

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ

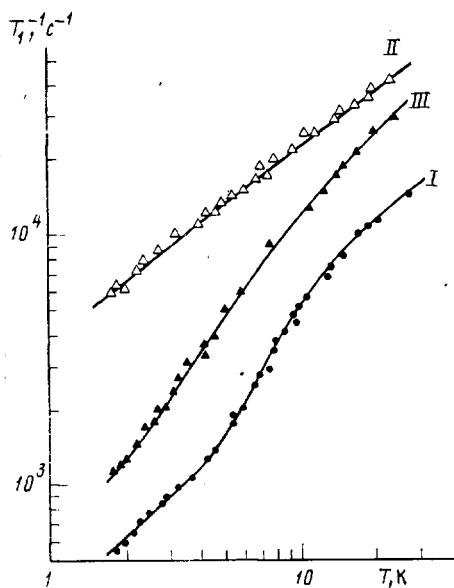
Курзин С. П., Соловьев Б. В., Хайбуллин Р. И.,
Тарасов Б. Г., Кобринский В. М.

Полиацетилен занимает особое место среди полимеров с сопряженными связями. Имея простейшую структуру квазидномерных цепочек, *транс*-изомер полиацетилене обладает и рядом необычных свойств, в том числе высокой подвижностью парамагнитных центров-солитонов [1]. Исследование ЯМР-релаксации, выполненное в работах [2, 3], указало на важную роль солитонов в рассеянии энергии электромагнитного поля. Это подтвердили и непосредственные измерения скорости спин-решеточной релаксации солитонов, проведенные в работе [4] на низких частотах при комнатной температуре. Однако отсутствие данных по релаксации парамагнитных центров в полиацетилене для широкого интервала температур не позволяет выяснить температурную зависимость диффузии солитонов, затрудняет создание модели, объясняющей их подвижность, и роль в спин-решеточной релаксации при низких температурах.

Были проведены низкотемпературные (1,8–30 К) измерения времен спин-решеточной релаксации парамагнитных центров на образцах полиацетилене, содержащих разное количество *цис*- и *транс*-изомеров: на исходном образце¹ (I), содержащем 70% *цис*-изомера, и на том же образце, прогретом при 195° – оптимальной точке *цис-транс*-изомеризации (II). Измерения проводили методом импульсного насыщения линии ЭПР на частоте 29 ГГц. Результаты представлены на рисунке в двойном логарифмическом масштабе. На этом же рисунке приведены значения T_1^{-1} для прогретого образца II после его контакта с кислородом воздуха (образец III). Концентрация парамагнитных центров возрастает от $n \approx 1/3000$ у исходного до $n \approx 1/1800$ у прогретого образца. Скорость релаксации спин-системы прогретого полиацетилене выше, чем исходного, в 3–10 раз во всем исследованном температурном интервале. Для образца III, выдержанного на воздухе, релаксационная кривая занимает промежуточное положение. Концентрация спинов в нем несколько больше, чем у прогретого образца, и составляет $n \approx 1/1600$.

Температурные зависимости скорости релаксации образцов I и III подобны тем, которые наблюдались для других типов полимеров с сопряженными связями [5] и были объяснены модуляцией фононами обменных взаимодействий парамагнитных центров [5, 6]. Отсутствие характерной для обменных механизмов концентрационной зависимости скорости релаксации и отличие температурных зависимостей T_1^{-1} образцов II и III с близкой концентрацией свидетельствует о недостаточности подобной интерпретации по крайней мере для образца II с максимальным количеством *транс*-изомера и соответственно с наибольшим числом подвижных центров. Последнее подтверждает минимальная ширина линии ЭПР прогретого образца. Согласно работе [3], роль кислорода в *транс*-полиацетилене сводится к созданию дополнительных ловушек, локализующих часть подвижных центров. Это вызывает замедление передачи энергии спин-системы в решетку для обогащенного кислородом образца III, несмотря на возможное образование обменных кластеров, что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, подвижные центры в *транс*-полиацетилене (II) играют важную роль в рассеянии энергии не только при комнатных [3, 4], но и при низких температурах.

¹ Образец синтезирован в ИФХ АН СССР.



Температурные зависимости скорости электронной спин-решеточной релаксации для образцов полиакетиlena, содержащего ~70% цис-изомера (I), практически чистого транс-изомера (II) и образца транс-изомера после его контакта с кислородом воздуха (III)

в области гелиевых температур могут быть эффективными только для локальных центров, так как $n_{\text{л}} \gg n_{\text{д}}, n_{\text{к}}$. Модуляция фононами обменных взаимодействий в кластерах с характерной постоянной I приводит к релаксации, скорость которой экспоненциально зависит от температуры: $T_{1\text{к}}^{-1} \sim \exp(-I/T)$ [6]. Релаксация подвижных центров определяется выражением $T_{1\text{д}}^{-1} = n_{\text{д}} A_{\text{д}} / \sqrt{D}$ [4] при условии, что скорость диффузии спинов много больше частоты наблюдения ω . (Здесь $A_{\text{д}}$ — величина, не зависящая от температуры.) Подобное выражение входит и в скорость релаксации локальных центров при учете взаимодействия их с подвижными центрами.

Как показано выше, данные для прогретого образца II невозможно объяснить релаксацией через обменные кластеры $T_{1\text{к}}^{-1}$, а прямые процессы релаксации локальных центров ($T_{1\text{л}}^{-1} \sim T$), по-видимому, эффективны только для исходного полиакетилена I в области ниже 4 К. В таком случае релаксация в транс-полиакетилене II определяется наличием в спин-системе подвижных парамагнитных центров, и для средней скорости релаксации будем иметь $T_{1\text{l}}^{-1} \approx 2n_{\text{д}} A_{\text{д}} / \sqrt{D}$, где зависимость от температуры содержится в выражениях относительной концентрации подвижных центров [3] $n_{\text{д}}/n = 1 - \frac{kT}{E_0} \ln [1 + P(e^{E_0/kT} - 1)]$ и скорости диффузии (E_0 — максимальная энергия ловушек, P — их концентрация). При низких температурах ($T \ll E_0/k$) эта зависимость упрощается $n_{\text{д}}/n \sim T$, и остается определить зависимость D от T .

На этот счет имеются две различные точки зрения. Согласно первой [8], рассматривая диффузию солитонов как броуновское движение, вызванное взаимодействием с фононами во втором порядке возмущения, скорость диффузии пропорциональна T^2 . Другая [9] представляет солитоны в виде больцмановского газа, средняя длина свободного пробега в котором связана с однофононными процессами. В этой работе предсказывается рост D с понижением температуры. Обе теории не могут описать

Попытаемся объяснить температурную зависимость $T_{1\text{l}}^{-1}$ для образца II на основе солитонной модели. Пусть полимер содержит $n_{\text{л}}$ локальных центров, $n_{\text{д}}$ подвижных, или диффузных, и $n_{\text{к}}$ кластерных образований, объединенных обменными взаимодействиями. Скорость релаксации соответствует усредненному выражению $T_{1\text{l}}^{-1}$ по трем типам центров (считаем, что установление равновесия в спиновой системе происходит намного быстрее релаксации каждого типа центров)

$$T_{1j}^{-1} = \frac{1}{n} (n_{\text{л}} T_{1\text{л}}^{-1} + n_{\text{д}} T_{1\text{д}}^{-1} + n_{\text{к}} T_{1\text{к}}^{-1}),$$

где $n = n_{\text{л}} + n_{\text{д}} + n_{\text{к}}$, T_{1j}^{-1} — скорость спин-решеточной релаксации j -го типа центра, которая определяется модуляцией спин-спиновых взаимодействий либо движением одного из типов парамагнитных центров, либо колебаниями решетки. Модуляция фононами двухчастичных взаимодействий вызывает прямые процессы релаксации [7], которые

наблюдаемую температурную зависимость релаксации прогретого трансполиацетилена II. Однако если полагать (как в работе [9]), что коэффициент диффузии определяется выражением $D = \langle v\lambda \rangle$, где средняя скорость перескока по-прежнему описывается распределением Больцмана $\langle v \rangle = \sqrt{2kT/\pi m}$, средняя же длина пробега $\langle \lambda \rangle$ не стремится к бесконечности с понижением температуры, а равна некоторым постоянным цепочки с и не изменяется в данном интервале температур (что представляется нам более правильным, так как при этом учитывается рассеивание солитона не только на фонах, но и на различных дефектах, например ловушках типа [10]), то для скорости релаксации получим выражение пропорциональное температуре в степени $3/4$.

Экспериментальная зависимость скорости релаксации образца полиацетилена с максимальным числом подвижных центров II соответствует именно такой температурной зависимости, которая в билогарифмических координатах является практически линейной (рисунок). Численное значение скорости диффузии при комнатной температуре в этом случае равно $D = D/c^2 = (2kT/\pi m)^{1/2}/c \approx 8 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, где k — постоянная Больцмана, $m = 6m_e$ — масса солитона [1], $c = 2,46 \text{ \AA}$ [4]. При высокой температуре рассеивание солитонов определяется фонами, и предельное значение длины свободного пробега равно постоянной цепочки. Величина D близка к значениям, полученным из ЭПР- и ЯМР-релаксационных измерений [3, 4]. Скорость релаксации на основе диполь-дипольной связи между подвижными и локальными спинами определяется выражением [4]

$$T_1^{-1} = 2 \frac{3}{2} \gamma_s^4 \hbar^2 \left(\frac{\nu_0}{4\pi} \right)^2 S(S+1) [I_1(\omega) + I_2(2\omega)]$$

где

$$I_i(\omega) = f(i)c \sum_{r_1, r_2} \frac{P_2(\cos \theta_{12})}{r_1^3 r_2^3} \cdot \frac{n_\pi}{\sqrt{2D\omega}}$$

Используя значение $\sum P_2(\cos \theta_{12})/r^6 = 2 \cdot 10^{58} \text{ м}^{-6}$, представленное в работе [4], концентрацию ловушек $P \approx 0,25$, найденную из $\Delta H = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$ (образец II) и $E_g/k = 650 \text{ К}$ [3], получим при $T = 10 \text{ К}$ для скорости релаксации величину, равную $T_1^{-1} \approx 6 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. С учетом вклада сверхтонкого взаимодействия этот результат возрастает на 25%. Таким образом, полученные результаты достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментальными даже в количественном отношении.

Авторы благодарят Л. К. Аминова за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Phys. Rev. B, 1980, v. 22, № 4, p. 2099.
2. Holczer K., Boucher J. P., Devreux F., Nechtschein M. Phys. Rev. B, 1981, v. 23, № 3, p. 1051.
3. Nechtschein M., Devreux F., Genound F., Guglielmi M., Holczer K. Phys. Rev. B, 1983, v. 27, № 1, p. 61.
4. Mizoguchi K., Kume K., Shirakawa H. Solid State Commun., 1984, v. 50, № 3, p. 213.
5. Кургин С. П., Тарасов Б. Г., Асеева Р. М. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 7, с. 1524.
6. Harris E. A., Yngvesson K. S. J. Phys. C, 1968, v. 1, № 4, p. 990.
7. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
8. Wada Y., Schrieffer J. R. Phys. Rev. B, 1978, v. 18, № 8, p. 3897.
9. Maki K. Phys. Rev. B, 1982, v. 26, № 4, p. 2187.
10. Gibson H. W., Weagley R. J., Mosher R. A., Kaplan S., Prest W. M., Epstein H. J. Phys. Rev. B, 1985, v. 31, № 4, p. 2338.

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

Поступила в редакцию
10.IX.1985