

УДК 541.64:543.422.8

**ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ  
В ОЛИГОАРИЛЕНАХ. СОПОЛИМЕР НАФТАЛИНА  
С БЕНЗОЛОМ**

*Курзин С. П., Тараков Б. Г., Асеева Р. М.*

Подробно экспериментально изучена спин-решеточная релаксация парамагнитных центров в сополимере нафталина с бензолом и продуктах его пиролиза при различных температурах. Полученные результаты указывают на наличие двухступенчатых релаксационных процессов (типа Орбаха — Аминова) в пиролизованных образцах и на удовлетворительное объяснение в рамках модели релаксации в обменно связанные кластеры. Результаты релаксационных измерений сопоставляются с данными ИК-спектроскопии, элементного анализа и рентгенодифракционных исследований.

Наличие у полимеров с сопряженными связями ряда специфических свойств, таких как электропроводность, парамагнетизм, повышенная термостойкость и т. д., а также перспективы их практического использования обусловливают интерес к изучению этих полимеров.

На протяжении нескольких последних лет внимание исследователей привлекает новый класс полисопряженных систем — полимеры и сополимеры на основе простейших ароматических соединений — бензола, нафталина, антрацена [1—4].

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению механизма и процессов электронной спин-решеточной релаксации (СРР) парамагнитных центров (ПМЦ) в сополимере нафталина с бензолом (СНБ). Методика получения исходного образца сополимера ( $\bar{M}_n = 1100$  углеродных единиц) аналогичная описанной в работе [1]. С целью выяснения влияния структурных изменений, а также числа ПМЦ на характер релаксационных процессов проведены исследования СРР как в исходном сополимере, так и в образцах СНБ, пиролизованных при 573, 673 и 743 К. Условия пиролиза подробно описаны в работе [5].

Из анализа ИК-спектра исходного образца (рис. 1) следует (в соответствии с работой [1]), что полимерные цепи СНБ содержат: 1, 4-дизамещенные нафталиновые ядра, концевые  $\alpha$ - и  $\beta$ -монозамещенные нафталиновые ядра, моно-, а также орто- и пара-дизамещенные фенильные группы. Вместе с тем наличие полосы в области  $1160 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемой для образцов с различной температурой пиролиза, изменение ее интенсивности, сопровождаемое соответствующим изменением интенсивности полосы  $885 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствует, согласно работе [6], о присутствии в структуре сополимера 1, 2, 4-замещенных ароматических колец.

По данным рентгенодифракционного исследования, исходный сополимер аморфен, изотропен, обладает близким порядком упаковки со средним расстоянием между параллельными плоскостями молекул  $\sim 4,5 \text{ \AA}$ .

Анализ ИК-спектров и данных элементного анализа прогретых образцов СНБ позволил сделать выводы об изменении структуры исходного сополимера в ходе пиролиза. Наблюданное с повышением температуры пиролиза  $T_p$  перераспределение интенсивностей полос  $702$  и  $752 \text{ см}^{-1}$  в серии полос, принадлежащих внеплоскостным деформационным колебаниям СН-групп, свидетельствует об относительном уменьшении количества монозамещенных бензольных ядер в образце. На начальной стадии пиролиза ( $T_p \leqslant 573 \text{ K}$ ) основные изменения структуры связаны с отрывом

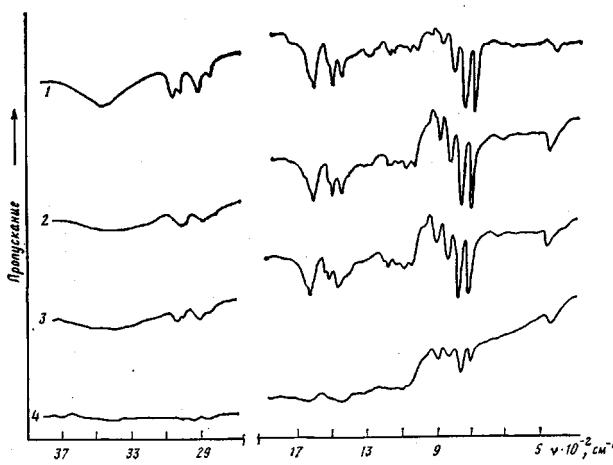


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры образцов исходного СНБ (1) и СНК, пиролизованных при 573 (2), 673 (3) и 743 К (4)

Рис. 2. Температурная зависимость времени электронной спин-решеточной релаксации  $T_1$  для исходного СНБ (1) и пиролизованных при 573 (2), 673 (3) и 743 К (4)

от полимерной цепи СНБ фенильных групп и возникновением свободных радикалов, частичная рекомбинация которых сопровождается межмолекулярным сшиванием. При дальнейшем увеличении температуры пиролиза происходит рост относительной интенсивности полос 885 и 1160  $\text{см}^{-1}$ , а по данным элементного анализа — увеличение отношения С : Н (таблица), и процесс внутри- и межмолекулярного сшивания становится более интенсивным, что, в частности, подтверждается большим фоном рассеяния на ИК-спектре образца СНБ-743 (т. е. пиролизованного при 743 К).

Вывод об увеличении эффективности сшивания при температурах пиролиза выше 673 К находит подтверждение и в результатах рентгеноdifракционного исследования СНБ-743. Установлено, что в нем наряду со структурой, характерной для исходного сополимера, образуется в ходе пиролиза новая анизотропная структура, характеризуемая присутствием в материале малых по размеру стопок углеродных сеток, упакованных параллельно друг другу (среднее расстояние 3,4 Å), но с произвольным поворотом одна относительно другой («турбостратная» структура).

Спектры ЭПР исходного и пиролизованного образцов СНБ представляют собой узкую одиночную линию с  $g$ -фактором, близким к  $g$ -фактору свободного электрона. Форма линии сигнала ЭПР смешанная (лоренцева в центре и гауссова по краям). С повышением температуры пиролиза линия сигнала ЭПР сужается, а относительная доля лоренцевой части возрастает (таблица).

#### Параметры спектров ЭПР и времена СРР исходного и пиролизованного образцов СНБ

Образец	С : Н *	$[\text{ПМЦ}] \cdot 10^{-18}$ спин/г	Ширина линии $\Delta H_{\max}$ , Г	$H_l^{**}$ , Г	$T_1$ (мс) при 4,2 К	$\Delta$ , $\text{см}^{-1}$
СНБ (исходный)	1,53	1,2	8,3	6,5	260	—
СНБ-573	1,51	3,3	8	7,5	15	7,3
СНБ-673	1,73	7,9	6,8	7,4	7,4	6,5
СНБ-743	2,03	31	4,5	8,4	0,055	3,6

\* Отношение числа атомов углерода и водорода в образце.

\*\*  $H_l$  — полуширина лоренцевой части линии.

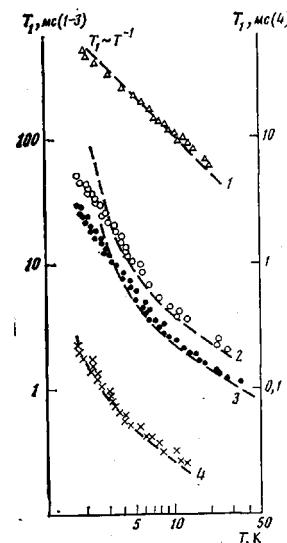


Рис. 2

Время СРР  $T_1$  измеряли методом импульсного насыщения на частоте  $\approx 28,5$  ГГц в диапазоне температур  $1,8\text{--}30$  К (рис. 2).

В пиролизованных образцах НБ зависимость  $T_1(T)$  при температурах ниже  $4,2$  К существенно отличается от линейной, характерной для исходного сополимера во всем исследуемом интервале температур. Наблюдаемая на опыте концентрационная зависимость  $T_1$ , приближенно описывается соотношением

$$T_1 \sim c^{-2.5}, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация ПМЦ в образце.

Таким образом, усиление межмолекулярного взаимодействия (сшивания) с повышением температуры пиролиза сопровождается одновременно ростом числа ПМЦ и изменением характера релаксационных процессов в сополимере. Увеличение в ходе пиролиза концентрации ПМЦ, аналогично работе [7], может быть связано с ростом в образце числа и размеров блоков «эффективного сопряжения».

На основании представлений, развитых Фаткуллиным [8], мы полагаем, что в исходном СНБ основным механизмом электронной спин-решеточной релаксации ПМЦ является механизм Валлера — модуляция тепловыми колебаниями решетки диполь-дипольных взаимодействий. Рост числа парамагнитных центров и случайный характер их распределения по образцу в процессе пиролиза могут способствовать образованию кластеров из двух, трех и большего числа ПМЦ, внутри которых обменный интеграл становится значительным. И хотя в среднем обменные взаимодействия в образце слабы, модуляция этих взаимодействий в кластерах тепловыми колебаниями решетки может привести к эффективной спин-фононной связи. По-видимому, существованием таких быстро релаксирующих сгустков ПМЦ в пиролизованных объектах и объясняется описанное выше различие характера релаксационных процессов в исходном и прогретых образцах.

Этот механизм релаксации, предложенный в работе [9], эффективен в случае, если возбуждение от одного ПМЦ к другому передается за время, более короткое, чём время спин-решеточной релаксации  $T_1$ . И, действительно, для пиролизованных образцов время спин-спиновой релаксации при  $4,2$  К  $T_2 \approx 10^{-6}$  с, т. е.  $T_2 \ll T_1$ . К тому же расчеты, проведенные, например, для кластеров, состоящих из трех ПМЦ, показали, что среди расщеплений энергетических уровней кластеров во внешнем магнитном поле имеются равные или близкие к зеемановскому расщеплению отдельного центра. Следовательно, можно считать, что отдельные ПМЦ и кластеры образуют единую спин-систему.

В полимерах с сопряженными связями ПМЦ имеют спин  $S=1/2$ , обменное взаимодействие носит изотропный характер вида  $I(S_1S_2)$ . Для обменно связанных пар оператор  $I(S_1S_2)$  коммутирует с оператором зеемановской энергии и имеет отличные от нуля только диагональные матричные элементы. Поэтому модуляция изотропного обменного взаимодействия тепловыми колебаниями не может привести в этом случае к связи спин-системы с решеткой. Авторами работы [10] показано, что спин-фононная связь становится эффективной, когда колебания решетки модулируют изотропное обменное взаимодействие в кластерах, состоящих из трех или большего числа парамагнитных центров.

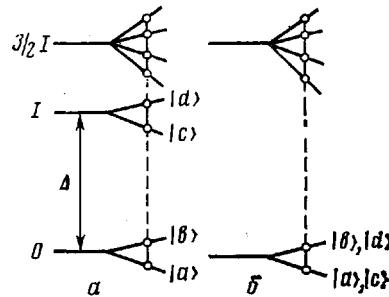
Наблюдаемую для наших образцов концентрационную зависимость (1) можно объяснить, если допустить, что наиболее эффективно релаксация осуществляется через кластеры, состоящие из трех или четырех парамагнитных центров. Наблюдаемая температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации для образцов СНБ, пиролизованных при различных температурах, хорошо аппроксимируется выражением [10]

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1 + 1/2 \exp(-\Delta/kT)}{\exp(\Delta/kT) - \exp(-\Delta/kT)} \quad (2)$$

где  $\Delta$  — расстояние до ближайшего возбужденного состояния в случае двухступенчатого процесса релаксации через промежуточный уровень.

(процесс Орбаха – Аминова). Результаты оценки величины  $\Delta$ , проведенной нами по формуле (2), для прогретых образцов СНБ также приведены в таблице.

Ниже приведена схема энергетических уровней кластера, состоящего из трех обменно связанных парамагнитных частиц во внешнем магнитном поле



Здесь  $a$  – несимметричная тройка ( $I_1 \approx I_2 \gg I_3$ );  $b$  – равносторонняя тройка ( $I_1 \approx I_2 \approx I_3$ ).

Гамильтониан такой системы имеет вид

$$\hat{\mathcal{H}} = I_1(\hat{S}_1\hat{S}_2) + I_2(\hat{S}_2\hat{S}_3) + I_3(\hat{S}_1\hat{S}_3) + g\beta\bar{H}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3), \quad 3)$$

где  $I_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) – константы обменного взаимодействия;  $S_i$  ( $i=1, 2, 3$ ) – спины взаимодействующих парамагнитных центров;  $g$  –  $g$ -фактор свободного электрона;  $\beta$  – магнетон Бора;  $H$  – внешнее магнитное поле. Как видно из схемы, при переходе от несимметричной ( $I_1 \approx I_2 \gg I_3$ ) к равносторонней тройке ( $I_1 \approx I_2 \approx I_3$ ) происходит сближение двух дублетов ( $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  и  $|c\rangle$ ,  $|d\rangle$ ), и в предельном случае, когда тройка становится равносторонней, эти два дублета совпадают. Если считать, что в изучаемых нами пиролизованных образцах СНБ основным каналом спин-решеточной релаксации является канал через кластеры обменно связанных троек, то под  $\Delta$  в выражении (2) надо понимать усредненное по всем кластерам расстояние между дублетами  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  и  $|c\rangle$ ,  $|d\rangle$ . В этом случае тот факт, что с повышением температуры пиролиза найденное нами на основании выражения (2) значение  $\Delta$  уменьшается (таблица), можно объяснить следующим образом. В процессе термообработки накопление ПМЦ в полимерах с сопряженными связями, как показано в работе [11], носит локальный характер, т. е. новые ПМЦ образуются вокруг уже существующих центров. Чем выше температура пиролиза, тем выше локальная концентрация ПМЦ. С повышением же локальной концентрации ПМЦ возрастает вероятность образования таких кластеров, в которых обменное взаимодействие ближайших ПМЦ мало отличается друг от друга. В результате совокупность ПМЦ полимера можно рассматривать как систему троек, симметрия которых в среднем тем ближе к равносторонней, чем выше концентрация центров. Таким образом, в соответствии со схемой расстояние до ближайшего возбужденного уровня  $\Delta$  с увеличением концентрации ПМЦ должно снижаться, что и наблюдается в эксперименте, несмотря на возможное увеличение константы обменного взаимодействия между отдельно взятыми парами центров внутри троек.

Итак, наблюдаемая для пиролизованных образцов СНБ зависимость времени СРР  $T_1$  от концентрации ПМЦ и характер температурной зависимости  $T_1(T)$  позволяют сделать предположение об эффективности канала спин-решеточной релаксации через обменно связанные кластеры парамагнитных частиц. При этом впервые в полимерных соединениях обнаружена зависимость времени СРР от температуры типа (2), указывающая на наличие двухступенчатых релаксационных процессов типа Орбаха – Аминова.

Полученные экспериментально результаты показывают, что метод ЭПР-релаксации может быть использован наряду с другими (ИК-спектры,

элементный анализ, рентгенодифракционные исследования) для получения информации о структурных особенностях полимера.

В заключение авторы благодарят Л. К. Аминова за дискуссии, Л. Л. Разумову за проведение рентгенодифракционных исследований, Г. И. Цвелиховского за предоставление образцов исходного СНБ и обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Григоровская В. А., Кисин Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 7, с. 1497.
2. Берлин А. А., Григоровская В. А., Скачкова В. К., Астраханцева Н. И., Брикенштейн А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1591.
3. Григоровская В. А., Басин В. Е., Любченко Л. С., Хакимова Д. К., Черепанова Е. С., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2590.
4. Chin-Fen Hsing, Martin B. Jones, Peter Kovacic. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 973.
5. Курзин С. П., Тарасов Б. Г., Фаткуллин Н. Ф., Асеева Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 417.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. 2-е изд. Пер. с англ. М.: Мир, 1963.
7. Берлин А. А., Черкашин М. И., Кислица П. П., Кушнерев М. Я. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 1, с. 45.
8. Фаткуллин Н. Ф. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 11, с. 816.
9. Альгашулер С. А., Тарасов Б. Г., Крюковских М. Г. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 12, с. 920.
10. Harris E. A., Yngvesson R. S. J. Phys. C, 1968, v. 1, № 4, p. 990.
11. Берлин А. А., Берлин Ю. А., Виноградов Г. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 862.

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

Поступила в редакцию  
6.XII.1983

#### ELECTRONIC SPIN-LATTICE RELAXATION IN OLIGOARYLENEs. NAPHTHALENE — BENZENE COPOLYMER

*Kurzin S. P., Tarasov B. G., Aseeva R. M.*

#### Summary

Spin-lattice relaxation of paramagnetic centres in the naphthalene — benzene copolymer and products of its pyrolysis at various temperatures has been experimentally studied. The results point out the existence of two-step relaxational processes (of Orbach — Aminov type) in pyrolyzed samples and can be satisfactorily explained in the framework of the model of relaxation through exchange-binded clusters. The results of relaxational measurements are compared with data of IR-spectroscopy, elemental analysis and X-ray studies.