

УДК 541.64.543.422

## ЭЛЕКТРОННАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1993 г. С. П. Курзин, Б. Г. Таравов, Р. И. Хайбуллин

Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина  
420008 Казань, ул. Ленина, 18

Поступила в редакцию 10.09.92 г.

Экспериментально определены температурные зависимости скорости электронной спин-решеточной релаксации для *цис*- и *транс*-форм полиацетилена в интервале 2 - 40 К. Для объяснения полученных результатов в *транс*-полиацетилене предложена модель релаксации, обусловленной спиновой диффузией к быстро релаксирующему центру (пара близко расположенных спинов, один из которых является высокоподвижным). Приведены теоретические расчеты величины скорости релаксации для обеих форм полиацетилена, которые как качественно, так и количественно хорошо описывают измеряемые значения скорости релаксации.

Полиацетилен в последнее время интенсивно изучается различными физическими методами, в том числе и методами магнитного резонанса. Это обусловлено в первую очередь широкими перспективами практического применения полиацетилен в производстве органических полупроводников и металлов [1]. Как известно из литературы [2, 3], в полиацетилене существуют высокоподвижные парамагнитные центры (ПЦ) солитоноподобного типа и парамагнитные спины, локализованные на кислородных ловушках и в коротких *транс*-сегментах полимерной цепочки. В работах [4, 5] было показано, что магнитные резонансные свойства полиацетилена существенно зависят от количественного соотношения между центрами обоих типов. В связи с этим особый интерес представляет изучение релаксационных процессов, протекающих в спиновой системе полиацетилене, поскольку скорость рассеяния поглощаемой энергии радиочастотного электромагнитного поля зависит от того, в каком состоянии находятся спины. При заданной температуре количество подвижных (или неподвижных) ПЦ в полиацетилене определяется в основном способом и условиями синтеза образцов, структурной конфигурацией и степенью кислородного загрязнения полимерных цепочек, поэтому спектроскопические исследования желательно проводить на образцах одной серии.

В настоящей работе представлены результаты исследования методом стационарного ЭПР образцов полиацетилене, любезно переданных нам профессором Фелькелем (Лейпциг, Германия) и ранее изученных в работах [6, 7] импульсными методами.

На основании измерения ширины линии ЭПР, величина которой оказалась равной  $\Delta H_{p-p} = 4, 6.2$  и 10 Гс при температуре  $T = 4.2, 77$  и 300 К соответственно, и концентрации ПЦ ( $N_e = 2 \times$

$\times 10^{18}$  сП/см<sup>3</sup>) исходные образцы были нами идентифицированы как *цис*-обогащенная форма полиацетилене, или образец 3, следуя обозначениям работы [6].

Основная цель нашей работы – измерение скорости электронной спин-решеточной релаксации (CPP) в области низких температур от 2 до 40 К. Исследование проводили методом импульсного насыщения линии ЭПР на частоте  $v = 28.5$  ГГц. Полученные нами результаты измерения величины скорости CPP ( $T_1^{-1}$ ) приведены на рис. 1. Здесь же для удобства сравнения представлены и результаты работы [7], в которой импульсными методами в *X*-диапазоне измеряли скорость CPP парамагнитных центров, локализованных на кислородных ловушках. Для исходных образцов получили линейную температурную зависимость величины  $T_1^{-1}$  во всем измеряемом диапазоне. Этот результат для области температур ниже 20 К отличается от зависимости, полученной в работе [7] для *цис*-обогащенных образцов полиацетилене. Предполагаем, что данные изменения обусловлены взаимодействием полиацетилене с атмосферным кислородом, определенное количество которого могло продиффундировать через стенки ампулы с образцами в течение промежутка времени, прошедшего между первыми и нашими измерениями. После получасового температурного отжига образцов при 150°C, получили следующие значения: для ширины линии ЭПР  $\Delta H_{p-p} = 2.4, 4.8$  и 7.6 Гс, при указанных температурах и концентрации ПЦ:  $N_e = 3 \times 10^{18}$  сП/см<sup>3</sup>. Как видим, для прогретых образцов произошло некоторое сужение линии ЭПР и повышение концентрации ПЦ.

Считается установленным [2, 3], что такое сужение линии ЭПР обусловлено структурным переходом большинства полиацетиленовых це-

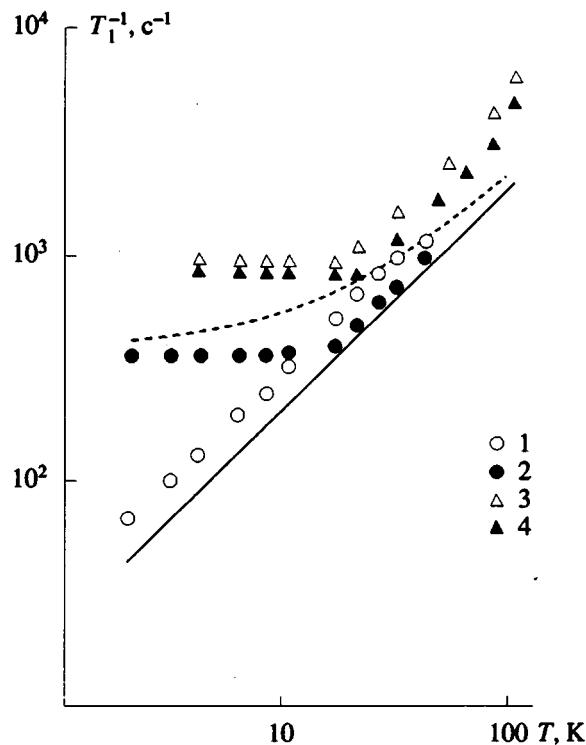


Рис. 1. Скорость спин-решеточной релаксации в полиацетилене: 1 – исходный образец, 2 – прогретый; 3, 4 – цис- и транс-обогащенная формы полиацетилена соответственно (данные работы [7]). Сплошная линия – теоретическая кривая, полученная по формуле (1), штриховая – по формулам (1) и (2).

почек из цис-конфигурации в термодинамически более стабильную транс-конфигурацию, что в свою очередь порождает высокоподвижные солитоны со спином  $S = 1/2$  и увеличивает число и степень делокализации по полимерной цепочке неподвижных ПЦ. Функциональная зависимость скорости CPP при этом претерпевает заметные изменения, а именно: наблюдали полную независимость величины  $T_1^{-1}$  от температуры в интервале 2 - 15 К с последующим линейным ростом с повышением температур. Такая зависимость по характеру совпадает с температурной зависимостью скорости CPP локализованных ПЦ, полученной в работе [7] для транс-обогащенных образцов полиацетилена. Таким образом, как метод импульсного насыщения линии ЭПР, где измеряется скорость CPP всей спиновой системы в целом (одноэкспоненциальный спад), так и импульсные методы измерения скорости релаксации локализованных спинов в работе [7], приводят к качественно и количественно подобным результатам, что указывает на единую природу передачи зеемановской энергии спинов в решетку при низких температурах.

Для объяснения всей совокупности экспериментальных результатов будем исходить из модели спиновой системы, в которой кроме спинов, локализованных на узлах полиацетиленовой цепочки, могут существовать высокоподвижные ПЦ (солитоны), быстро диффундирующие по транс-сегменту конечной длины. При низких температурах большинство спинов находятся в неподвижном состоянии, поэтому в наших экспериментах, как и в работе [7], практически измеряется скорость CPP локализованных ПЦ. В исходных цис-обогащенных образцах полиацетилена трансляционное движение подвижных спинов сильно затруднено большим количеством цис-звеньев полимерной цепочки. В связи с этим для численных оценок скорости CPP рассмотрим механизм модуляции магнитных диполь-дипольных взаимодействий пары (неподвижных) спинов, лежащих на различных цепочках, квазиодномерными колебаниями атомов этих цепочек. Как было показано в работе [8], в данной ситуации наибольший вклад в релаксацию дают некоррелированные продольные колебания атомов одномерных цепочек, у которых вектор поляризации фонов совпадает с осью цепочки. В этом случае величина скорости CPP системы спинов для прямых процессов может быть рассчитана по формуле [8]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{9\pi\beta^4 g^4}{4\hbar R_0^8} \frac{c}{M_0 \Omega \omega_0} \left( \frac{4}{5} \text{cth}\left(\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right) + \frac{8}{5} \text{cth}\left(\frac{2\hbar\omega_0}{kT}\right) \right). \quad (1)$$

Здесь  $R_0 = 4.3 \text{ \AA}$  – расстояние между соседними цепочками в полиацетилене;  $M_0 \approx 2 \times 10^{-23} \text{ г}$  – масса мономерного звена;  $\Omega \approx 10^{14} \text{ Гц}$  – предельная частота продольных одномерных колебаний. Подставляя экспериментальные значения для резонансной частоты  $\omega_0$  и относительной концентрации спинов ( $c \approx 10^{-4}$ ), получаем  $T_1^{-1} \approx 220 (\text{s}^{-1})$  при  $T = 10 \text{ K}$ .

Как видим, теоретически рассчитанная величина скорости CPP в цис-полиацетилене как качественно, так и количественно хорошо описывают экспериментально измеряемые значения  $T_1^{-1}$  (рис. 1). В дальнейшем, проводя дополнительные измерения на частоте  $\omega_0 = 9.5 \text{ ГГц}$ , мы установили, что имеет место обратная зависимость величины  $T_1^{-1}$  от частоты измерения. Это также качественно согласуется с частотной зависимостью, определяемой формулой (1). Таким образом, предлагаемый механизм CPP адекватно описывает релаксационные процессы, происходящие в цис-обогащенных образцах полиацетилена.

При отжиге исходных образцов происходит *cis*-*транс*-изомеризация полиацетилена, образуются достаточно длинные непрерывные *транс*-цепочки и часть локализованных ПЦ переходит в подвижное состояние. Согласно работе [5], количество таких высокоподвижных солитонов в *транс*-ПАЦ при гелиевых температурах составляет ~1 - 2% от общего количества ПЦ. В ходе своего трансляционного движения по одномерной *транс*-полиацетиленовой цепочке солитон может подойти на достаточно близкое расстояние к лежащему на соседней цепочке локализованному спину. Такая пара близко расположенных спинов, один из которых является подвижным, образует быстро релаксирующий центр.

Релаксация основного числа ПЦ (неподвижных) может осуществляться путем переноса энергии (спиновой диффузии) к этим быстро релаксирующим центрам. Такие процессы могут иметь место в исследуемых *транс*-обогащенных образцах полиацетилена при низких температурах, что и объясняет, с нашей точки зрения, постоянство величины скорости CPP в интервале 2 - 15 К. Для численной оценки скорости релаксации спиновой системы, обусловленной спиновой диффузией к быстро релаксирующим центрам, воспользуемся известным выражением для  $T_1^{-1}$  [9]

$$\frac{1}{T_1} = 4\pi D_s \times \lambda n_d, \quad (2)$$

где  $D_s$  – коэффициент спиновой диффузии,  $\lambda$  – диффузионный радиус,  $n_d$  – концентрация подвижных спинов, образующих быстро релаксирующий центр. Для вероятности флип-флоп процесса  $W_{f-f}$ , связанного с диполь-дипольными взаимодействиями спинов, расположенных на среднем расстоянии  $R_{cp} \approx (N_e)^{-1/3} \approx 70 \text{ \AA}$ , имеем [10]

$$W_{f-f} \approx 0.1 \frac{\beta^2 g^2}{\hbar R_{cp}^3} \approx 10^5 (\text{с}^{-1}), \quad (3)$$

что дает следующую оценку коэффициента спиновой диффузии:

$$D_s \approx \frac{1}{2} R_{cp}^2 W_{f-f} \approx 2.5 \times 10^{-8} (\text{см}^2/\text{с}). \quad (4)$$

Диффузионный радиус  $\lambda$ , согласно работе [9], слабо зависит от температуры и частоты измерения и равен эффективному радиусу диполь-дипольного взаимодействия пары спинов, которые составляют быстро релаксирующий центр. Наши предварительные оценки дают для величины  $\lambda$  значения порядка величины межцепочечного расстояния, т.е.  $\lambda \approx 4 - 5 \text{ \AA}$ . В итоге, подставляя значение соответствующих величин в формулу (2), получим для скорости релаксации системы спинов, обусловленную спиновой диффузией:  $T_1^{-1} \approx 3.7 \times 10^2 \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, наши численные оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными для прогретых образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
- Журавлева Т.С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 128.
- Roth S., Bleier H. // Adv. Phys. 1987. V. 36. N. 4. P. 385.
- Mehring M., Seidel H., Muller, Wegner G. // Solid State Commun. 1983. V. 45. N. 12. P. 1075.
- Nechtschein M., Devreux F., Genoud F., Holzer K. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 61.
- Volkel G., Dzuba S.A., Bartl A., Brunner W. // Phys. Stat. Solid. A. 1984. V. 85. N. 1. P. 257.
- Volkel G., Brunner W. // Phys. Stat. Solid. A. 1986. V. 94. N. 2. P. 673.
- Фаткуллин Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 816.
- Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука, 1975.
- Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.

## Electron Spin-Lattice Relaxation in Polyacetylene at Low Temperatures

S. P. Kurzin, B. G. Tarasov, and R. I. Khaibullin

Kazan' State University, Ul. Lenina 18, Kazan', 420008 Russia

**Abstract** – Temperature dependences of electron spin-lattice relaxation times for *cis*- and *trans*-polyacetylene are measured at 2 - 40 K. A model of relaxation in *trans*-polyacetylene is suggested where the relaxation proceeds via spin diffusion to fast relaxing centers (a pair of close spins, one of which is highly mobile). Theoretical calculations of relaxation rates for both configurations of polyacetylene are presented, which give qualitative and quantitative description of measured relaxation times.