральных солитонов. При цистрансизомеризации исходного образца ПА концентрация пиннированных солитонов заметно увеличивается и появляются подвижные носители заряда. Именно размораживание подвижности

незначительной части солитонов и приводит к увеличению на несколько порядков проводимости пленки. В высоких полях регистрации ЭПР значительно уменьшается взаимодействие между ПЦ разной подвижности, что позволяет более корректно и точно получать и анализировать магнитные свойства локализованных и делокализованных солитонов в ПА.

## 2. Эффекты быстрого прохождения и электронная релаксация парамагнитных центров в полиацетилене

При увеличении амплитуды магнитной составляющей СВЧ-поля  $B_1$  в области расположения образцов цис- и транс-ПА в их 2mm-спектрах ЭПР зарегистрированы куполообразные составляющие с гауссовым распределением спиновых пакетов [56,61] (рис. 4) вследствие проявления эффектов быстрого адиабатического прохождения неоднородно уширенной линии [62]. Интенсивность и форма этих составляющих зависят от амплитуды  $B_m$  и частоты  $\omega_m$  высокочастотной модуляции, величины  $B_1$ , а также от времен релаксации ПЦ. Такие формы линии ранее не регистрировались при изучении ПА в более слабых магнитных полях [18]. Можно предложить следующее объяснение этому факту.

Форма отдельного спин-пакета в ПА определяется следующим набором временных характеристик:  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $(\gamma_e \Delta B_{pp})^{-1}$ ,  $\omega_m^{-1}$ ,  $(\gamma_e B_m)^{-1}$ ,  $(\gamma_e B_1)^{-1}$  и  $B_1(dB_0/dt)^{-1}$ , где  $T_1$  и  $T_2$  — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно. При переходе в большие магнитные поля вероятность кроссрелаксации ПЦ с  $S = 1/2$  и  $g \cong 2$ , локализованных на расстоянии  $r_{1,2}$ , уменьшается по закону [63]

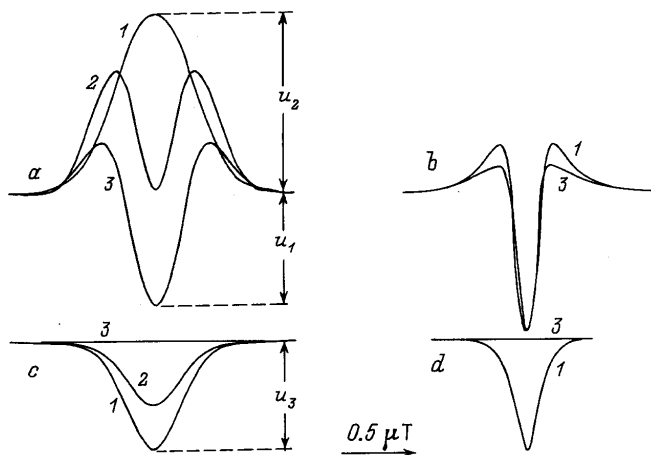


Рис. 4. Синфазные (a, b) и квадратурные (c, d) компоненты первой производной сигнала дисперсии образцов цис- (a, c) и трансполиацетилен (b, d), зарегистрированные в 2mm-диапазоне ЭПР при  $B_1 = 0.2 \mu T$  (1),  $B_1 > 0.2 \mu T$  (2) и  $B_1 = 20 \mu T$  (3) [61].

$W_{cr} \sim 4\mu_B^2 r_{1,2}^{-3} \exp(-0.25 B_0^2 r_{1,2}^6 \mu_B^{-2})$ , вследствие чего взаимодействие между спин-пакетами ослабевает, и условие их насыщения  $s = \gamma_e B_1 (T_1 T_2)^{1/2} \geq 1$  может выполняться при обычных экспериментальных условиях. При адиабатическом прохождении огибающей сигнала, т.е. при  $\gamma_e \omega_m B_m \ll \gamma_e^2 B_1^2$ , и при превышении временем прохождения сигнала эффективного времени релаксации  $\tau = (T_1 T_2)^{1/2}$ , т.е. при  $B_1 (dB_0/dt)^{-1} \gg \tau$ , релаксационные процессы не успевают ощутимо повлиять на характер движения вектора намагниченности  $\mathbf{M}$  ПЦ за время его прецессии вокруг направления  $\mathbf{B}_m$ . При многократном прохождении резонанса это приводит к установлению стационарной траектории вектора  $\mathbf{M}$  и к появлению составляющих сигнала дисперсии  $U$  с функцией формы  $g(\nu_e)$  [64]

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

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  $u_2 = u_3 = 0$  при  $s \ll 1$ , и в этом случае будет регистрироваться классический сигнал дисперсии  $u_1$ . При выполнении неравенства  $B_1 \geq \tau (dB_0/dt)$  вектор  $\mathbf{M}$  будет успевать релаксировать в равновесное состояние за каждый период модуляции, и сигнал дисперсии  $U$  будет в этом случае определяться в основном компонентами  $u_1 g'(\omega_e)$  и  $u_3 g(\omega_e)$  с интенсивностями  $u_1 = M_0 \pi \gamma_e^2 B_1 B_m$  и  $u_3 = \frac{1}{2} M_0 \pi \gamma_e^2 B_1 B_m T_1 T_2$  в центре спектра, т.е. при  $\nu = \nu_e$ . При низкой скорости релаксации спин будет "видеть" лишь усредненное приложенное поле, и сигнал будет описываться интегральными членами уравнения (5) с центральными интенсивностями  $u_2 = \frac{1}{2} M_0 \pi \gamma_e^2 B_1 B_m T_2$  и  $u_3 = M_0 \pi \gamma_e^2 B_1 B_m T_2 / (4\omega_m T_1)$ .

Для цис-ПА реализуется случай  $\omega_m T_1 > 1$ , поэтому его сигнал дисперсии будет в основном определяться последними двумя членами уравнения (5). Расчеты [56,61] показали, что в этом случае времена релаксации могут быть вычислены из отношения центральных амплитуд компонент спектра дисперсии по следующим формулам:

$$T_1 = 3\omega_m (1 + 6\Omega) / [\gamma_e^2 B_{10}^2 \Omega (1 + \Omega)], \quad (6a)$$

$$T_2 = \Omega / \omega_m, \quad (6b)$$

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

В спектрах ЭПР транс-ПА эффекты прохождения проявляются в значительно меньшей степени (рис. 4). Для этого случая выполняется условие  $\omega_m T_1 < 1$ , поэтому времена релаксации могут быть вычислены

Таблица 2. Времена релаксации (s) образцов цис- и трансполиацетилена [56,58,61]

Номер образца	Цисполиацетилен		Трансполиацетилен	
	$T_1$	$T_2$	$T_1$	$T_2$
1	0.04 $T^{-1.6}$	$1.8 \cdot 10^{-9} T^{1.2}$	$2.7 T^{-2.6}$	$1.0 \cdot 10^{-7} T^{0.5}$
1*	0.37 $T^{-2.0}$	$7.7 \cdot 10^{-9} T^{1.0}$	—	—
2	0.006 $T^{-1.4}$	$1.5 \cdot 10^{-7} T^{0.5}$	$0.1 T^{-2.2}$	$7.2 \cdot 10^{-8} T^{0.3}$
2*	0.77 $T^{-2.3}$	$1.0 \cdot 10^{-7} T^{0.5}$	—	—
3	1.4 $T^{-2.3}$	$9.5 \cdot 10^{-8} T^{0.5}$	$2.0 \cdot 10^{-3} T^{-1.7}$	$1.3 \cdot 10^{-5} T^{-0.9}$
3*	290 $T^{-3.3}$	$1.7 \cdot 10^{-8} T^{0.8}$	—	—
3**	52 $T^{-2.7}$	$1.2 \cdot 10^{-8} T^{0.8}$	—	—
3**,**	6.5 $T^{-3.6}$	$4.2 \cdot 10^{-9} T^{1.0}$	—	—
3***	—	—	$62 T^{-3.5}$	$2.1 T^{-3.0}$
4	0.65 $T^{-2.1}$	$9.6 \cdot 10^{-9} T^{0.9}$	$4.0 \cdot 10^{-3} T^{-1.5}$	$2.9 \cdot 10^{-6} T^{-1.0}$
4*	10 $T^{-2.6}$	$2.8 \cdot 10^{-9} T^{1.1}$	—	—
5	27 $T^{-2.5}$	$2.4 \cdot 10^{-7} T^{0.3}$	$4.0 \cdot 10^{-4} T^{-1.2}$	$9.1 \cdot 10^{-6} T^{-0.7}$
5****	—	—	$8.3 \cdot 10^{-4} T^{-1.3}$	$5.0 \cdot 10^{-6} T^{-0.6}$
6	3125 $T^{-3.5}$	$3.4 \cdot 10^{-8} T^{0.7}$	$1.7 \cdot 10^{-4} T^{-1.1}$	$1.0 \cdot 10^{-6} T^{-0.8}$
7	1587 $T^{-2.7}$	$4.2 \cdot 10^{-9} T^{1.0}$	$1.1 \cdot 10^{-2} T^{-1.9}$	$9.1 \cdot 10^{-5} T^{-1.2}$
8	833 $T^{-2.6}$	$9.1 \cdot 10^{-9} T^{0.9}$	$2.8 \cdot 10^{-4} T^{-1.0}$	$2.2 \cdot 10^{-5} T^{-0.7}$
8****	83 $T^{-2.7}$	$3.6 \cdot 10^{-9} T^{1.1}$	—	—

\* В присутствии кислорода воздуха.

\*\* После хранения в течение шести месяцев в инертной атмосфере.

\*\*\* Легирован парамагнитными ионами до  $\sigma_{dc} \cong 10$  S/m.

\*\*\*\* Отожжен в инертной атмосфере.

Таблица 3. Времена релаксации (s) образцов цис- и трансполиацетилена № 8 (см. табл. 2), частично ориентированных растяжением, в зависимости от ориентации направления вытяжки во внешнем магнитном поле [48]

$\psi$ , deg	Цисполиацетилен		Трансполиацетилен	
	$T_1$	$T_2$	$T_1$	$T_2$
0	$0.04 T^{-1.2}$	$4.0 \cdot 10^{-8} T^{0.6}$	$2.1 \cdot 10^{-2} T^{-2.0}$	$2.4 \cdot 10^{-3} T^{-1.7}$
30	—	—	$5.0 \cdot 10^{-4} T^{-1.2}$	$1.0 \cdot 10^{-5} T^{-0.5}$
60	—	—	$2.8 \cdot 10^{-3} T^{-1.4}$	$1.5 \cdot 10^{-5} T^{-0.5}$
90	$0.16 T^{-1.5}$	$2.7 \cdot 10^{-8} T^{0.7}$	$3.5 \cdot 10^{-5} T^{-0.5}$	$5.2 \cdot 10^{-5} T^{-0.8}$

по формулам [56,61]

$$T_1 = \pi u_3 / (2\omega_m u_1), \quad (7a)$$

$$T_2 = \pi u_3 / [2\omega_m (u_1 + 11u_2)]. \quad (7b)$$

Температурные зависимости величин  $T_1$  и  $T_2$ , определенные по 2mm-спектрам ЭПР различных цис- и соответствующих транс-ПА-образцов, представлены в табл. 2 в функциональном виде  $T_{1,2} = AT^\alpha$ . На рис. 5 приведены функции  $T_1(T)$  и  $T_2(T)$  образцов № 4 (табл. 2). Из приведенных данных видно, что времена спин-решеточной релаксации ПЦ обоих изомеров монотонно уменьшаются с повышением температуры, в то время как функции  $T_2(T)$  цис- и транс-ПА демонстрируют различные температурные зависимости.

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

можно записать

$$T_{1,2\text{cis}}^{-1} \cong T_{1,2\text{loc}}^{-1}, \quad (8a)$$

$$(n_1 + n_2) T_{1,2\text{trans}}^{-1} = n_1 T_{1,2\text{loc}}^{-1} + n_2 T_{1,2\text{mob}}^{-1}. \quad (8b)$$

Это дает возможность, используя экспериментально полученные величины  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $n$  и  $n_1/n_2$ , отдельно определить времена релаксации ПЦ разной подвижности в транс-ПА.

Если время спин-решеточной релаксации записать в виде  $T_1 = An^{-\alpha} \nu_e^\beta T^{-\gamma}$ , где  $A$  — константа, то  $\alpha$  изменяется от 0.7 до 1.0 в температурном интервале 330–90 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 различных образцов транс-ПА (табл. 2). Это показывает, что в цис-ПА в основном реализуются рамановские двухфононные релаксационные процессы [63], в то время как транс-ПА характеризуется более сложными спин-решеточными взаимодействиями.



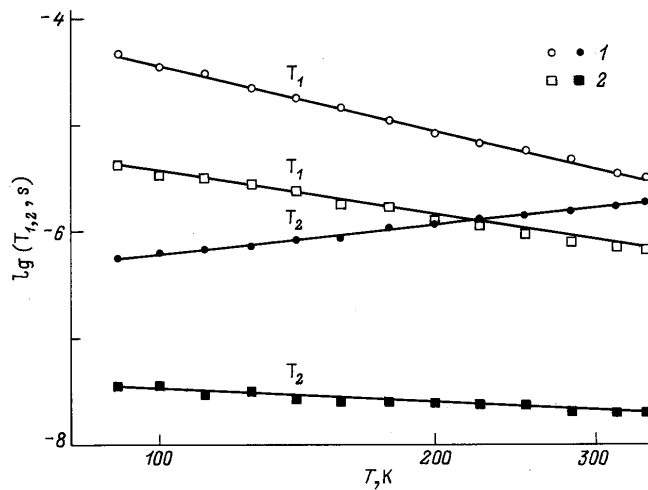


Рис. 5. Температурные зависимости времен спин-решеточной  $T_1$  и спин-спиновой  $T_2$  релаксации образцов цис- (1) и транс-полиацетилена (2) № 4 (табл. 2) [58].

Последнее обстоятельство может быть, видимо, объяснено тем, что в транс-ПА происходит как  $1D$ -, так и  $3D$ -рамановское спин-решеточное взаимодействие локализованных спинов с общей вероятностью [65]  $W_R \sim k_1 n_1 \nu_e^{-1} T^2 + k_2 n_1 \nu_e^{-1} T$  ( $k_1$  и  $k_2$  — константы), а также модуляция спин-решеточного взаимодействия за счет  $1D$ -диффузионного движения подвижных нейтральных солитонов с вероятностью [66]  $W_D \sim \nu_e^{-1/2}$ .

В табл. 3 приведены температурные зависимости времен релаксации образцов цис- и транс-ПА, частично ориентированных растяжением. Представленные данные убедительно показывают, что  $T_1(T)$  и  $T_2(T)$  ориентированного цис-ПА имеют слабую зависимость от изменения угла  $\psi$  между направлением внешнего магнитного поля и направлением вытяжки образца. В то же время указанные зависимости ориентированной пленки транс-ПА являются функцией угла  $\psi$ , что является следствием  $1D$ -диффузии в ней ПЦ конечной протяженности.

Времена электронной релаксации являются важными параметрами ПА, характеризующими его структурные и проводящие свойства. Так, увеличение молекулярной массы приводит к ускорению спин-решеточной релаксации ПЦ в ПА [67]. Поэтому этот параметр должен быть чувствительным к деградации полимера. Действительно, хранение исходного образца цис-ПА № 3 (табл. 2) в течение шести месяцев в инертной атмосфере приводит к существенному увеличению значения  $T_1$  ПЦ за счет его частичной деструкции (рис. 6) [56,61]. Аналогичное изменение  $T_1$  происходит при облучении этого же образца пучком быстрых электронов дозой 1 МГу. Однако при облучении образца электронным пучком меньшей дозой величина  $T_1$  остается практически постоянной в течение этого периода (рис. 6). При более про-

должительном хранении исходного и  $e$ -облученного дозой 1 МГу образцов их величина  $T_1$  несколько уменьшается, что может быть отнесено к некоторому увеличению длины цепей и цистрансизомеризации ПА. Это явление показывает возможность улучшения электродинамических характеристик цис-ПА и их эффективной стабилизации при облучении полимера оптимальной дозой.

Ускорение спин-решеточной релаксации может происходить не только за счет увеличения концентрации ПЦ при цистрансизомеризации ПА. В массивных пленках ПА с меньшей плотностью упаковки полимерных цепей цистрансизомеризация проходит наиболее быстро, поэтому в них образуются более протяженные трансчастицы повышенной жесткости с повышенной энергией активации либрационных колебаний  $E_a$ . Последняя величина может быть определена из анализа температурной зависимости ширины линии спектра пиннингованного солитона [56]. Длина трансчастиц влияет на скорость переноса энергии спина на решетку, а также на эффективную делокализацию неспаренного электрона. Поскольку спин, делокализованный в пределах нейтрального подвижного солитона, имеет конечную плотность  $\rho(n)$  на  $N$  ядрах водорода, то возможно их сверхтонкое взаимодействие. В этом случае относительная ширина делокализации неспаренного электрона в транс-ПА  $N = p(n)^{-1}$  может быть определена из уравнения для гауссовской части ширины линии [68]  $\Delta B_{pp}^G \cong N^{1/2} \rho(n)$  при условии  $\sum \rho(n) = 1$ . На рис. 7 представлены корреляционные зависимости  $T_1 - N - E_a$  для образцов транс-ПА разной толщины. Из этого рисунка видно, что с увеличением массивности образца наблюдается тенденция ускорения процессов спин-решеточной релаксации и увеличение энергии активации либрационных колебаний полимерных цепей. Это может служить

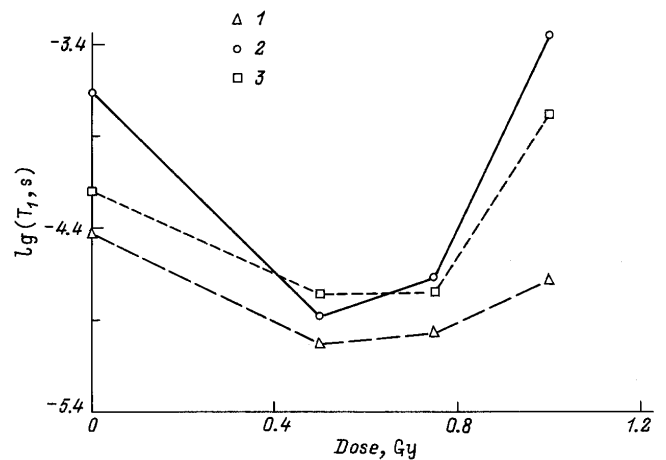
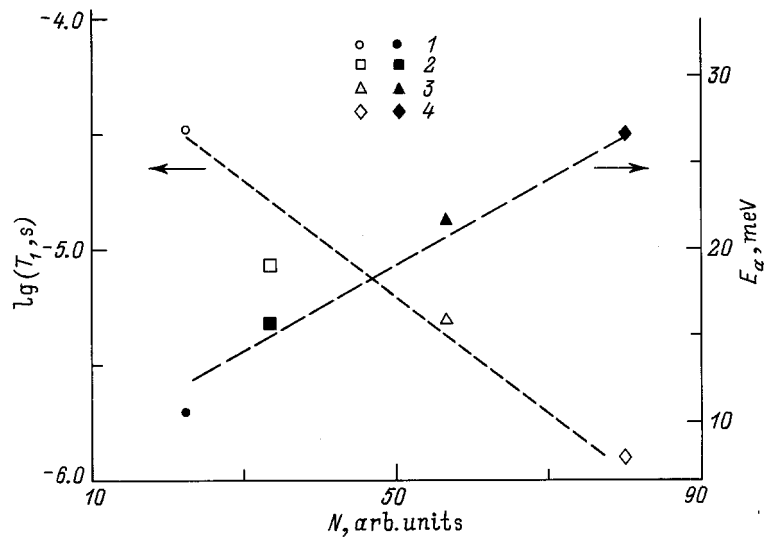


Рис. 6. Зависимости времени спин-решеточной релаксации ( $T = 120$  К) исходного образца цисполиацетилена № 3 (табл. 2) до (1) и после хранения его в инертной атмосфере в течение 6 (2) и 12 месяцев (3) от дозы облучения пучком быстрых электронов [61].



**Рис. 7.** Зависимость времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  ( $T = 80$  К) и энергии активации либрационных колебаний цепей  $E_a$  от относительной длины делокализации спина  $N$  в образцах трансполиацетилена толщиной 90 (1), 110 (2), 350 (3) и 180  $\mu\text{m}$  (4) [56].

дополнительным свидетельством роста жесткости, плотности упаковки и длины трансцепей с увеличением толщины образца транс-ПА. Приведенные корреляции могут оказаться полезными для стандартизации пленок транс-ПА.

Необходимо отметить, что незначительное легирование транс-ПА парами иода до  $\sigma_{\text{dc}} \cong 10$  S/m ведет к четырехкратному уменьшению общей спиновой концентрации и уменьшению приблизительно на порядок времени спин-решеточной релаксации (табл. 2). Некоторое изменение величины  $T_1$  происходит при диффузии кислорода воздуха в матрицу транс-ПА. Принимая во внимание также концентрационную зависимость этой величины, можно сделать вывод о том, что введение молекул  $\text{I}_2$  и  $\text{O}_2$  снижает плотность упаковки цепей ПА и увеличивает число ловушек подвижных солитонов.

### 3. Особенности переноса заряда в трансполиацетилена

Диффузия солитона вдоль полимерной цепи характеризуется трансляционным пропагатором движения  $P_{\text{tr}}(r, r_0, \tau)$ . Пропагатор определяет вероятность того, что если в начальный момент времени  $j$ -я частица расположена в точке  $r_0$  относительно  $i$ -й частицы, то 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  $P_{\text{tr}}(r, r_0, \tau)$  является решением известного уравнения диффузионного движения

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

при начальном условии  $P_{\text{tr}}(r, r_0, t) = \delta(r - r_0)$ , где  $D_{\text{tr}} = [D_i]$ ,  $D_i = \nu_i c_i$  — коэффициент диффузии,  $\nu_i$  — скорость диффузии,  $c_i$  — постоянная, введенная из-за дискретности системы,  $i$  — единичный вектор молекулярной системы координат. В явном виде данный пропагатор для 1D-системы определяется следующим соотношением [69]:

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

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

Диффундирующий солитон индуцирует в месте нахождения других электронных или ядерных спинов локальное магнитное поле  $B_{\text{loc}}(t)$ , влияя тем самым на времена электронной релаксации соседних спинов. Для времени релаксации можно записать в общем виде  $T_{1,2} = f[J(\omega)]$ , где

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

— функция спектральной плотности. Автокорреляционная функция осциллирующего локального поля  $B_{\text{loc}}(t)$  для дискретной системы равна

$$G(\tau) = c_i \sum_{r_0}^n \sum_r^n A(r_0, t) P(r_0, r, \tau) F(r_0) F^*(r) dr_0 dr, \quad (12)$$

где  $F(r)$  — вероятность нахождения двух спинов на расстоянии  $r$  в момент времени  $t$ ,  $A(r, t)$  — вероятность нахождения спина на расстоянии  $r$  в момент

времени  $t$ , равная концентрации спина на одно мономерное звено  $n$ ,  $c_i$  — постоянная решетки дискретной системы. Для частот  $\omega \ll \nu_{\parallel} c_{\parallel}^2 / (r_0 - r)^2$  функция спектральной плотности будет следующей:

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

где  $n = n_1 + n_2 / 2^{1/2}$  — в данном случае вероятность нахождения спина в начальный момент времени в положении  $r_1$ ,  $J_{1D}(\omega) = (4\pi\nu_{\parallel}\nu_e)^{-1/2}$  при  $\nu_{\perp} \ll \nu_e \ll \nu_{\parallel}$  и  $J_{1D}(\omega) = (2\pi\nu_{\parallel}\nu_{\perp})^{-1/2}$  при  $\nu_{\perp} \gg \nu_e$  [70],  $F(r_0)F^*(r)f_{1D}(|r_0 - r|) = (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2 r_1^{-3} r_2^{-3}$ ,  $\vartheta$  — угол между векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ .

ПА характеризуются в основном анизотропным дипольным и в меньшей степени изотропным скалярным сверхтонким взаимодействием электронных ( $S$ ) и ядерных ( $I$ ) спинов. Поэтому уравнения для скоростей электронной релаксации в поликристаллическом образце для дипольного взаимодействия между эквивалентными спинами ( $S = I$ ) можно записать в виде [69]

$$T_1^{-1} = \langle \Delta\omega^2 \rangle [J(\omega_e) + 4J(2\omega_e)], \quad (14a)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{2} \langle \Delta\omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega_e) + 2J(2\omega_e)], \quad (14b)$$

где

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

Анизотропное сверхтонкое взаимодействие между спинами ускоряет электронную релаксацию на величину

$$T_1^{-1} = \frac{1}{15} \alpha^2 I(I+1)n \sum \sum \left[ J(\omega_e - \omega_I) \right.$$

$$\left. + 3J(\omega_e) + 6J(\omega_e + \omega_I) \right] + \frac{1}{15} \alpha^2 S(S+1)n \times \sum \sum \left[ -J(\omega_e - \omega_I) + 6J(\omega_e + \omega_I) \right] \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{\langle S_z \rangle - S_0}, \quad (15a)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{30} \alpha^2 I(I+1)n \sum \sum \left[ 4J(0) + J(\omega_e - \omega_I) \right. \\ \left. + 3J(\omega_e) + 6J(\omega_e) + 6J(\omega_e + \omega_I) \right] \quad (15b)$$

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

$$T_1^{-1} = \frac{1}{3} n_p a^2 I(I+1) J(\omega_e - \omega_I) \left[ 1 - \frac{S(S+1)(\langle I_z \rangle - I_0)}{I(I+1)(\langle S_z \rangle - S_0)} \right], \quad (16a)$$

$$T_2^{-1} = \frac{1}{6} n_p a^2 I(I+1) [J(0) + J(\omega_e - \omega_I)]. \quad (16b)$$

Принимая  $\Sigma\Sigma = 2 \cdot 10^{58} \text{ м}^{-6}$  в уравнениях (14),  $\Sigma\Sigma = 2.8 \cdot 10^{59} \text{ м}^{-6}$  в уравнениях (15),  $(\langle J_z \rangle - J_0) / (\langle S_z \rangle - S_0) = 0.078$  [37], можно записать более простые выражения для скоростей релаксации транс-ПА с хаотически ориентированными полимерными цепями [58]

$$T_1^{-1} = 1.3 \cdot 10^{16} (2.7 \cdot 10^4 n + 1) / (\nu_e \nu'_{1D})^{1/2}, \quad (17a)$$

$$T_2^{-1} = 6.3 \cdot 10^{15} \left[ (7.6 \cdot 10^9 n + 3.4 \cdot 10^5) / \nu_{3D}^{1/2} \right. \\ \left. + (4.3 \cdot 10^4 n + 1) / \nu_e^{1/2} \right] / \nu'_{1D}^{1/2}. \quad (17b)$$

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

$$T_1^{-1} = A \langle \Delta\omega^2 \rangle [J(\omega_e) P_1 + 4J(2\omega_e) P_2] + (1 - A) \langle \Delta\omega^2 \rangle \\ \times [J(\omega_e) P'_1 + 4J(2\omega_e) P'_2], \quad (18a)$$

$$T_2^{-1} = \frac{A}{2} \langle \Delta\omega^2 \rangle \left[ 3J(0) P_0 + 5J(\omega_e) P_1 + 2J(\omega_e) P_2 \right] \\ + \frac{1 - A}{2} \langle \Delta\omega^2 \rangle \left[ 3J(0) P'_0 + 5J(\omega_e) P'_1 + 2J(2\omega_e) P'_2 \right], \quad (18b)$$

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

Используя  $P_0 = 4.3 \cdot 10^{58} \sin^4 \psi$ ,  $P_1 = 4.8 \cdot 10^{57} (1 - \cos^4 \psi)$ ,  $P_2 = 4.8 \cdot 10^{57} (1 + 6 \cos^2 \psi + \cos^4 \psi)$ ,  $P'_0 = 1.6 \cdot 10^{58}$ ,  $P'_1 = 2.7 \cdot 10^{57}$ ,  $P'_2 = 1.1 \cdot 10^{58} \text{ м}^{-6}$  [29], уравнения (18) можно записать в более простом виде

$$T_1^{-1} = 5.0 \cdot 10^{19} n$$

$$\times [6.8 - A (1.1 - 14.0 \cos^2 \psi + \cos^4 \psi)] / (\nu_e \nu'_{1D})^{1/2}, \quad (19a)$$

$$T_2^{-1} = 2.8 \cdot 10^{20} n \left[ (1 - A + A \sin \psi) / \nu_{3D}^{1/2} \right. \\ \left. + [2.1 + A (1.1 + 1.3 \cos^2 \psi - 2.9 \cos^4 \psi)] / \nu_e^{1/2} \right] / \nu'_{1D}^{1/2}. \quad (19b)$$

На рис. 8 представлены температурные зависимости скоростей диффузии  $\nu_{1D}$  и  $\nu_{3D}$ , рассчитанные для исходного образца № 8 (табл. 2) транс-ПА ( $A = 0$ ) и того же образца с частично ориентированными растяжением ( $A = 0.07$ ) полимерными цепями.

При делокализации неспаренного электрона на  $N = 15$  ядрах углерода скорость  $1D$ -диффузии солитона в исходном образце транс-ПА составляет  $\nu_{1D} \leq 5.6 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$  при комнатной температуре. Эта величина примерно на два порядка меньше полученной ранее магнитно-резонансными методами [24,37]. Кроме того, полученная зависимость  $\nu_{1D}(T) \sim T^{-2.0}$  не согласуется с существующими теоретическими представлениями [15,16]. Анизотропия спиновой динамики слабо зависит от температуры и составляет

$\nu_{1D}/\nu_{3D} \geq 30$  в этом образце и  $10-10^4$  в других образцах транс-ПА [58], что существенно ниже значений, полученных ранее [24,37]. Если представить скорости спиновой диффузии в виде  $\nu_{1D} = AT^{-\alpha}$  и  $\nu_{3D} = BT^{\beta}$ , то рост анизотропии спиновой диффузии на три порядка сопровождается одновременным ростом величин  $\alpha$  от 2 до 5 и  $\beta$  от 0.4 до 7 при комнатной температуре в различных образцах транс-ПА. Легирование полимера сопровождается его частичным деструктурированием, а также увеличением кулоновского и конфайментального пиннинга носителей заряда [21]. Если, однако, пренебречь этими факторами и предположить, что в процессе переноса заряда  $\pm e$  участвуют все подвижные носители с подвижностью  $\mu$ , то проводимость транс-ПА, вычисленная из уравнения  $\sigma = Ne\mu = Ne^2\nu_{1D}c_{\parallel}^2/(kT)$ , в этом случае не превысит 0.02 S/m при комнатной температуре, что на несколько порядков меньше обычно достигаемой

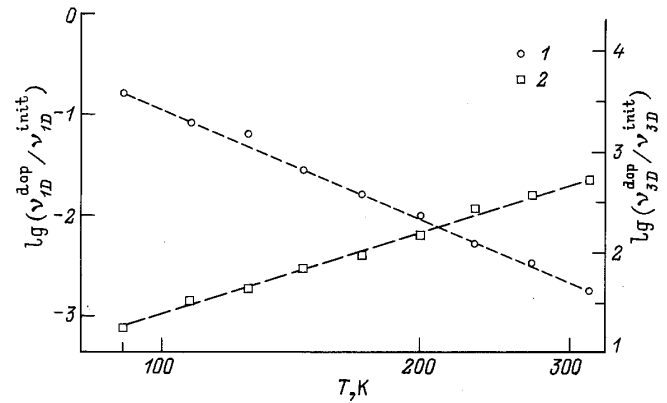


Рис. 9. Температурные зависимости отношений величин  $\nu_{1D}$  (1) и  $\nu_{3D}$  (2) для нейтрального солитона в исходном трансполиацетилене к соответствующим величинам солитона в трансполиацетилене, легированном иодом до  $\sigma_{dc} \cong 10$  S/m [58].

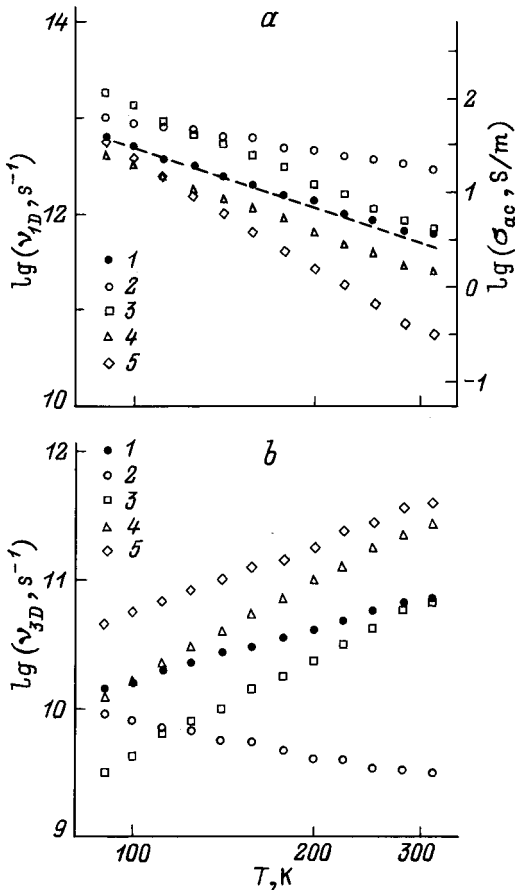


Рис. 8. Логарифмические температурные зависимости величин  $\nu_{1D}$  (a) и  $\nu_{3D}$  (b) для нейтрального солитона в исходном (1) и частично ориентированном ( $A = 0.07$ ) образцах трансполиацетилена № 8 (табл. 2) при ориентации кристаллографической оси (c) под углом  $\psi = 90$  (2),  $60$  (3),  $30$  (4) и  $0^\circ$  (5) относительно внешнего магнитного поля [48]. Штриховая линия — температурная зависимость величины  $\sigma_{ac}$ , вычисленной по формуле (20b) при  $\nu_e = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

для глубоко легированного транс-ПА [3-5]. Кроме того, даже слабое легирование приводит к существенному изменению частот спиновой диффузии в транс-ПА (рис. 9). Отсюда следует, что для достижения высокой проводимости полимера каждый солитон должен многократно участвовать в переносе заряда в пределах ограниченного участка полимерной цепи.

Более корректно динамические свойства солитонов могут быть описаны в рамках предложенного Кивельсоном формализма изоэнергетического межсолитонного переноса заряда [13]. Суть подхода состоит в фонон-связанном межцепочечном туннелировании заряда между относительно удаленными энергетическими солитонными уровнями при кулоновском взаимодействии солитонов с зарядом  $q_1$  и имеющихся в нелегированном и слаболегированном транс-ПА ионов с противоположным зарядом  $q_2$ . Избыточный заряд  $\Delta q = q_1 - q_2$  может с конечной вероятностью фонон-связанно переноситься 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 на постоянном  $\sigma_{dc}$  и переменном  $\sigma_{ac}$  токах будет определяться вероятностью нахождения нейтрального солитона вблизи иона, а также вероятностью нахождения его начальной и конечной энергии в пределах  $kT$  [13]

$$\sigma_{dc} = k_1 e^2 \frac{\gamma(T) \xi n_n n_{ch}}{k T N R_0^2 (n_n + n_{ch})^2} \exp(-2k_2 R_0 \xi^{-1}) = \sigma_0 T^n, \tag{20a}$$

$$\sigma_{ac} = \frac{e^2 n_i^2 n_0 (1 - n_0) \xi_{\parallel}^3 \xi_{\perp}^2 \nu_e}{384 k T} \left[ \ln \frac{4 \pi \nu_e L_c}{n_0 (1 - n_0) \gamma(T)} \right]^4 = \sigma_0 \nu_e T^{-1} \left[ \ln(k_3 \nu_e T^{-n-1}) \right]^4. \tag{20b}$$

Здесь  $k_1 = 0.45$ ,  $k_2 = 1.39$  и  $k_3$  — константы,  $n_n$  и  $n_{ch}$  — число соответственно нейтральных и заряженных солитонов на мономерную единицу,  $n_0$  — относительное содержание заряженных солитонов,  $R_0 = (\frac{4}{3}\pi n_i)^{-1/3}$  — типичное расстояние между неопределенностями с концентрацией  $n_i$ ,  $\xi = (\xi_{\parallel}\xi_{\perp}^2)^{1/3}$ ,  $\xi_{\parallel}$  и  $\xi_{\perp}$  — усредненная параллельная и перпендикулярная длина солитона соответственно,  $L_c$  — среднее число мономерных единиц в полимерной цепи,  $\gamma(T)$  — частота скачка заряда между солитонами. Приведенные выше температурные зависимости были получены экспериментально при исследовании слаболегированного транс-ПА [12,71] и других проводящих полимеров [72,73].

На рис. 8 приведена температурная зависимость  $\sigma_{ac}$ , вычисленная из уравнения (20b) при  $\nu_e = 1.4 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $n = 8.0$ ,  $k_3 = 2.9 \cdot 10^{23} \text{ s}\cdot\text{K}^9$ ,  $\sigma_0 = 9.3 \cdot 10^{-15} \text{ S}\cdot\text{s}\cdot\text{K}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $\xi_{\parallel} = 1.0 \text{ nm}$ ,  $\xi_{\perp} = 0.25 \text{ nm}$  [13],  $n_i = 1.3 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$  [12],  $L_c = 2000$  [74,75] для исходного образца транс-ПА. Как видно из этого рисунка, зависимости  $\nu_{1D}(T)$  и  $\sigma_{ac}(T)$  хорошо коррелируют. Принимая для исходного образца  $\sigma_{ac} \sim 3 \text{ S/m}$  (рис. 8) и  $\sigma_{dc} \sim 10^{-3} \text{ S/m}$  [12] при комнатной температуре, получаем  $\sigma_{ac}/\sigma_{dc} \cong 3 \cdot 10^3$ , что также находится в хорошем соответствии с отношением  $\sigma_{ac}(\nu_e \rightarrow \infty)/\sigma_{ac}(\nu_e \rightarrow 0) \cong 10^4$ , рассчитанным в рамках теории Кивельсона [12]. Таким образом, приведенные данные подтверждают 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  $1D$ - и  $3D$ -спиновой диффузии оказываются чувствительными к вращению направления вытяжки образца на угол  $\psi$  относительно внешнего магнитного поля, по-видимому, из-за конечной длины квазичастиц. При этом функция  $\nu'_{1D}(\psi)$  находится в противофазе по отношению к  $\nu'_{3D}(\psi)$  и изменяется с  $\psi$  следующим образом:

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

где  $\nu_{1D}^{\parallel}$  и  $\nu_{1D}^{\perp}$  — экстремумы функции  $\nu'_{1D}(\psi)$ . Заметим, что с помощью аналогичной зависимости описывается эффективная спиновая диффузия и в других низкоразмерных системах [76,77]. Таким образом, неравенство  $\nu_{1D}^{\parallel} \ll \nu_{1D}^{\perp}$  является свидетельством делокализации неспаренного электрона вдоль оси  $c$  в пределах солитона. Принимая во внимание тот факт, что скачки солитона ограничены константами решетки  $a$  и  $c$  и квадрат длины среднего диффузионного скачка вдоль оси  $c$  равен  $0.25(N^2c^2)$ , ширину солитона  $N$  можно вычислить при помощи следующего простого уравнения [48]:

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

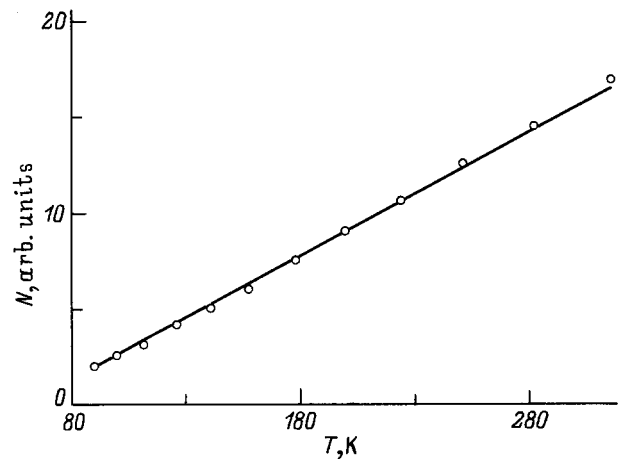


Рис. 10. Изменение эффективной ширины  $N$  нейтрального солитона в трансполиацетилене в зависимости от температуры [48].

На рис. 10 представлена температурная зависимость ширины солитона, рассчитанной по уравнению (22) с использованием данных рис. 8. Полученное для комнатной температуры значение  $N = 14.8$  С-С-звеньев хорошо согласуется с теоретически рассчитанной [8] и определенной ранее экспериментально величиной [47]. Экстраполяция зависимости  $N(T)$  в область низких температур позволяет определить граничную температуру ( $\cong 60 \text{ K}$ ), начиная с которой ширина солитона увеличивается. Важно отметить, что именно в данной температурной области зарегистрирована аномалия функции  $\nu_{1D}(T)$  транс-ПА [30], объясненная изменением механизма электронной релаксации.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о реализации  $1D$ -диффузии солитонов в транс-ПА со скоростью, значительно превышающей рассчитанную выше  $\nu_{1D}^0$ . Этот вывод подтверждается также усреднением компонент  $g$ -тензора части ПЦ при выполнении условия (1) и сужением линии ЭПР транс-ПА в широком частотном диапазоне в соответствии с уравнением (3). Однако наиболее очевидным свидетельством реализации  $1D$ -подвижности солитона является чувствительность скоростей его диффузии к ориентации полимерной цепи во внешнем магнитном поле.

Уравнение Бюргерса–Кортвега–де Фриса, описывающее  $1D$ -движение уединенных волн в нелинейной среде, в общем случае может быть записано в виде [78]

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

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  $\Delta u = u_2 - u_1$ . Для такой квазичастицы стационарное интегрируемое решение уравнения (23) будет следующим:

$$u(x, t) = \frac{1}{2}(u_1 + u_2) - A \tanh[A\varepsilon(x - \nu_{1D}t)/\varkappa], \quad (24)$$

где  $A = 0.5\Delta u$ ,  $\nu_{1D} = \nu_{1D}^0 + \varepsilon(u_1 + u_2)/2$  и  $N = \varkappa/(2A\varepsilon)$  суть амплитуда, скорость и ширина кинка, соответственно. Если диссипацией системы можно пренебречь ( $\varkappa \cong 0$ ), в ней могут стабилизироваться другие квазичастицы — солитоны, для семейства которых уравнение (23) имеет другое интегрируемое решение

$$u(x, t) = A \operatorname{sech}^2[(x - \nu_{1D}t)/N], \quad (25)$$

где  $\nu_{1D} = \nu_{1D}^0 + A\varepsilon/3$ ,  $N^2 = 3\beta/(A\varepsilon) = \beta/(\nu_{1D} - \nu_{1D}^0)$ . Необходимо отметить, что уравнения, аналогичные (24) и (25), были использованы для описания нелинейных деформаций решетки и электронных состояний транс-ПА [8].

Экспериментально полученные в [48] функциональные зависимости  $\nu_{1D}(T) \sim T^{-2.0}$  и  $N(T) \sim T$  (рис. 8, 10) дают для транс-ПА зависимость вида  $N^2 \sim \nu_{1D}^{-1}$ . Это значит, что движение солитонов в данном образце при условии  $\nu_{1D} \ll \nu_{1D}^F = 3.8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  также может быть описано уравнением (23) со стационарным решением (25), которое является универсальным для нелинейных систем. Очевидно, что для различных образцов транс-ПА будет разным набор входящих в уравнение (23) констант  $\varepsilon$ ,  $\varkappa$  и  $\beta$ , поэтому характер движения квазичастиц в конкретном полимере может несколько отличаться от описанного.

Таким образом, 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 пиннигованы на коротких участках присутствующего в нем трансконформера. Вследствие этого вероятность межсолитонного переноса заряда в этом органическом полимерном полупроводнике исключительно мала и составляет  $\sigma_{dc} \sim 10^{-11} \text{ S/m}$ . В процессе цистрансизомеризации длина трансцепей увеличивается, что приводит к размораживанию подвижности малой части солитонов. Эти квазичастицы принимают заряд и переносят его вдоль цепи до участка, где наиболее вероятен его туннельный переброс на другой нейтральный солитон, движущийся вдоль соседней полимерной цепи. В результате этого процесса, характеризующегося достаточно сильным рамановским взаимодействием электронных спинов в фононами решетки, и происходит резкое (до  $\sigma_{dc} \sim 10^{-3} \text{ S/m}$ ) увеличение электропроводимости исходного транс-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 слабелегированном транс-ПА. При легировании число

мобильных и пиннигованных ПЦ уменьшается, увеличивается размерность системы, что приводит к другим механизмам переноса заряда.

Полученные данные показывают очевидные преимущества 2mm-спектроскопии ЭПР 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 также для изучения и других органических полимерных полупроводников.

## Список литературы

- [1] Electronic Properties of Polymers / Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin (1992). 420 p.
- [2] Polyconjugated Materials / Ed. G. Zerbi. Amsterdam (1992). 443 p.
- [3] Conjugated Polymers / Ed. G.L. Brédas, R. Silbey. Dordrecht (1991). 398 p.
- [4] H. Stubb, E. Punkka, J. Paloheimo. Mater. Sci. Eng. **10**, 85 (1993).
- [5] Handbook of Conducting Polymers / Ed. T.E. Scotham. N. Y. (1986). 1417 p.
- [6] R.H. Baughmann, S.L. Hsu, G.P. Pez, A.J. Signorelli. J. Chem. Phys. **68**, 12, 5405 (1978).
- [7] C.R. Fincher, C.-E. Chen, A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid, G.B. Hastings. Phys. Rev. Lett. **48**, 2, 100 (1982).
- [8] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.G. Heeger. Phys. Rev. **B22**, 4, 2209 (1980).
- [9] W. Markowitsch, G. Leising. Synth. Met. **51**, 25 (1992).
- [10] W. Markowitsch, F. Kuchar, K. Seeger. In: Electronic Properties of Polymers and Related Compounds / Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin (1985). P. 78.
- [11] H. Thomann, L.R. Dalton. In: Handbook of Conducting Polymers / Ed. T.E. Scotham. N. Y. (1986). P. 1157.
- [12] A.J. Epstein. In: Handbook of Conducting Polymers / Ed. T.E. Scotham. N. Y. (1986). P. 1041.
- [13] S. Kivelson. Phys. Rev. **B25**, 6, 3798 (1982).
- [14] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. (1982). 662 с.
- [15] Y. Wada, J.R. Schrieffer. Phys. Rev. **B18**, 8, 3897 (1978).
- [16] K. Maki. Phys. Rev. **B26**, 4, 2178, 2181 (1982).
- [17] A. Terai, Y. Ono. Synth. Met. **55–57**, 4672 (1993).
- [18] P. Bernier. In: Handbook of Conducting Polymers / Ed. T.E. Scotham. N. Y. (1986). P. 1099.
- [19] Т.С. Журавлева. Успехи химии **56**, 1, 128 (1987).
- [20] I.B. Goldberg, H.R. Crowe, P.R. Newman, A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid. J. Chem. Phys. **70**, 3, 1132 (1979).
- [21] С.А. Бразовский. ЖЭТФ **78**, 3, 677 (1980).
- [22] A. Grupp, P. Höfer, H. Kass, M. Mehring, R. Weizenhöfer, G. Wegner. In: Electronic Properties of Conjugated Polymers / Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin (1987). P. 156.
- [23] P. Bernier, C. Linaya, M. Disi, I. Sledz, I.M. Fabre, F. Schue, L. Geral. Polym. J. **13**, 201 (1981).
- [24] K. Holczer, G.P. Boucher, F. Devreux, M. Nechtschein. Phys. Rev. **B23**, 3, 1051 (1981).

- [25] A. Bartl, G. Fröhner, R. Zuzok, S. Roth. *Synth. Met.* **51**, 197 (1992).
- [26] F. Rachdi, P. Bernier, In: *Electronic Properties of Conjugated Polymers* / Ed. H. Kusmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin (1987). P. 160.
- [27] G. Leizing, H. Kahlert, O. Leitner. In: *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds* / Ed. H. Kusmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin (1985). P. 56.
- [28] K. Mizoguchi, K. Kume, S. Masubuchi, H. Shirakawa. *Solid State Commun.* **59**, 7, 465 (1986).
- [29] K. Mizoguchi, K. Kume, S. Masubuchi, H. Shirakawa. *Synth. Met.* **17**, 405 (1987).
- [30] K. Mizoguchi, S. Komukai, T. Tsukamoto, K. Kume, M. Suezaki, K. Akagi, H. Shirakawa. *Synth. Met.* **28**, D393 (1989).
- [31] Y. Tomkiewicz, T.D. Schultz, H.B. Broom, T.C. Clarke, G.B. Street. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 20, 1532 (1979).
- [32] M. Nechtschein, F. Devreux, R.G. Green, T.C. Clarke, G.B. Street. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 5, 356 (1980).
- [33] Y.W. Park, A.J. Heeger, M.A. Drury, A.G. Mac Diarmid. *J. Chem. Phys.* **73**, 2, 946 (1980).
- [34] T.C. Clarke, J.C. Scott. In: *Handbook of Conducting Polymers* / Ed. T.E. Scotham. N. Y. (1986). P. 1127.
- [35] F. Masin, G. Gusman, R. Deltour. *Solid State Commun.* **40**, 6, 415 (1981).
- [36] M. Ziliox, P. Spegt, C. Mathis, B. Francois, G. Weill. *Solid State Commun.* **51**, 5, 393 (1984).
- [37] K. Mizoguchi, K. Kume, H. Shirakawa. *Solid State Commun.* **50**, 3, 213 (1984).
- [38] K. Mizoguchi K., F. Shimizu, K. Kume, S. Masubuchi. *Synth. Met.* **41**, 185 (1991).
- [39] N.S. Shiren, Y. Tomkiewicz, T.G. Kazyaka, A.R. Taranko, H. Thomann, L. Dalton, T.C. Clarke. *Solid State Commun.* **44**, 8, 1157 (1982).
- [40] Y. Tomkiewicz, N.S. Shiren, T.D. Schultz, H. Thomann, L. Dalton, A. Zettl, G. Grune, T.C. Clarke. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **83**, 1049 (1982).
- [41] N.S. Shiren, Y. Tomkiewicz, H. Thomann, L. Dalton, T.C. Clarke. *J. Phys.* **44**, 1, C3-223 (1983).
- [42] J.C.W. Chien, G.E. Wnek, F.E. Karasz, J.M. Warakowski, L.C. Dickinson, A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid. *Macromolecules* **15**, 3, 614 (1982).
- [43] О.Я. Гринберг, А.А. Дубинский, Я.С. Лебедев. *Успехи химии* **52**, 9, 1490 (1983).
- [44] В.И. Криничный. *ЖПС* **52**, 6, 887 (1990).
- [45] V.I. Krinichnyi. *2mm-Wave Band EPR-Spectroscopy of Condensed Systems*. Boca Raton (1995). 223 p.
- [46] 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. Res.* **7**, 459 (1994).
- [47] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, M. Guglelmi, K. Holczer. *Phys. Rev.* **B27**, 1, 61 (1983).
- [48] V.I. Krinichnyi, A.E. Pelekh, L.I. Tkachenko, G.I. Kozub. *Synth. Met.* **46**, 13 (1992).
- [49] Я.С. Лебедев, В.И. Муромцев. *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*. М. (1972). 255 с.
- [50] M.T. Jones, H. Thomann, H. Kim, L.R. Dalton, V.H. Robinson, Y. Tomkiewicz. *J. Phys.* **44**, 2, C3-455 (1983).
- [51] В.Ф. Травень. *Электронная структура и свойства органических молекул*. М. (1989). 384 с.
- [52] Ч. Пул. *Техника ЭПР-спектроскопии*. М. (1970). 557 с.
- [53] M. Mehring, H. Weber, W. Müller, G. Wegner. *Solid State Commun.* **45**, 8, 1075 (1983).
- [54] Н.Н. Тихомиров, В.В. Воеводский. *Опт. и спектр.* **7**, 6, 829 (1959).
- [55] А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан. *Магнитный резонанс и его применение в химии*. М. (1970). 447 с.
- [56] V.I. Krinichnyi, A.E. Pelekh, A.Yu. Brezgunov, L.I. Tkachenko, G.I. Kozub. *Mater. Sci.* **17**, 1, 25 (1991).
- [57] P.D. Krasicky, R.H. Silsbee, J.C. Scott. *Phys. Rev.* **B25**, 14, 5607 (1981).
- [58] V.I. Krinichnyi, A.E. Pelekh, L.I. Tkachenko, G.I. Kozub. *Synth. Met.* **46**, 1 (1992).
- [59] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации*. Рига (1988). 329 с.
- [60] Yu.S. Kivshar, B.A. Malomed. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 763 (1989).
- [61] А.Е. Пелех, В.И. Криничный, А.Ю. Брезгунов, Л.И. Ткаченко, Г.И. Козуб. *Высокомолекуляр. соединения* **A33**, 8, 1731 (1991).
- [62] А.А. Бугай. *ФТТ* **4**, 11, 3927 (1962).
- [63] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*. М. (1972). 672 с.
- [64] P.R. Gullis. *J. Magn. Res.* **21**, 3, 397 (1976).
- [65] С.П. Курзин, Б.Г. Тарасов, Н.Ф. Фаткуллин, Р.М. Асеева. *Высокомолекуляр. соединения* **A24**, 1, 117 (1982).
- [66] K. Mizoguchi. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **37**, 53 (1990).
- [67] J.C.W. Chien, M.A. Schen. *Macromolecules* **19**, 8, 1042 (1986).
- [68] Л.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов. *Применение электронного парамагнитного резонанса в химии*. Новосибирск (1962). 240 с.
- [69] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. М. (1963). 551 с.
- [70] M.A. Butler, L.R. Walker, Z.G. Soos. *J. Chem. Phys.* **64**, 10, 3592 (1976).
- [71] G. Paasch. *Synth. Met.* **51**, 7 (1992).
- [72] M. El Kadiri, J.P. Parneix. In: *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds* / Ed. H. Kusmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin (1985). P. 183.
- [73] P. Kuivalainen, H. Stubb, H. Isotalo, P. Yli-Lahti, C. Holmström. *Phys. Rev.* **B31**, 12, 7900 (1985).
- [74] A.J. Epstein, H. Rommelmann, M.A. Drury, A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid. *Solid State Commun.* **38**, 8, 683 (1981).
- [75] B.R. Weinberger, J. Kaufer, A.J. Heeger, A. Pron, A.G. Mac Diarmid. *Phys. Rev.* **B20**, 1, 223 (1979).
- [76] В.В. Манк, Н.И. Лебовка. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах*. Киев (1988). 204 с.
- [77] Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель. *Физика полимеров*. Л. (1990). 430 с.
- [78] Yu.S. Kivshar, B.A. Malomed. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 763 (1989).