

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлова, Л. Н. Кураева, В. Н. Никитин, В. М. Золотарев, Высокомолек. соед., Б18, 631, 1976.
2. Л. Н. Коржавин, Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Ф. С. Флоринский, Н. В. Ефanova, А. М. Дубнова, С. Я. Френкель, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А18, 707, 1976.
3. Н. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
4. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
5. В. М. Золотарев, Оптика и спектроскопия, 37, 523, 1974.
6. J. K. Barr, Nature, 215, 844, 1968.
7. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
8. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., 28, 1113, 1958.
9. R. D. B. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1959.

УДК 541.64:543.422.23

О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИМЕРАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

Альтшулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г.

Электронная спин-решеточная релаксация (СРР) в полимерах с сопряженными связями изучена мало. Совершенно неясным до настоящего времени оставался вопрос о природе спин-фононной связи, определяющей парамагнитную релаксацию. Нами были проведены эксперименты, на основании которых можно прийти к заключению, что главную роль в СРР играет модуляция колебаниями решетки обменных взаимодействий между парамагнитными центрами (ПМЦ). СРР подробно исследовали в образцах полифенилацетилена (ПФА), пиролизованных при различных температурах [1], причем изменение температуры пиролиза позволило в широких пределах варьировать концентрацию ПМЦ в образцах. Спектр ЭПР образцов состоит из одиночной линии с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона и шириной несколько эрстед. Измерения скорости СРР выполнены методом импульсного насыщения на частотах 6,6 и 28,8 ГГц. В диапазоне температур $T=2-20^\circ\text{K}$ скорость релаксации пропорциональна T и почти одинакова на обеих частотах, что свидетельствует об отсутствии заметной зависимости ее от напряженности приложенного магнитного поля. Исследования на образцах с различной концентрацией ПМЦ выявили сильную концентрационную зависимость скорости релаксации — увеличение концентрации ПМЦ примерно на один порядок приводит к росту скорости релаксации почти на три порядка. Основные результаты эксперимента приведены в первых колонках таблицы для двух образцов ПФА, подвергнутых термической обработке при 400 и 500°C (ПФАТ-400 и ПФАТ-500 соответственно).

Методом электронного спинового эха было измерено время спин-спиновой релаксации $T_2=0,7$ мксек в образце ПФАТ-500.

Приведенные экспериментальные результаты заставляют отбросить все возможные предположения об одночастичных механизмах спин-фононной связи, таких как модуляция колебаниями решетки сверхтонких взаимодействий, зеемановских взаимодействий в системах с анизотропным *g*-фактором, спин-орбитальной связи и т. п. Релаксация, обусловленная этими механизмами, не должна зависеть от концентрации ПМЦ. Малоэффективен и двухчастичный механизм Валлера; для его оценки дают времена релаксации на много порядков больше наблюдаемых.

Вся совокупность экспериментальных фактов находит простое объяснение, если допустить, что релаксация определяется обменными силами, действующими между парамагнитными частицами. В среднем обменные взаимодействия довольно слабы и малоэффективны, но благодаря случайному распределению ПМЦ образуются сгустки или кластеры из двух,

Некоторые экспериментально найденные и рассчитанные параметры сигнала ЭПР исследованных образцов ПФАТ

Образец	Число ПМЦ $N, \text{с}^{-1}$	Относительная концентрация ПМЦ $c = N/N_{\text{макс}}$	Время CPP T_1 (сек.) при 4,2 К	Ширина линии, э	
				экспериментальная (между максимумами производной)	дипольная, вычисленная методом моментов
ПФАТ-400	$9 \cdot 10^{18}$	0,046	$4 \cdot 10^{-2}$	4,7	7,0
ПФАТ-500	$1,2 \cdot 10^{20}$	0,19	$4,5 \cdot 10^{-5}$	3,1	23,0

трех и большего числа парамагнитных частиц, внутри которых обменный интеграл становится значительным. Через эти кластеры и идет релаксация подобно тому, как это наблюдается в ионных кристаллах, легированных некоторыми элементами группы железа [2, 3].

Для того чтобы данный механизм был эффективен, необходимо, чтобы возбуждение от одного ПМЦ к другому передавалось за время, более короткое, чем время CPP. В нашем случае, как мы видели, действительно $T_2 \ll T_1$. К тому же расчеты показывают, что среди расщеплений энергетических уровней кластеров во внешнем магнитном поле обычно имеются такие, которые равны или близки к зеемановскому расщеплению отдельного центра. Следовательно, отдельные ПМЦ и кластеры образуют единую спин-систему.

В полимерах с сопряженными связями ПМЦ имеют спин $s = 1/2$, g -фактор изотропен и близок к чисто спиновому значению, обменные взаимодействия носят изотропный характер и имеют вид $I(ss')$. Порядок величины скорости CPP, обязанной однофононным процессам, вызываемым модуляцией обменных взаимодействий, и происходящей через кластеры, состоящие из n частиц, может быть оценен по формуле [4]

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_n = 2^n P \Delta^2 \left(R \frac{\partial I}{\partial R}\right)^2 |\langle m | ss' | m' \rangle|^2 c^{n-1}, \quad (1)$$

где

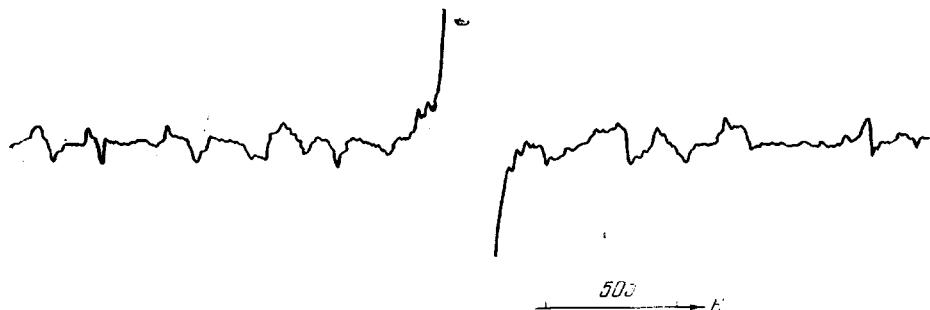
$$P = \frac{kT}{3\pi\hbar^4\rho v^5}$$

Здесь ρ — плотность парамагнетика, v — скорость звука в нем, R — расстояние между парамагнитными частицами в кластере, c — концентрация ПМЦ, т. е. отношение числа наблюденных в образце ПМЦ к максимально возможному их числу, c^{n-1} — отношение числа кластеров, состоящих из n частиц, к общему числу ПМЦ в образце. Множитель 2^n равен числу уровней кластера, а Δ — среднее значение интервала между уровнями кластера. Матричный элемент $\langle m | ss' | m' \rangle$ предполагается усредненным по различным переходам. Для обменных пар ($n=2$) обменное взаимодействие $I(ss')$ коммутирует с зеемановской энергией и поэтому все матричные элементы для этого случая равны нулю. Малоэффективны также кластеры с большим n , так как в первой координационной сфере, окружающей ПМЦ, в случае плотной упаковки могут разместиться только шесть частиц. Будем поэтому считать, что n изменяется от 3 до 6. Положим также

$R \frac{\partial I}{\partial R} \approx \gamma I$, где $\gamma \approx 10$ [4]. Если обменный интеграл больше зеемановского

расщепления, т. е. $I > g\beta H$, то $\Delta \approx 2^{n-2}I$ и $\langle m|ss'|m'\rangle \approx 1$, если же $g\beta H > I$, то $\Delta \approx 2^{n-2}g\beta H$, а $\langle m|ss'|m'\rangle \approx I/g\beta H$.

Таким образом, независимо от соотношения между обменным интегралом и зеемановским расщеплением всегда $\Delta |\langle m|ss'|m'\rangle| \approx 2^{n-2}I$, и ре-



Спектр ЭПР образца ПФАТ-500, записанный с помощью накопителя Didac-800. Время одного прохождения спектра 30 сек., время накопления сигнала 150 мин.

зультирующая скорость релаксации, обусловленной кластерами различного типа, будет равна

$$\frac{1}{T_1} = aPI^4, \quad (2)$$

где

$$a = \sum_{n=3}^6 2^{3n-4} c^{n-1} = \frac{1}{2} (8c)^2 \frac{1 - (8c)^6}{1 - 8c} \quad (3)$$

Отсюда видно, что для больших концентраций ПМЦ, когда $8c > 1$, скорость релаксации $(1/T_1) \sim c^5$, если же концентрация ПМЦ мала и $8c \ll 1$, то $(1/T_1) \sim c^2$.

Принимая $\rho \approx 1 \text{ г}/\text{см}^3$, $v \approx 2 \cdot 10^5 \text{ см}/\text{сек}$, используя значения T_1 и c , приведенные в таблице, получим $I \approx 0,55 \text{ см}^{-1}$.

Вследствие того, что $I < kT$, $(1/T_1) \sim T$, как и наблюдается на опыте. Из формулы (2) видно, что время релаксации не зависит от поля H , и, следовательно, в соответствии с данными эксперимента T_1 не должно меняться с изменением частоты. Наконец, из формулы (3) вытекает, что T_1 должно сильно зависеть от парамагнитной концентрации c . Для изученных образцов $a(c=0,19)/a(c=0,016) \approx 10^3$, что хорошо согласуется с наблюдаемым на опыте отношением соответствующих скоростей релаксации $T_1(c=0,016)/T_1(c=0,19) \approx 900$.

Предположение об определяющей роли обменных взаимодействий между ПМЦ, положенное в основу приведенного объяснения особенностей СРР в полимерах с сопряженными связями, может быть подтверждено также анализом ширины линии сигнала ЭПР. В таблице наряду с экспериментальными данными указана ширина линии, вычисленная при помощи метода моментов в предположении, что уширение обусловлено магнитными диполь-дипольными взаимодействиями между ПМЦ и взаимодействиями их с магнитными моментами протонов (последний столбец таблицы). Обменный интеграл может быть получен из соотношения между вторым моментом линии поглощения M_2 и шириной линии, найденной как $\Delta H \approx 1/2\pi T_2$, т. е. в отсутствие дипольного уширения.

Используя наши данные для образца ПФАТ-500, получим $I = 2M_2/\Delta H \approx 0,32 \text{ см}^{-1}$ — величину, близкую к вычисленной, исходя из наблюдаемой скорости СРР.

В заключение отметим, что на спектре ЭПР образца ПФАТ-500, записанном на спектрометре THN-251 с использованием накопителя Didac-800 (Франция), наряду с основной намечается ряд слабых линий, относительно которых можно предположить, что они связаны с наличием обменных кластеров в полимере (рисунок). Нерегулярный характер спектра, как и в случае спектра обменных пар в рубине, наблюдавшегося Гиллом [3], может быть объяснен случайной ориентацией кластеров относительно внешнего магнитного поля.

Авторы благодарят В. И. Шленкина за измерения, выполненные методом спинового эха.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
23 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. B. Соловьев, Б. Г. Тарасов, Р. М. Асеева*, Высокомолек. соед., *Б18*, 147, 1976.
 2. *Van Vleck*, Quantum Electronics, N. Y., 1960, p. 388.
 3. *J. C. Gill*, Proc. Phys. Soc., *79*, 58, 1962.
 4. *C. A. Альтшуллер, В. А. Скребнин*, Физика твердого тела, *9*, 498, 1967.
-