

УДК 541.64 : 543.422.27

© 1991 г. А. Е. Пелех, В. И. Криничный, А. Ю. Брезгунов,
Л. И. Ткаченко, Г. И. Козуб

**ИЗУЧЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ
ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ
МЕТОДОМ ЭПР**

Эффекты прохождения в двухмиллиметровом и индуцированное спиновое эхо в трехсантиметровом диапазоне ЭПР использованы для исследования релаксационных параметров нейтрального и модифицированного (облучение, допирирование) полиацетиlena. Определены времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации *цис*- и *транс*-полиацетиlena в диапазоне 90–320 К. Показана зависимость этих параметров от толщины образца, степени л-сопряжения, концентрации парамагнитных центров. Квадратичная зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры свидетельствует о преобладании рамановских релаксационных процессов в полимере. Облучение приводит к стабилизации параметров полиацетиlena.

В последнее время значительный интерес с точки зрения фундаментального изучения структурных и электродинамических характеристик, а также потенциального практического применения в молекулярной электронике проявляется к органическому полимерному полупроводнику – полиацетилену (ПАЦ) [1, 2]. Этот полимер может существовать в *цис*- и *транс*-конформациях. *Цис*-ПАЦ более упорядочен, однако менее стабилен и переходит в *транс*-форму при допировании, нагревании или старении [3, 4].

Предложено несколько альтернативных механизмов переноса заряда в ПАЦ [1]. В рамках существующих представлений заряд в *цис*-ПАЦ может переноситься диамагнитными биполярными [5], а *транс*-ПАЦ – парамагнитным ($S=1/2$) солитонами [6]. Предложены и другие механизмы переноса заряда в ПАЦ диамагнитными и парамагнитными носителями [7, 8].

Кроме делокализованных в ПАЦ могут существовать локализованные, sp^3 -, парамагнитные центры (ПЦ) со спином $1/2$ [9, 10].

Поскольку ПАЦ парамагнитен, одним из наиболее широко используемых методов его изучения является ЭПР-спектроскопия [11]. Однако существующие в ПАЦ спин-спиновый обмен и кроссрелаксация между ПЦ разной природы вызывают несоответствие экспериментальных результатов, полученных методом ЭПР и другими методами, например ЯМР [10, 12]. Это в значительной степени затрудняет выяснение механизма переноса заряда в ПАЦ. Существуют и другие серьезные ограничения при изучении ПАЦ методом ЭПР [10, 13].

Ранее [14, 15] было показано, что при переходе в двухмиллиметровый диапазон регистрации ЭПР можно существенно повысить точность и информативность метода при изучении органических полимерных полупроводников (ОПП).

В магнитных полях ~ 50 кГс происходит значительное замедление передачи энергии между отдельными спиновыми пакетами, что дает возможность корректно определять релаксационные параметры ПЦ в различных ОПП, имеющих неоднородно уширенную линию ЭПР. Кроме того, в высоких полях возможна регистрация нескольких ПЦ с близкими магнитными параметрами.

Настоящая работа посвящена исследованию релаксационных параметров ПЦ в нейтральных и модифицированных образцах *цис*- и *транс*-ПАЦ с использованием эффектов прохождения в двухмиллиметровом и метода стимулированного спинового эха в трехсанитметровом диапазонах ЭПР.

Пленки *цис*-ПАЦ различной толщины синтезированы по методу Шираакавы [16]. В *транс*-форму образцы переводили в вакууме путем термической обработки при 440 К в течение 30 мин. Изучены образцы *цис*- и *транс*-ПАЦ толщиной 90 (соответственно Ц-1, Т-1), 110 (Ц-2, Т-2), 180 (Ц-3, Т-3) и 350 мкм (Ц-4, Т-4). Образцы Ц-3 и Т-3 получены непосредственно перед экспериментом.

Образец Т-3 допировали параметрами иода в откаченной ампуле при 330 К в течение 2 мин до достижения им проводимости $\sigma \approx 0,05$ См/см. Аналогичное допирование *цис*-ПАЦ привело к резкому уменьшению сигнала ЭПР при $\sigma \approx 0,03$ См/см.

Пленки *цис*-ПАЦ в заполненных аргоном и охлаждаемых потоком холодного азота ампулах облучали потоком быстрых электронов (энергия 3,5 МэВ) на линейном электронном ускорителе У-12 при плотности тока 5 мкА/см² дозами 50, 75 и 100 Мрад. Проводилось также облучение *цис*-ПАЦ импульсным лазером с длиной волны 1064 и 532 нм (доза облучения ~ 1000 Дж).

Образцы ПАЦ изучали на импульсном ЭПР радиоспектрометре в трехсанитметровом диапазоне при 77 К по стандартной методике [17].

В двухмиллиметровом диапазоне образцы исследовали с использованием ЭПР спектрометра со сверхпроводящим соленоидом и цилиндрическим резонатором типа Н_{co1} [18] в интервале 90–320 К. Точная настройка фаз ВЧ-модуляции и СВЧ- поля осуществлялась по боковому эталону (DBTTF)₃PtBr₆. При настройке СВЧ-фазы добивались симметрии первой производной сигнала дисперсии эталона при медленной развертке внешнего магнитного поля. Фаза ВЧ-модуляции настраивалась по минимуму ненасыщающегося сигнала эталона при 90-градусном сдвиге в синхронном детекторе; при этом подавление синфазной составляющей сигнала эталона превышало 40 дБ. Определение максимальной величины магнитной составляющей СВЧ-колебаний H_1 в месте расположения образца описано в работе [19]; она составила 0,2 Гс. Ввиду принципиальных трудностей вакуумирования образцов в двухмиллиметровом диапазоне изучали ПАЦ с большим или меньшим содержанием кислорода из воздуха. В последнем случае капилляр с образцом в откаченной ампуле помещали в дьюар с жидким азотом, извлекали из ампулы и вставляли в находившийся там же съемный двухмиллиметровый резонатор. Далее резонатор быстро перемещали в азотную атмосферу рабочей камеры спектрометра. Эта операция исключала контакт образца с воздухом после его вакуумирования.

Исходные и модифицированные образцы *цис*-ПАЦ также исследовали методом циклической вольтамперометрии в 1 м. пропиленкарбонатном растворе LiClO₄, в трехэлектродной ячейке с литиевыми анодом и электродом сравнения по стандартной методике.

В синфазной и квадратурной составляющих первой гармоники сигнала дисперсии в спектрах ЭПР двухмиллиметрового диапазона всех образцов ПАЦ в широком диапазоне скоростей развертки магнитного поля была зарегистрирована куполообразная составляющая гауссовой формы (рис. 1). Интенсивность и форма этой составляющей зависит как от условий регистрации (амплитуда H_m и частота ω_m ВЧ-модуляции, величина магнитной составляющей СВЧ- поля и т. д.), так и от релаксационных параметров ПЦ в ПАЦ. Такой сигнал — типичное проявление модуляционных эффектов резонансного прохождения неоднородно уширенных линий [20].

Эффекты прохождения не регистрировались ранее при изучении ПАЦ в трехсанитметровом и восьмимиллиметровом диапазонах ЭПР [11]. Не были они зарегистрированы и нами в этих диапазонах. Можно предложить следующее объяснение этому факту.

Согласно концепции Портиса [21], в парамагнитной системе существуют спиновые пакеты (группы спинов), описывающиеся тремя основными параметрами: шириной, равной T_2^{-1} (T_2 — время спин-спиновой релаксации); характеристической резонансной частотой ω_i и временем спин-решеточной релаксации T_1 . Между спин-пакетами может осуществляться обмен с частотой $v_{ex} > 10^7$ с⁻¹ [9]. В низких полях вследствие слабого спектрального разрешения разность резонансных частот спин-пакетов $\Delta\omega_i$ не превышает частоты обмена между ними, поэтому их результатирующая линия является обменно суженной и описывается лоренцевой функцией. В высоких полях спектральное разрешение увеличивается, при выполнении условия $v_{ex} \leq \Delta\omega_i$ линия становится неоднородно уширенной и распределение спин-пакетов описывается сверткой лоренцевой и гауссово-

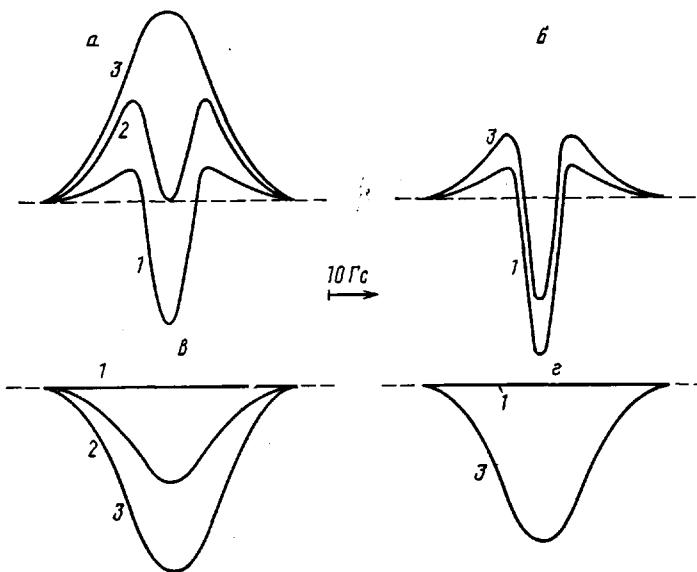


Рис. 1. Синфазные (*a*, *b*) и квадратурные (*c*, *d*) составляющие первой производной сигнала дисперсии цис- (*a*, *c*) и транс- (*b*, *d*) ПАЦ, зарегистрированные в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР при различных уровнях СВЧ-мощности $H_1=0,002$ (1), $0,002 < H_1 < 0,2$ (2) и $0,2$ Гс (3)

вой функций. Кроме этого, в высоких магнитных полях скорость кроссрелаксации уменьшается по закону $W=P \exp(kH_0^2)$ [22] (H_0 — напряженность магнитного поля, P и k — нормировочные коэффициенты). В этих условиях спин-пакеты могут рассматриваться как невзаимодействующие, и насыщение их спиновых уровней возможно при обычных экспериментальных условиях. Именно такую ситуацию мы имеем при регистрации ПЦ в ПАЦ в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР.

Теоретические аспекты проявления эффектов прохождения неоднородно уширенных линий достаточно хорошо развиты в работах [20, 23, 24] и были использованы ранее при изучении релаксационных свойств ПЦ в модельных [19] и в органических полимерных [15] системах.

При резонансном прохождении невзаимодействующих спин-пакетов с гауссовым распределением первая производная сигнала дисперсии в общем случае описывается уравнением [23, 24]

$$U = U_1 \sin(\omega_m t) + U_2 \sin(\omega_m t - \pi) + U_3 \sin(\omega_m t - \pi/2), \quad (1)$$

где U_1 — синфазная, U_2 — противофазная и U_3 — квадратурная составляющие сигнала дисперсии. Эффекты прохождения регистрируются при насыщении невзаимодействующих спин-пакетов, когда

$$s^2 = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 > 1 \quad (2)$$

(s — фактор насыщения, γ — гиromагнитное отношение), и адиабатическом прохождении резонансных условий

$$dH_0/dt = \gamma H_m \omega_m < \gamma^2 H_1^2, \quad \Delta\omega_a \gg \gamma H_m \quad (3)$$

Здесь dH_0/dt — скорость прохождения резонанса, $\Delta\omega_a$ — ширина гауссово-го распределения спин-пакетов. При этих условиях период прецессии вектора намагниченности M ПЦ вокруг направления H_m , равный $1/\gamma H_1$, становится меньше эффективного времени электронной релаксации $\tau_{ef} = (T_1 T_2)^{1/2}$ и релаксационные процессы за время прохождения резонансных условий не успевают существенно повлиять на характер движения вектора M . При многократном прохождении резонанса это приводит к установлению стационарной траектории вектора M и появлению его проекций U_1 , U_2 , U_3 на осях Z , $-Z$, $-X$, соответственно. Компоненты сигнала дисперсии могут быть зарегистрированы раздельно при соответствующей установке разности фаз в синхронном детекторе спектрометра.

Таблица 1

Времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации образцов
цис-(Ц) и транс-(Т) ПАЦ толщиной 90 (1), 110 (2), 180 (3)
и 350 мкм (4)

Образец	T_1 , с	T_2 , с
Ц-1	$0,04T^{-1,6}$	$1,8 \cdot 10^{-9}T^{1,2}$
Ц-2	$73T^{-3,0}$	$7,7 \cdot 10^{-9}T^{0,95}$
Ц-2	$0,0057T^{-1,4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}T^{0,5}$
Ц-2 *	$0,77T^{-2,3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}T^{0,5}$
Ц-3	$1,4T^{-2,3}$	$9,5 \cdot 10^{-8}T^{0,5}$
Ц-3 *	$290T^{-3,3}$	$1,7 \cdot 10^{-8}T^{0,77}$
Ц-3 **	$52T^{-2,7}$	$1,2 \cdot 10^{-8}T^{0,62}$
Ц-3 *, **	$6,5T^{-3,6}$	$4,2 \cdot 10^{-9}T^{0,97}$
Ц-4	$0,65T^{-2,1}$	$9,6 \cdot 10^{-9}T^{0,86}$
Ц-4 *	$10T^{-2,6}$	$2,8 \cdot 10^{-9}T^{1,1}$
Т-1	$2,7T^{-2,6}$	$1,0 \cdot 10^{-7}T^{0,5}$
Т-2	$0,47T^{-2,2}$	$7,2 \cdot 10^{-9}T^{0,29}$
Т-3	$0,0021T^{-1,7}$	$1,3 \cdot 10^{-5}T^{-0,9}$
Т-3 ***	$62T^{-3,5}$	$2,1T^{-3,0}$
Т-4	$0,0036T^{-1,5}$	$2,9 \cdot 10^{-9}T^{0,95}$

* Без предварительного вакуумирования.

** После хранения в течение 6 мес.

*** Допированный иодом ($\sigma \approx 0,05$ См/см).

Значительное насыщение было отмечено в спектрах ЭПР цис-ПАЦ (рис. 1, а, в). Фаза ВЧ-модуляции, при которой регистрировалось максимальное значение компоненты U_2 оказалась смещенной относительно фазы, при которой регистрировался максимальный сигнал ненасыщающегося бокового эталона, приблизительно на 160° при 300 К. Фазы сигналов U_1 образца и эталона при этом совпадали. Это свидетельствует о выполнении для ПЦ в ПАЦ при 300 К условия $(T_1 T_2)^{1/2} < 10^{-5}$ с [19]. Компонента U_2 сигнала дисперсии линейно увеличивается с ростом H_m вплоть до $H_m = -1$ Гс. Проведенная по формуле $\gamma H_1^2 \approx H_m \omega_m$ оценка максимальной величины H_1 составила $\sim 0,18$ Гс, что согласуется с ранее [19] сделанными оценками H_1 другими способами. Для цис-ПАЦ выполняются условия (2), (3) и $\omega_m T_1 \gg 1$, т. е. реализуется случай быстрого прохождения резонансных условий. Первая производная сигнала дисперсии определяется в основном компонентами U_2 и U_3 [24]. Из отношения амплитуд этих компонент в центре спектра $\Omega = U_3/U_2$ легко вычисляется время спин-спиновой релаксации по формуле $T_2 = \Omega/\omega_m$ [24]. Величину T_1 можно определить по спектрам, регистрируемым в условиях слабой неадиабатичности по методикам, описанным в работах [24, 25]. Расчет показал, что при используемых $H_m = 0,6$ Гс и $\omega_m = 5,5 \cdot 10^6$ рад/с $U_2 = 0$ (рис. 1, а, спектр 2) при условии $s_0^2 = \gamma^2 H_{10}^2 T_1 T_2 = 2,9(1+6\Omega)/(1+\Omega)$. Время спин-решеточной релаксации можно вычислить по приведенной формуле, используя рассчитанные значения T_2 , H_{10} и s_0 .

В значительно меньшей степени эффекты прохождения проявляются в спектрах ЭПР транс-ПАЦ (рис. 1, б, г). Это свидетельствует о том, что для этих образцов реализуется условие медленного прохождения резонанса $\omega_m T_1 < 1$. В этом случае при выполнении условий (2) и (3) первая производная сигнала дисперсии определяется в основном компонентами U_1 и U_3 [23]. Величины T_1 и T_2 для ПЦ в транс-ПАЦ могут быть определены по рассчитанным из работы [24] формулам

$$T_1 = 1,7 \cdot U_3 / \omega_m U_1, \quad T_1 T_2 / (T_1 - T_2) = 0,13 U_3 / \omega_m U_2$$

Определенные таким образом из спектров ЭПР цис- и транс-ПАЦ, зарегистрированных при 90–320 К в условиях насыщения, величины T_1 и T_2 в общем виде $T_1 = AT^\alpha$ и $T_2 = BT^\beta$ (T – абсолютная температура) приведены в табл. 1. Анализ представленных данных показывает, что в ука-

занном температурном интервале время спин-решеточной релаксации большинства образцов ПАЦ изменяется в 5–30 раз при незначительном (в 2–3 раза) изменении времени спин-спиновой релаксации. Температурные зависимости T_1 ПЦ в ПАЦ подобны тем, которые наблюдались для π -сопряженных систем [26, 27] и были объяснены модуляцией фононами обменных взаимодействий ПЦ [28]. Релаксация ПЦ в ПАЦ достаточно хорошо описывается рамановскими процессами, вероятность которых для $1=D$ систем $W \sim T_1^{-1} \sim T^2$ [26] (табл. 1). Полученные релаксационные параметры являются эффективными значениями T_1 и T_2 локализованных и подвижных ПЦ. Поэтому с учетом дипольного, анизотропного и изотропного сверхтонкого взаимодействий локализованных и делокализованных ПЦ в ПАЦ скорости электронной релаксации можно выразить следующим образом:

$$T_{1(2),cis}^{-1} \approx T_{1(2),sp}^{-1},$$

$$T_{1(2),trans}^{-1} \approx (T_{1(2),so}^{dip})^{-1} + (T_{1(2),so}^{hf})^{-1} + (T_{1(2),sp}^{dip})^{-1}$$

Так, вычисленные по приведенным формулам времена релаксации для делокализованных ПЦ в образце Т-4 составили $T_1=1,7T^{-2,2}$ и $T_2=6T^{-2,3}$ (для частоты межцепочечного спинового переноса $6 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ [10]).

Времена спин-спиновой релаксации всех исследованных в двухмиллиметровом и трехантиметровом диапазонах образцов близки и составляют величину порядка 0,2–0,8 мкс (при 77 К).

Корреляции концентрации ПЦ с величиной T_1 для *цис*-ПАЦ отмечено не было. В случае *транс*-ПАЦ наблюдается линейная зависимость T_1 от концентрации ПЦ, которая составляет для образцов Т-1–Т-4 величину 3,7; 9,6; 74 и $72 \cdot 10^{18}$ спин/г (300 К) соответственно. Это может быть связано с ростом числа и длины π -сопряженных участков в *транс*-ПАЦ при увеличении его толщины, сопровождающимся усилением спин-фононного взаимодействия в образце.

Из анализа релаксационных параметров, полученных в двухмиллиметровом и трехантиметровом диапазонах (табл. 1 и 2), следует зависимость времени спин-решеточной релаксации от частоты регистрации ω_0 , $T_1 \sim \omega_0^{1,3}$ для *цис*-ПАЦ и $T_1 \sim \omega_0^{-0,5}$ для *транс*-ПАЦ. Это отличается от аналогичных зависимостей для π -сопряженных систем, приведенных в работах [26, 29], и может объясняться индуцированием межцепочечных спиновых переходов в ПАЦ при высоких частотах регистрации.

Присутствие в образцах кислорода приводит к изменению времен релаксации ПЦ в ПАЦ в 1,5–2,0 раза. Более существенное, в 10 раз, изменение релаксационных параметров происходит при слабом донировании *транс*-ПАЦ. Эти факты могут быть объяснены изменением структурно-конформационных параметров полимера при внедрении в него молекул кислорода или иода или локализации части подвижных ПЦ кислородными ловушками [13].

Описанный метод был использован для изучения возможности стабилизации электродинамических параметров *цис*-ПАЦ при облучении.

Величины T_1 , исходных и облученных образцов *цис*-ПАЦ приведены в табл. 2. Значения T_1 для образцов Ц-1, Ц-2 и Ц-4, измеренные в трехантиметровом и двухмиллиметровом диапазонах ЭПР, различаются в 7–40 раз и примерно совпадают для Ц-3. В трехантиметровом диапазоне регистрации для некоторых образцов ПАЦ наблюдали так называемые эхо-хвосты, характерные для ПЦ с $T_1=10-40$ мкс.

Как видно из табл. 2, при электронном и лазерном ($\lambda=532$ нм) облучении образцов *цис*-ПАЦ происходит уменьшение величины T_1 , что может быть объяснено возникновением в полимере межцепных спицок. При этом для образцов Ц-2 и Ц-4 наблюдается локальный максимум T_1 при дозе облучения 74 Мрад, а для Ц-3 – возрастание T_1 при дозе 100 Мрад. В трехантиметровом диапазоне минимальное значение T_1 для образца Ц-3 зарегистрировано при 75 Мрад. Для остальных образцов ПАЦ в этом

Таблица 2

Времена спин-решеточной релаксации исходных и облученных
образцов *цис*-ПАЦ при 77 К

Образец	Доза, Мрад	T_1 (2 мм) *, мкс	T_1 (3 см), мкс
Ц-1	0 75	46 24	— 1,3
Ц-2	0 50 75 100 Лазер (532 нм) Лазер (1064 нм)	36 12 48 15 2,2 80	2,3 2,6 2,2 2,3 — —
Ц-3	0 50 75 100	170 22 30 77	92 74 33 55
Ц-4	0 50 75 100 Лазер (532 нм) Лазер (1064 нм)	120 12 79 49 45 250	2,6 3,0 3,2 2,5 3,6 4,0

* Получены экстраполяцией.

диапазоне изменения времени спин-решеточной релаксации при облучении незначительны.

При хранении исходного образца Ц-3 в инертной атмосфере в течение 6 мес величина T_1 увеличилась примерно на порядок (рис. 2). Такие же изменения времени спин-решеточной релаксации характерны для Ц-3, облученного дозой 100 Мрад. Однако величина T_1 для этого образца, облученного дозами 50 и 75 Мрад, за это же время практически не изменилась (рис. 2). Это свидетельствует о стабилизации электродинамических характеристик *цис*-ПАЦ при оптимальных дозах облучения.

На циклических вольтамперограммах пленок *цис*-ПАЦ, как и в работе [30], наблюдаются два анодных пика при потенциалах $E_a^1=3,6$ В и $E_a^2=3,8$ В и катодный пик при потенциале $E_k=3,5$ В. Анодные пики обусловлены двустадийным внедрением ионов ClO_4^- в полимерную матрицу: на первой стадии происходит внедрение анионов в межфибрillное пространство, на второй — внутрь фибрill [30]. После хранения исходной пленки ПАЦ в сухой инертной атмосфере в течение нескольких месяцев характер вольтамперограмм существенно меняется. На них отсутствуют четкие анодные пики внедрения и происходит лишь монотонное увеличение тока вплоть до потенциала разряда анионов фона. Потенциал катодного пика смещается в отрицательную область, а токи внедрения и удаления уменьшаются в 2–3 раза. Такое поведение может быть связано со снижением электрохимической активности *цис*-ПАЦ и ростом контактного сопротивления между пленкой и электродом. В облученных оптимальной дозой 75–100 Мрад образцах на циклических вольтамперограммах сохраняются четкие пики внедрения и удаления, и их положение практически не изменяется. Величина токов уменьшается на 10–20% только после полугода хранения.

Таким образом, регистрация ПЦ разной природы в ПАЦ в высоких полях позволяет независимо определять их времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в широком интервале температур, механизмы взаимодействия ПЦ с полимерными цепями при изменении их концентрации и частоты регистрации. Раздельное измерение времен релаксации локализованных и подвижных ПЦ может оказаться весьма полезным для установления механизма переноса заряда в ПАЦ. Регистрация ПЦ

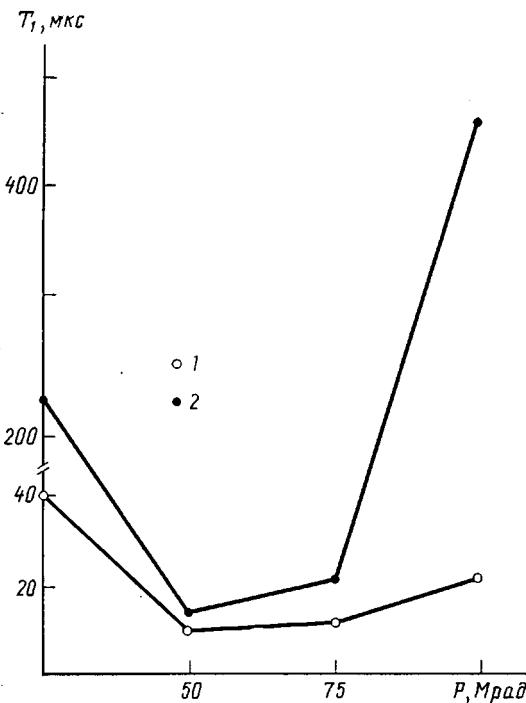


Рис. 2. Зависимости времени спин-решеточной релаксации (120 K) от дозы электронного облучения для свежеприготовленного (1) и хранившегося в течение 6 мес (2) образца Ц-3

с использованием эффектов прохождения дает возможность проведения анализа структурно-конформационных изменений, происходящих в ПАЦ при его модификации (облучении, допировании и т. д.). Описанный метод может быть применен для исследования других ОПП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Conducting Polymers/Ed. by Skotheim T. A. N. Y., 1986.
2. Electronic Properties of Polymers and Related Compounds/Ed. by Kuzmani H., Mehring M., Roth S. Berlin, 1985. 354 p.
3. Feldblum A., Heeger A. J., Chung T. C., MacDiarmid A. G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5114.
4. Kuzmany H., Imhoff E. A., Fitchen D. B., Sarhangi A. // Molec. Cryst. Liquid Cryst. 1981. V. 77. P. 197.
5. Epstein A. J. // Handbook of Conducting Polymers/Ed. by Skotheim T. A. N. Y., 1986. P. 1044.
6. Su W. P., Schrieffler J. R., Heeger A. J. // Phys. Rev. Letters. B. 1980. V. 22. P. 2099.
7. Goldberg I. B., Crowe H. R., Newman P. R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1132.
8. Fite C., Bernier P. // Synth. Met. 1989. V. 28. P. D-387.
9. Holczer K., Boucher J. P., Devreux F., Nechtschein M. // Phys. Rew. B. 1981. V. 23. P. 1051.
10. Shiren N. S., Tomkiewicz Y., Kazyaka T. G., Taranko A. R., Thomann H., Dalton L., Clarke T. C. // Solid State Commun. 1982. V. 44. P. 1157.
11. Bernier P. // Handbook of Conducting Polymers/Ed. by Skotheim T. A. N. Y., 1986. P. 1099.
12. Nechtschein M., Devreux F., Genoud F., Guglielmi M., Holczer K. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 61.
13. Shiren N. S., Tomkiewicz Y., Thomann H., Dalton L., Clarke T. C. // J. Phys. 1983. V. 44. P. C-223.
14. Криничный В. И., Ткаченко Л. И., Козуб Г. И. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 9. С. 1282.
15. Goldenberg L. M., Pelekh A. E., Krinichnyi V. I., Roshchupkina O. S., Zueva A. F., Lyubovskaya R. N., Efimov O. N. // Synth. Met. 1990. V. 36. P. 217.
16. Shirakava H., Ito T., Ikeda S. // Macromol. Chem. 1978. V. 179. P. 1565.
17. Салихов К. М., Семенов А. Г., Плетков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, 1976. 285 с.

18. Галкин А. А., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Кабдин Н. Н., Крымов В. Н., Курочкин В. И., Лебедев Я. С., Оранский Л. Г., Шувалов В. Ф. // Приборы и техника эксперимента. 1977. № 4. С. 284.
19. Анциферова Л. И., Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Криничный В. И., Лебедев Я. С. М., 1987. 22 с. – Деп. в ВИНТИ 30.06.87, № 4999-В-87.
20. Бузай А. А. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 3027.
21. Portis A. M. // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 1071.
22. Альтшуллер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., 1972. 671 с.
23. Cullis P. R. // J. Mag. Res. 1976. V. 21. P. 397.
24. Леше А. Ядерная индукция. М., 1963. 684 с.
25. Муромцев В. И., Сафонов С. Н., Сафонова У. И., Мстиславский В. И., Ахелдиани И. Г., Андреев Н. К. // Теорет. и эксперим. химия. 1969. Т. 5. С. 279.
26. Кургин С. П., Тарасов Б. Г., Фаткуллин Н. Ф., Асеева Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 24. № 1. С. 117.
27. Кургин С. П., Соловьев Б. В., Хайбуллин Р. И., Тарасов Б. Г., Кобрянский В. М. // Высокомолек. соед. В. 1986. Т. 28. № 7. С. 539.
28. Harris E. A., Yngvesson K. S. // J. Phys. C. 1968. V. 1. № 4. P. 990.
29. Mizoguchi K., Kume K., Shirakawa H. // Solid State Commun. 1984. V. 50. P. 213.
30. Nagels P., Krikor H. // Synth. Met. 1989. V. 28. P. 253.

Отделение Института химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
12.09.90

A. Ye. Pelekh, V. I. Krinichnyi, A. Yu. Rrezgunov,
L. I. Tkachenko, G. I. Kozub

ESR STUDY OF RELAXATIONAL PARAMETERS OF PARAMAGNETIC CENTRES IN POLYACETYLENE

Summary

The transition effects in the 2 mm and induced spin echo of the 3 cm ESR ranges have been used to study the relaxational parameters of neutral and modified (with irradiation and doping) polyacetylene. Times of spin-spin and spin-lattice relaxation of *cis*- and *trans*-polyacetylene have been determined for the 90–320 K temperature range. The dependence of these parameters on the sample thickness, degree of π -conjugation and concentration of paramagnetic centres is shown. The square dependence of the rate of spin-lattice relaxation on temperature points out the predominance of the Raman relaxational processes in a polymer. Irradiation results in stabilization of polyacetylene parameters.