

УДК 541.64 : 539.124

© 1990 г. А. В. Волкова, Н. В. Бокарева

О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ КОЛЛЕКТИВНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛИМЕРАХ

С помощью контактного УЗ-метода установлено наличие локальных электронных возбуждений в полимерах. Показана связь интенсивности когерентных движений возбужденных электронов с их спиновой ориентацией. Для ряда электропроводящих полимеров выявлено наличие коллективных возбуждений звукового типа, аналогичных предсказанным в окрестности точки перехода в сверхпроводящее состояние.

В физикохимии важную роль играют процессы, сопровождающиеся электронными возбуждениями атомных групп. Коллективные взаимодействия возбужденных электронов для полимеров изучены мало. Высказанная Майером [1] гипотеза о локальном существовании плазмы в неравновесных полимерах, представляющей собой коллективно взаимодействующие электроны, ионы и нейтральные группы, экспериментально не подтверждена.

Исследование когерентных движений зарядов звукового типа возможно с помощью УЗ [2]. Но в силу сложившихся традиций УЗ-методы использовались преимущественно для изучения межмолекулярных взаимодействий [3]. В связи с этим задача настоящей работы — изучение коллективных электронных возбуждений атомных групп ряда полимеров и композитов на их основе с использованием УЗ-импульсов.

Для изучения выбраны ПУ-1, синтезированный на основе сополимеров окиси этилена и окиси пропилена с содержанием окиси этилена в исходном сополимере 20%, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и этилендиамина; ПУ-2, полученный на основе полибутиленгликольадипината с $M=2000$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата; механические смеси ПУ-2 и 60% графита, изотактического ПП и 20% графита; полимеризационно наполненный ПП с 10, 20 и 60% графита и 68% пьезокерамики ЦТС-19.

Исследование проводили на пленках толщиной ~ 150 мкм при площади $\sim 4 \times 4$ мм². Экспериментальная установка описана в работе [4]. Она реализует импульсный метод сравнения фаз УЗ-сигналов. Образцы зажимали буферными стержнями из дюралюминия. Использовали датчики для возбуждения продольных УЗ-волн с собственной частотой 0,66 МГц. Определяли скорость распространения волновых пакетов, возбуждаемых ударно УЗ-импульсами и тепловым движением в неравновесном образце, с точностью 1% и поглощение Г волнового пакета образцом по первой полуволне сигнала, принятого приемником, с точностью 5%.

Величину скорости распространения волнового пакета C определяли по линейному размеру образца h , измеренному с помощью микроскопа, и времени задержки сигнала τ в нем

$$C = h/\tau$$

Значение τ находили на основе двух измерений времени задержки сигнала τ_1 и τ_2

$$\tau = \tau_1 - \tau_2,$$

где τ_1 — время задержки сигнала в буферных стержнях с образцом между ними, а τ_2 — время задержки сигнала в буферных стержнях без образца между ними.

На основе измерений расстояний между пьезодатчиками в линии сравнения, заполненной дистиллированной водой, и по известному значению скорости УЗ в дистиллированной воде, находили τ_1 и τ_2 .

В равновесных средах $\tau_1 > \tau_2$ и C имеет значения, близкие к характерным для скорости УЗ-волн C_1 в полимерах.

Когда в материале локально возникает состояние плазмы, параметры

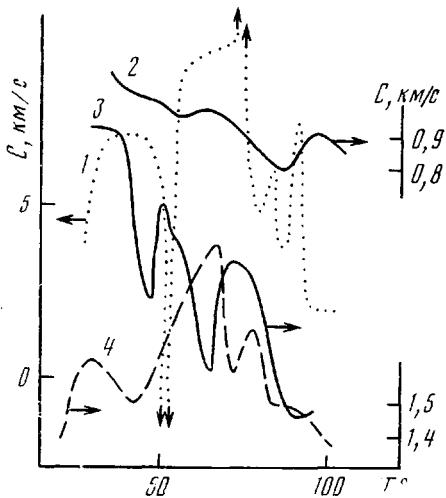


Рис. 1

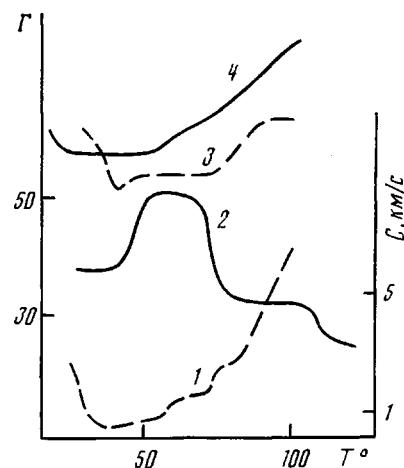


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости пакета волн от температуры для пленок ПУ-1 (1–3) и ПЭВП (4): 1 – исходная пленка, не выдержанная во времени; 2 – пленка после выдержки в магнитном поле в течение 8 сут (индукция 1 Тл, направление поля параллельно поверхности пленки); 3 – пленка после выдержки во времени в течение двух лет

Рис. 2. Зависимость поглощения Γ в условных единицах (1, 3, 4) и скорости C (2) пакета волн от температуры: 1 – ПУ-1, исходная пленка; 2 – механическая смесь ПП с 20% графита; 3 – ПУ-1 после выдержки в течение 8 сут в магнитном поле (индукция 1 Тл, направление поля параллельно поверхности пленки); 4 – ПУ-1 после выдержки во времени в течение двух лет

распространения волновых пакетов изменяются. В плазме скорость УЗ достигает 5–6 км/с и более, тогда как в полимерных материалах она ~1–2 км/с [5]. В плазме возможны колебания зарядов, распространяющиеся со скоростью, несопоставимо большей скорости упругих волн. Например, встречные движения электронов и дырок распространяются со скоростью электронно-дырочного звука, составляющего сотни км/с [2]. Групповая скорость волн в плазме иногда принимает отрицательные значения [5].

Отмеченные особенности в значениях параметров распространения волновых пакетов обнаружены в работе [6], но не были подробно обсуждены.

Благоприятными условиями для локального появления состояния плазмы в полимере, как следует из работы [1], являются такие, когда возможны механоэмиссионные явления. Их регистрировали, например, при наличии напряженных областей в полимерах [7], они усиливались в области релаксационных переходов [8].

При эмиссии электромагнитных волн состав волнового пакета, распространяющегося через неравновесный образец, усложняется. В нем присутствуют не только УЗ-, но и электромагнитная волна, распространяющаяся со скоростью $C_2 > C_1$. Энергия электромагнитных волн в неравновесных средах передается плазменными колебаниями возбужденных электронов со скоростью, определяемой равенством

$$C_2 = (P+T)/W_0,$$

где P – вектор Умова – Пойнтинга, W_0 – плотность энергии, $P+T$ – полный поток энергии через образец, а T – часть потока, определяемая кохерентными колебаниями возбужденных электронов [9].

Так как $C_1 < C_2$, форма сигнала, поступающего на приемник, искажается по сравнению со случаем распространения волны в равновесных средах. Из-за опережения электромагнитной составляющей УЗ-сигнала первая полуволна волнового пакета поступает на приемник раньше, чем для равновесной среды. Соответственно по мере увеличения T при повышении

тии интенсивности коллективных возбуждений электронов $\tau_1 \rightarrow \tau_2$, а $C \rightarrow \infty$. Значения $C > 0$ сохраняются до тех пор, пока энергия электромагнитной составляющей волнового пакета не проникает в буферный стержень на заметную глубину. Электромагнитные волны могут проникать в металл на глубину скин-слоя, зависящую от параметров этих волн. Последние в релаксирующем образце изменяются, вызывая изменения глубины проникновения энергии электромагнитной составляющей в буферный стержень приемника. При большой толщине скин-слоя $\tau_1 < \tau_2$, а $C < 0$.

Следовательно, для неравновесных полимеров акустические спектры искажаются. На их форму начинает оказывать существенное влияние коллективное взаимодействие возбужденных электронов. Поэтому корректнее было бы назвать эти спектры электронно-акустическими, а метод исследования методом электронно-акустической спектроскопии. Он дает информацию, отличную от акустических методов, использующих упругие волны тех или иных типов. В методе электронно-акустической спектроскопии получается прямая информация о возбужденных электронах, а в методе акустической спектроскопии информация о когерентных движениях электронов — на основе результатов изучения параметров распространения упругих волн в решетке, на которые электронная подсистема образца влияет косвенно, например за счет электрон-фононного, потенциал-деформационного и других типов взаимодействий. В связи с этим чувствительность акустической спектроскопии и электронно-акустической спектроскопии к электронным процессам различна. Опытное сопоставление указывает на более высокую чувствительность метода электронно-акустической спектроскопии к электронным процессам. Электронно-акустическая спектроскопия выявила более высокую чувствительность и к процессам на молекулярном уровне. Например, в работе [10] по методу акустической спектроскопии зарегистрирована α -релаксация в ПЭВП по слабым изменениям модуля упругости. Регистрация релаксации по температурной зависимости механических потерь при температурах $> 20^\circ$ вызывает затруднения в связи с существенным увеличением тангенса угла механических потерь при повышенных температурах. Тонкая структура α -релаксации, зарегистрированная многими авторами [11], не была разрешена.

В случае электронно-акустической спектроскопии по изменению C в зависимости от температуры регистрируется тонкая структура α -релаксации в ПЭ (рис. 1), а изменения скорости в области релаксации по величине намного превосходят изменения модуля, описанные в работе [10], что свидетельствует о более высокой чувствительности метода электронно-акустической спектроскопии к регистрации процесса увеличения молекулярной подвижности.

Таким образом, появление в измерениях C значений несопоставимо больших по сравнению с C_1 и $C < 0$ следует рассматривать как опытное подтверждение справедливости гипотезы Майера и положить измерения C в основу сопоставления интенсивностей когерентных движений возбужденных электронов, влияющих на химическую активность материала и его свойства.

Так как электронные возбуждения не могут существовать сколь-угодно долго, полимеры с выраженными коллективными возбуждениями электронов должны стареть. Экспериментальная проверка стабильности выявленных в работе [6] значений C проведена для ПУ-1 в тех же, что и в работе [6], условиях постановки эксперимента спустя два года. Выдержаные в течение двух лет ПУ-1 имели экстремумы в области переориентации полярных групп и разрыва водородных связей (рис. 1). Но значения C в экстремуме были меньше, чем в исходной, не выдержанной во времени пленке.

Старение ПУ-1 в атмосферных условиях привело к увеличению Γ . Одной из возможных причин увеличения Γ является изменение ориентации спинов электронов [12]. По-видимому, при старении могла изменяться ориентация спинов возбужденных электронов.

С целью поиска опытных подтверждений отмеченного предположения

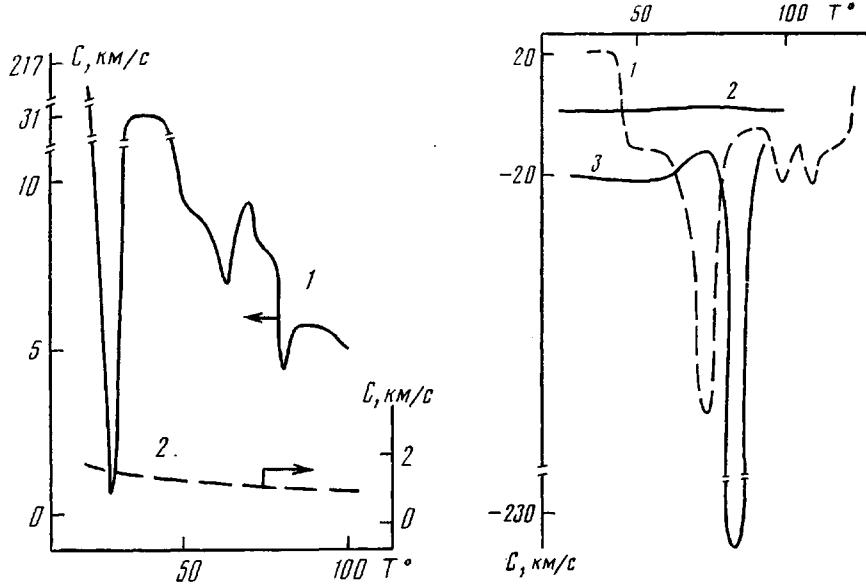


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости волн от температуры для ПУ-2 (1) и композита ПУ-2 с 60% графита (2) при повторном нагревании

Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости волн от температуры для полимеризационно наполненного различным количеством графита ПП при повторном нагревании. Содержание наполнителя 10(1), 60(2) и 20% (3)

были поставлены опыты по изучению температурных зависимостей Γ в пленках, помещенных в магнитное поле, и результаты сопоставлены с данными по изучению температурных зависимостей Γ в процессе старения. Эксперимент выявил, что изменение спиновой ориентации возбужденных электронов под действием поля, наложенного параллельно поверхности пленки, приводит к такому же смещению уровня температурной зависимости Γ , как и старение пленки в течение двух лет (рис. 2).

Для выдержаных в магнитном поле пленок ПУ-1 изменялась форма температурных зависимостей C . Максимумы C в области релаксационных переходов становились еще более низкими, чем в состаренных пленках. Следовательно, электронные возбуждения полярных групп и групп, участвующих в образовании водородных связей, уменьшались при наложении поля. Таким образом, спиновая ориентация возбужденных электронов, участвующих в коллективном взаимодействии, существенно влияет на значения C и Γ и изменяет их так же, как и выдержка образцов во времени.

Нестабильность микроплазменного состояния в полимерах обнаруживалась и при их отжиге. Например, при повторном нагревании ПУ-2 наблюдали значения C , совпадающие по порядку величины со скоростью электронно-дырочного звука (рис. 3). При первом нагревании ПУ-2 значения C были близки к характерным для полимеров значениям C_1 .

Тот же ПУ-2 после наполнения его 60% графита не обнаружил признаков локального существования плазмы при повторном нагревании. Возможно, что это связано с изменением внутренних магнитных полей в образце при введении наполнителя.

Интенсивные когерентные движения возбужденных электронов проявлялись и при исследовании полимеризационно наполненных композитов ПП с 10 и 20% графита при их повторном нагревании (рис. 4). Наибольшее значение $|C|$ порядка 240 км/с наблюдали в области β_2 -релаксации в ПП, обусловленной, согласно работе [13], увеличением подвижности атомов углерода.

Локальное изменение электромагнитных полей в образце возможно при изменении способа наполнения полимера. Это может привести к из-

менению коллективных возбуждений электронов и изменению формы зависимости C от температуры. Эксперимент показал, что композиты полимеризационного наполнения и механические смеси при одном и том же содержании наполнителя (20% графита) имеют резко отличающиеся по форме температурные зависимости C при повторном нагревании образца (рис. 2 и 4).

Для ПП, полимеризованного 20% графита, при повторном нагревании наблюдалось $C < 0$ при значении $|C|$ в экстремуме, близком к предсказанным для скорости распространения коллективных возбуждений в окрестности перехода в сверхпроводящее состояние, составляющей сотни км/с [14], а для механических смесей наблюдали $C > 0$ и меньшие по модулю. Кроме того, экстремумы C на температурных зависимостях при повторном нагревании полимеризационно наполненных образцов наблюдали в области, близкой к β_2 -релаксации в ПП, а для механических смесей — в области, близкой к α_2 -релаксации, связанной с увеличением подвижности нерегулярно расположенных атомных групп внутри кристаллитов ПП, образующих дефекты в них.

Следовательно, в отожженных механических смесях коллективные электронные возбуждения не достигают той интенсивности, которая имеет место в полимеризационно наполненных композитах. Это может быть связано как с количественными различиями в величине избыточной энергии на границах раздела неоднородностей, так и с качественными, принципиальными изменениями во взаимодействии возбужденных электронов. В пользу возможных качественных изменений во взаимодействии возбужденных электронов, релаксирующих в объеме частиц ПП атомных групп, указывает различие в локализации экстремумов C на температурных зависимостях, отражающее различия в энергетическом спектре возбужденных электронов и принадлежность электронов к различным атомным группам. Когерентные движения электронов атомов углерода, образующих скелет молекулы, могут быть предпосылкой для спаривания электронов соседних молекул, потерявших равновесие с молекулярным скелетом.

О существенных различиях в состояниях возбужденных электронов свидетельствуют и электрические измерения. Сопротивление механических смесей было $\sim 10^9$ Ом·см, а сопротивление полимеризационно наполненного ПП — на девять порядков меньше.

Нестабильность микроплазмы при отжиге композитов наблюдалась лишь при малых значениях содержания наполнителя и в его отсутствие. При 60% графита и 68% ЦТС-19 в ПП наблюдали характерные для равновесных полимеров значения C . Стабильные температурные зависимости C при отжиге композита регистрировали в условиях, когда полимерная прослойка между частицами наполнителя становилась тонкой и увеличивалась вероятность перехода электронов ПП, потерявших равновесие с решеткой, в сверхпроводящее состояние или в присутствии наполнителя, способного, как и в случае пьезокерамики, компенсировать электронные возбуждения благодаря наличию зарядов.

Таким образом, с помощью сложных волновых пакетов, формируемых УЗ-импульсами и тепловым движением в полимере, выявляются локальные возбуждения и когерентные взаимодействия электронов. Они приводят к появлению мод звукового типа, предсказанных в окрестности перехода в сверхпроводящее состояние, на интенсивность которых влияет спиновая ориентация, изменяющаяся под действием внешних и внутренних локальных магнитных полей в полимерах и композитах на их основе. Эксперимент указывает на существование когерентных взаимодействий возбужденных электронов, локализованных в объеме материала, в частности на релаксирующих атомных группах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кротова Н. А. // Механохимия и маноэмиссия твердых тел: Тез. докл. II Всесоюз. симпоз. Фрунзе, 1974. С. 9.
2. Физический энциклопедический словарь. Т. 4. М., 1965. С. 25.

3. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 294 с.
4. Волкова А. В. // Завод. лаб. 1987. Т. 53. № 8. С. 57.
5. Физическая акустика. Т. IV. Ч. Б/Под ред. Мэзона У. М., 1970. 439 с.
6. Волкова А. В., Пестова М. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 854.
7. Бутягин П. Ю., Гаранин В. В., Кузнецов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 333.
8. Зеленев Ю. В., Ивановский В. А., Минкин Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1536.
9. Стикс Т. Теория плазменных волн. М., 1965. 342 с.
10. Бадаев А. С., Жорин В. А., Перепечко И. И., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 5. С. 1148.
11. Yang Y. T., Parikh D., Phillips P. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1985. V. 23. № 2. P. 2483.
12. Ультразвук. Маленькая энциклопедия. М., 1979. 399 с.
13. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
14. Аронов А. Г., Гуревич В. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20. № 5. С. 329.

Владimirский педагогический
институт

Поступила в редакцию
21.10.88

Институт физической химии
АН СССР

A. V. Volkova, N. V. Bokareva

**ON RESULTS OF THE STUDY OF COLLECTIVE EXCITEMENTS
OF ELECTRONS IN POLYMERS**

S u m m a r y

The existence of local electrons excitements in polymers has been discovered with the aid of contact ultrasound method. The relation of the intensity of coherent motions of excited electrons with their spin orientation is shown. For some electroconductive polymers the collective excitements of the sound type analogous to those predicted in the environment of the point of transition into the superconductive state are observed.