

УДК 541.64:543.422.27

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА В ПРОВОДЯЩЕМ ПОЛИАНИЛИНЕ¹

© 1998 г. В. И. Криничный*, И. Б. Назарова*, Л. М. Гольденберг*, Н.-К. Roth**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка**Thuringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e. V. (TITK)
Breitscheidstraße 97, Rudolstadt-Schwasza, D-07407, Deutschland

Поступила в редакцию 16.12.97 г.

Принята в печать 11.02.98 г.

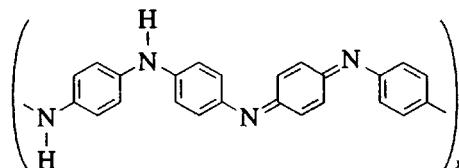
Методом ЭПР трехсантиметрового и двухмиллиметрового диапазонов обнаружено два типа paramagnитных центров в полианилине с низким и средним уровнем допирования. Методом непрерывного насыщения в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР раздельно определены времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации этих центров, а также частота движения подвижных центров вдоль цепи и между цепями в интервале 90–330 К. В слабодопированном полианилине зарядовый транспорт реализуется в рамках теории Кивельсона, в то время как в более допированном полимере перенос заряда осуществляется преимущественно путем его скачка с переменной длиной прыжка. Показано, что допирование полимера ведет к образованию малых поляронов, которые являются преобладающими paramagnитными носителями заряда в металлоподобном полианилине, а также биполяронов. В предельно допированном полианилине концентрация диамагнитных биполяронов может превышать концентрацию поляронов.

ВВЕДЕНИЕ

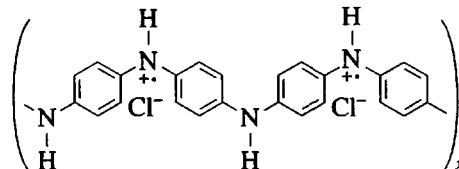
Исследованию структурных и электродинамических свойств проводящих π -сопряженных полимеров в последние годы уделяется большое внимание [1, 2]. До настоящего времени, однако, основные фундаментальные характеристики были получены лишь для *транс*-полиацетилены и поли-*n*-фенилена. Например, незначительное допирование полиацетилены ведет к изменению его структуры и стабилизации на цепи заряженных солитонов. При более глубоком допировании уровни отдельных солитонов сливаются в солитонную зону, которая затем перекрывается валентной зоной и зоной проводимости [3]. Этот процесс переводит полимер в металлическое состояние. Подобное явление происходит при допировании поли-*n*-фенилена и аналогичных полимеров, в которых образуются другие нелинейные возбуждения – поляроны и биполяроны [3]. Энергетические и динамические параметры таких квазичастиц довольно интенсивно исследуются в последние годы.

В полианилине гетероатом азота встроен между фенильными кольцами цепи, и именно эта особенность приводит к существенному отличию свойств полианилина от других проводящих полимеров. В зависимости от степени окисления поли-

анилин может существовать в форме эмералдин-основания (ЭО)



и эмералдин-соли (ЭС) [4]



При протонировании или окислении ЭО проводимость полимера увеличивается более чем на 10 порядков, и он проявляет магнитную восприимчивость Паули, характерную для классических металлов [5, 6]. Этот факт может быть, по-видимому, обусловлен появлением полностью протонированных или окисленных кристаллических проводящих кластеров в аморфной непроводящей фазе полимера. Доминирующим механизмом переноса заряда в полианилине с низкой степенью окисления является прыжковый перенос электрона между поляронами и биполяронами. Как и в случае других сопряженных полимеров, при допировании энергетические уровни поляронов образуют в полианилине поляронную решетку, что обуславливает металлоподобную зонную

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 97-03-33707 и 97-03-32268).

структуре полимера [5, 7, 8]. На основе экспериментальных и теоретических результатов было сделано заключение [9], что носители заряда в полианилине – поляроны, движущиеся вдоль индивидуальных полимерных цепей.

Нелинейные возбуждения в проводящих полимерах характеризуются электронным и ядерным спинами, поэтому магнитно-резонансные методы являются одним из наиболее эффективных инструментов изучения динамики носителей заряда в проводящих полимерах в масштабе нескольких цепей или даже одной макромолекулы [10–12]. Одним из уникальных преимуществ методов является возможность определения скорости и анизотропии спиновой подвижности даже в неориентированных порошкообразных образцах. Так, методами ЯПР и ЯМР было показано, что преобладающий зарядовый транспортный механизм в ЭС – прыжки спина между его цепями [13, 14]. Обычно такие исследования проводятся при частотах регистрации ЭПР не более 10 ГГц. Однако недостаточное спектральное разрешение в этих диапазонах не позволяет реализовать весь потенциал метода для получения наиболее полной картины процессов, происходящих в органических проводящих полимерах.

Нами было показано, что в двухмиллиметровом диапазоне регистрации ЭПР существенно увеличивается эффективность метода при изучении природы и динамики носителей заряда в различных органических полимерных полупроводниках [12, 15, 16].

В настоящем сообщении мы представляем результаты первого исследования динамики носителей заряда в недопированном и окисленных образцах полианилина в рамках полярон/биполярона формализма в основном методом ЭПР двухмиллиметрового диапазона. В частности, установлено, что в ЭО стабилизируются парамагнитные центры (ПМЦ) с различными магнитными и динамическими параметрами. Заряд в этом полимере переносится поляронами, а основным механизмом зарядового транспорта является межцепочечное изоэнергетическое туннелирование электрона в рамках теории Кивельсона. В ЭС передача заряда осуществляется в основном биполяронами в соответствии с моделью Мотта скачков с переменной длиной прыжка. Продемонстрирована тенденция увеличения размерности образца полианилина при его окислении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проводящие образцы полианилина в виде порошков были получены полимеризацией в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ по описанной ранее методике [17]. Для получения полимера с определенной степенью дипиривания u (число молекул дипанта на один мономер), равные части (2 г) недопиро-

ванного полимера выдерживали в растворе серной кислоты с известным pH 0–14. Степень окисления определяли методом элементного анализа из отношения $[S] : [N]$. Проводимость образцов в виде прессованных таблеток измеряли на постоянном токе при комнатной температуре двухконтактным методом. Магнитную восприимчивость Паули определяли методом SQUID.

ЭПР-измерения проводили с помощью ЭПР спектрометров трехсантиметрового (ПС100Х) и двухмиллиметрового (ЭПР-05 [18]) диапазонов со 100 кГц модуляцией магнитного поля. Общую спиновую концентрацию в образцах оценивали путем двойного интегрирования трехсантиметровых спектров ЭПР с использованием в качестве стандарта монокристалла $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Калибровку g -факторов ПМЦ и масштаба развертки магнитного поля осуществляли в двухмиллиметровом диапазоне регистрации ЭПР с использованием порошка MgO с примесью ионов Mn^{2+} с $g_{eff} = 2.00102$ и $a = 8.74$ мТл. В двухмиллиметровом диапазоне регистрировали мнимую χ' и реальную χ'' части парамагнитной восприимчивости в интервале 90–330 К. Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой T_2 релаксации ПМЦ образцов полианилина определяли раздельно с использованием метода непрерывного насыщения спиновых пакетов в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР по описанному ранее методу [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости проводимости, измеренной при постоянном токе σ_{dc} и магнитной восприимчивости Паули χ^P от уровня дипиривания полианилина u . Монотонная зависимость величины σ_{dc} от u аналогична уже описанной [20]. Из анализа этих зависимостей следует, что при $u \geq 0.2$ в образце появляются металлоподобные кластеры с делокализованными 3D-электронами [5, 9], что подтверждается данными, полученными нами ранее методами электронной микроскопии и дифракционной рентгеноскопии [21].

На рис. 2 представлены экспериментальные ЭПР-спектры δ и e недопированного образца полианилина. Здесь же для сравнения штриховыми линиями показаны суперпозиции рассчитанных спектров a , b и g . Анализ этих спектров показал, что в недопированном полианилине образуются по крайней мере два типа ПМЦ – R_1 (приведены его модельные спектры a и b), локализованный на полимерной цепи и характеризующийся анизотропными магнитными параметрами $g_x = 2.00535$, $g_y = 2.00415$, $g_z = 2.00238$, $A_x = A_y = 0.33$ мТл, $A_z = 2.3$ мТл, а также подвижные ПМЦ R_2 (спектры g и g) с магнитными параметрами $g_\perp = 2.00351$, $g_\parallel = 2.00212$.

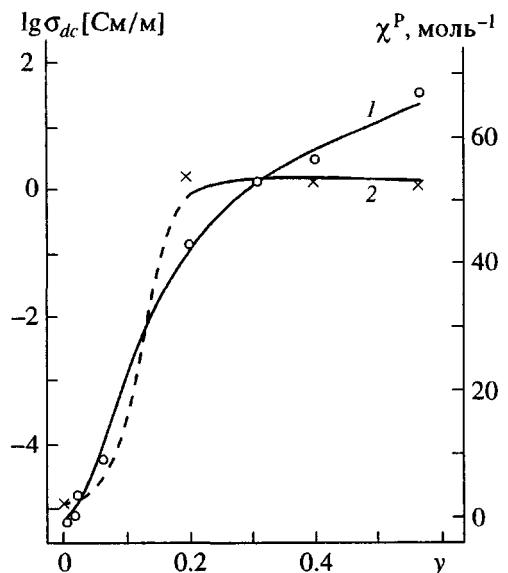


Рис. 1. Зависимости электропроводности, измеренной на постоянном токе σ_{dc} (1), и восприимчивости Паули χ^P (2) образцов полианилина от уровня их дипиорования. Температура регистрации 300 К.

Относительная концентрация n_1 радикала R_1 отличается для образцов с разным уровнем дипиорования и изменяется с температурой, как это показано на рис. 3. Суммарная концентрация n обоих типов ПМЦ в полианилине (в 10^{19} спин/г) в зависимости от величины u приведена ниже.

y	0	0.01	0.02	0.06	0.22	0.31	0.42	0.53
n	1.0	1.2	3.2	4.7	22	54	92	196

Из этих данных и рис. 1 следует, что изменение концентрации ПМЦ на ~ 2 порядка сопровождается изменением электропроводности образца на 7 порядков. Это может быть связано с коллапсом парамагнитных поляронов в диамагнитные биполяроны при $u \geq 0.2$. Парамагнитные центры R_1 с асимметричным спектром ЭПР могут быть отнесены к макрорадикалам ($-Ph-N-Ph-$) _{n} , локализованным на коротких сегментах полимерной цепи. Магнитные параметры радикала R_1 незначительно отличаются от параметров радикала $Ph-N-Ph$ [22, 23], вероятно, из-за меньшей плотности неспаренного электрона на ядре азота ($\rho_N^\pi = 0.39$) и более плоской конформации последнего. Расчеты показали [24], что вклад групп CH этого радикала в величину Δg_x относительно мал и составляет $\sim 1.7 \times 10^{-5}$. Минимальные энергии возбужденных состояний радикала могут быть рассчитаны по формуле [24]

$$\Delta E_{ij} = 2\lambda_N \rho_N^\pi / \Delta g, \quad (1)$$

где λ_N – константа спин-орбитального взаимодействия неспаренного электрона с ядром азота и $\Delta g = g_{x,y} - g_z$. Для радикала R_1 эти величины составляют $\Delta E_{nn^*} = 3.8$ и $\Delta E_{\sigma\pi^*} = 6.5$ эВ.

Ранее было показано [25], что магнитные параметры g_x и A_z нитроксильных радикалов, введенных в полимеры, наиболее чувствительны к изменению свойств радикального микроокружения, например, полярности и динамике. Как следует из рис. 4, величина g_x радикала R_1 существенно зависит от уровня дипиорования и температуры. Поэтому сдвиг x -компоненты спектра ЭПР этого радикала в более высокие поля при увеличении уровня дипиорования и (или) температуры может быть объяснен не только ростом полярности радикального микроокружения, но и интенсификацией движения самого радикала в плоскости yz его молекулярной системы координат.

Средние значения g -факторов радикалов R_1 и R_2 приблизительно равны, $\langle g \rangle_1 = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z) \approx \langle g \rangle_2 = \frac{1}{3}(g_{||} + 2g_{\perp})$. Это означает, что менее анизотропный спектр радикала R_2 может бытьнесен к полярону, диффундирующему вдоль полимерной цепи с минимальной скоростью [26]

$$v_{1D}^0 \geq \frac{(g_x - g_e)\mu_B B_0}{2\pi\hbar}, \quad (2)$$

где μ_B – магнетон Бора, B_0 – напряженность внешнего магнитного поля и \hbar – постоянная Планка. Используя определенную выше величину g_x для ЭО, находим для этого полимера $v_{1D}^0 \geq 5.7 \times 10^7$ см⁻¹.

Как видно из рис. 5, ширина перпендикулярной компоненты трехсантиметрового и двухмиллиметрового спектров ЭПР радикала R_2 меняется с изменением u . Это свидетельствует об образовании в образце областей с высокой спиновой плотностью и быстрым обменом между спиновыми пакетами.

В процессе дипиорования происходит не только сужение линии ЭПР радикала R_2 , но также и уменьшение его g -фактора. Этот эффект может быть вызван уменьшением спиновой плотности на ядре атома азота (уравнение (1)) и изменением конформации полимерных цепей. При дипиоровании полианилина угол $-Ph-N-Ph-$ может изменяться на 22° [27]. Расчет, однако, показывает [12], что такое изменение угла должно приводить к уменьшению величины g_{\perp} лишь на несколько процентов. Указанное выше изменение спектральных параметров, по-видимому, вызвано уменьшением при дипиоровании диэдриального угла θ между плоскостями соседних фенильных колец фрагмента $Ph-N-Ph$. Интеграл переноса I_{C-H}

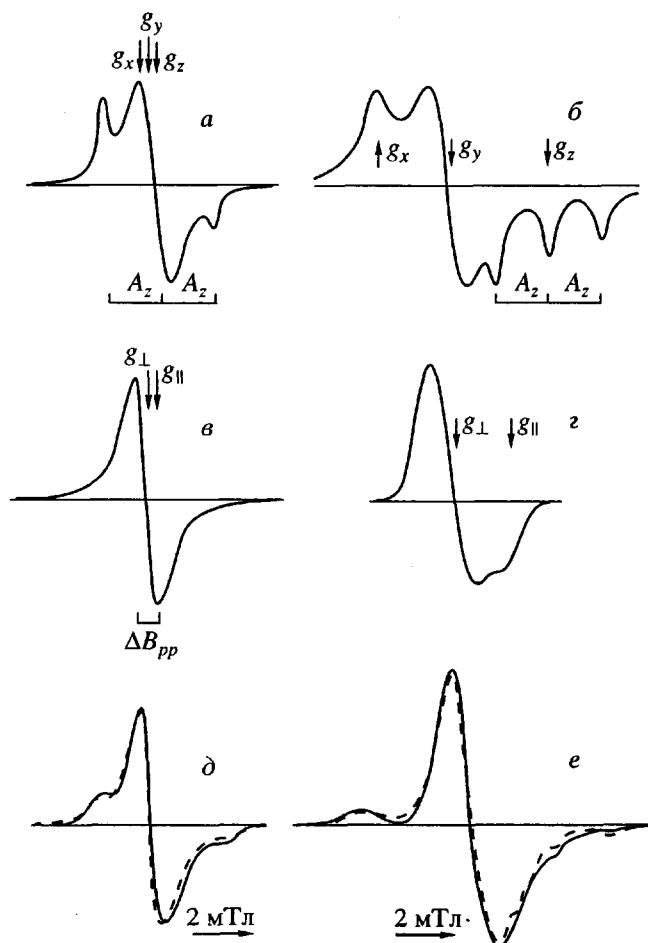


Рис. 2. Модельные спектры ЭПР радикалов R_1 (а, б) и R_2 (в, г) для трехсантиметрового (а, в) и двухмиллиметрового (б, г) диапазонов, рассчитанные при $g_x = 2.00535$, $g_y = 2.00415$, $g_z = 2.00238$, $A_x = A_y = 0.33$ мГл, $A_z = 2.3$ мГл, а также $g_{\perp} = 2.00351$, $g_{\parallel} = 2.00212$; д, е – спектры ЭПР этих же радикалов, зарегистрированные в трехсантиметровом (д) и двухмиллиметровом (е) диапазонах ЭПР при 300 К (сплошные линии) и суперпозиции рассчитанных спектров радикалов R_1 и R_2 со вкладами в результирующий спектр в соотношении 1 : 4 (штриховые линии), g_i , A_z и ΔB_{pp} – измеряемые магнитные параметры.

между p_z -орбиталами азота и углерода в *пара*-положении бензольных колец полианилина имеет типичную для ароматических углеводородов зависимость от диэдрального угла вида $I_{C-N} \sim \cos \theta$ [28]. Принимая $\theta = 56^\circ$ для ЭО, можно рассчитать эффективный диэдральный угол и спиновую плотность на атоме азота в ЭС с $y = 0.2$, равные соответственно $\theta = 33^\circ$ и $\rho_N^{\pi}(0) = 0.42$. Такое уменьшение угла θ приводит к росту спиновой плотности на бензольных кольцах вследствие увеличения интеграла переноса I_{C-N} . Таким образом, указанные выше изменения магнитных параметров могут свидетельствовать о большей делокализации спина вдоль полимерной цепи, а также

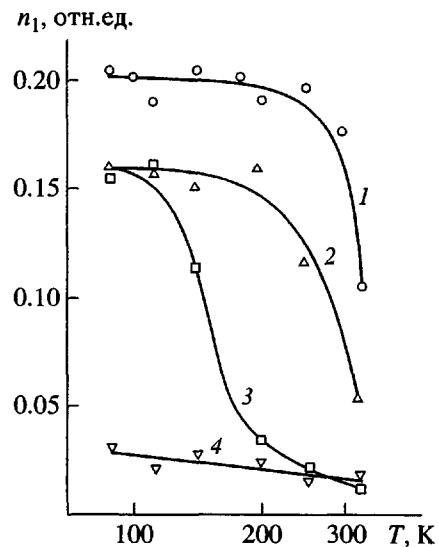


Рис. 3. Температурные зависимости относительной концентрации радикала R_1 , локализованного на цепи полианилина с уровнем донирования $y = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3) и 0.2 (4).

о повышении планарности конформации цепи в результате донирования.

В ЭПР-спектрах ЭС с $y \geq 0.3$ зарегистрирована малоинтенсивная сверхтонкая структура, возникающая вследствие взаимодействия неспаренного электрона с протонами бензольных колец и с ядром атома азота. Константа этого взаимодействия изменяется в пределах $a_H = 5.0 - 9.6$ мкГл для различных образцов и заметно не коррелирует с y . Спиновая плотность на протонах ρ_H^{π} в этих полимерах, определенная из известного соотношения Мак-Коннела $a_H = Q_H \rho_H^{\pi}$ при $Q_H = 2.25$ мГл для аниона бензола [29], равна $(2.2 - 4.3) \times 10^{-3}$. Данная величина отличается от $\rho_H^{\pi} = 1.5 \times 10^{-2}$, полученной для раствора ЭО в диоксане [30], где было установлено взаимодействие неспаренного электрона с двумя боковыми бензольными кольцами полианилина. В связи с этим наши данные подтверждают сделанное выше предположение о большей делокализации спина вдоль цепи и большей планарности цепей в изученных образцах ЭС.

В синфазной и квадратурной составляющих двухмиллиметрового сигнала дисперсии нейтрального и слабо донированного полианилина зарегистрированы куполообразные компоненты с гауссовым распределением спиновых пакетов (рис. 6, спектры в и г). Такие компоненты обычно появляются при быстром прохождении ПМЦ при выполнении условия их насыщения $\gamma_e B_1 \sqrt{T_1 T_2} > 1$ и адиабатичности прохождения резонанса $dB/dt =$

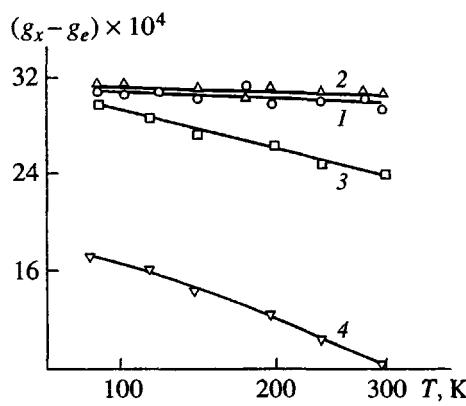


Рис. 4. Температурные зависимости сдвига g_x -фактора радикала R_1 , локализованного на цепи полианилина с $y = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3) и 0.2 (4) от g -фактора свободного электрона; $g_e = 2.00232$.

$= B_m \omega_m < \gamma_e B_1^2$, где γ_e — гидромагнитное отношение для электрона, dB/dt — скорость прохождения резонанса, B_m и ω_m — амплитуда и угловая частота модуляции соответственно, B_1 — магнитная составляющая поляризующего СВЧ-поля. Из анализа формы и относительных амплитуд компонент сигнала дисперсии можно раздельно определить времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ПМЦ по методу, описанному ранее [19].

Температурные зависимости этих параметров, рассчитанные для некоторых образцов полианилина, приведены на рис. 7. Видно, что увеличение уровня допирования полимера ведет к уменьшению эффективного времени релаксации ПМЦ, что может быть связано с усилением спинового обмена с решеткой и другими спинами, стабилизованными на соседних полимерных цепях высокопроводящих кластеров. В этой связи необходимо отметить, что электронные релаксационные процессы в конденсированных средах при высоких температурах в основном определяются рамановским взаимодействием электрона с оптическими фононами решетки. Вероятность (т.е. скорость таких процессов зависит от концентрации n ПМЦ, локализованных, например, в ионных кристаллах ($W_R \sim T_1^{-1} \sim n^2 T^7$) и в π -сопряженных полимерах ($W_R \sim T_1^{-1} \sim nT^2$) [31]. Полученные данные позволяют сделать заключение, что для ПМЦ в полианилине с $y \leq 0.02$ характерна зависимость вида $T_1^{-1} \sim nT^{-k}$, где $k = 3-4$, в то время как для ПМЦ в полимере с $y = 0.2$ эта зависимость более пологая и характеризуется противоположным температурным ходом, т.е. $T_1^{-1} \sim nT^{0.3}$ (рис. 7). Приведенный факт свидетельствует о появлении при допировании полимера дополнительного ка-

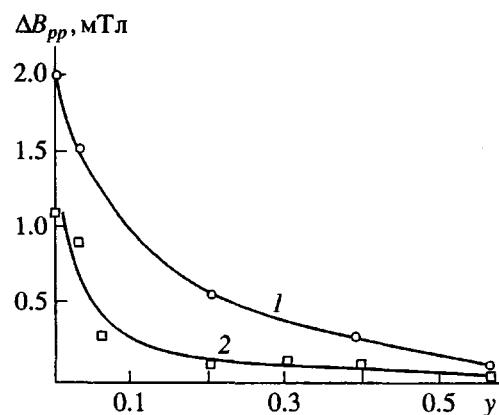


Рис. 5. Зависимости ширины линии ΔB_{pp} спектров ЭПР радикала R_1 , зарегистрированных в двухмиллиметровом (1) и трехсантиметровом (2) диапазонах при комнатной температуре, от уровня допирования полианилина y .

нала переноса энергии со спинового ансамбля на решетку аналогично тому, как это происходит в классических металлах.

Времена релаксации электронного и протонного спинов в полианилине имеют зависимость

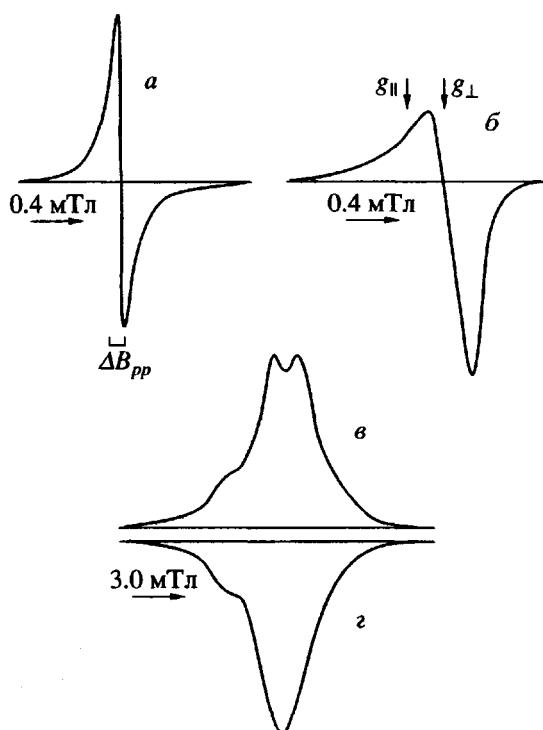


Рис. 6. Спектры поглощения образца ЭС с $y = 0.50$, зарегистрированные в трехсантиметровом (a) и двухмиллиметровом (b) диапазонах ЭПР, а также синфазная (в) и квадратурная (г) компоненты сигнала дисперсии полианилина с $y = 0.02$, зарегистрированные в двухмиллиметровом диапазоне ЭПР при комнатной температуре. Показаны измеряемые магнитные параметры.

$T_{1,2} \sim n^{-1} v_e^{1/2}$ от частоты регистрации v_e [13, 14]. В связи с этим полученные экспериментальные данные могут быть интерпретированы в предположении модуляции электронной релаксации 1D диффузией радикала R_2 вдоль полимерной цепи и его 3D скачками между цепями соответственно со скоростями v_{1D} и v_{3D} . В таком случае функция спектральной плотности для спиновой подвижности в 1D системе будет иметь вид [32]

$$J(v) = n\phi(v)\Sigma_{ij}, \quad (3)$$

где $n = (n_1 + n_2)/\sqrt{2}$ – эффективная концентрация локализованных (n_1) и делокализованных (n_2) ПМЦ на мономерную единицу полианилина, Σ_{ij} – решеточная сумма для порошкообразного образца.

$$J_{1D}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{4\pi v'_{1D} v_{3D}}} \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + (\omega/v_{3D})^2}}{1 + (\omega/v_{3D})^2}} =$$

$$= \begin{cases} (2v'_{1D}\omega)^{-1/2} & \text{при } v'_{1D} \gg \omega \gg v_{3D} \\ (4\pi v'_{1D} v_{3D})^{-1/2} & \text{при } \omega \ll v_{3D} \end{cases}$$

($v'_{1D} = 4v_{1D}/N^2$, N – длина делокализации спина в мономерных единицах, $\omega = 2\pi v_e$ – частота регистрации).

Электронная релаксация определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием локализованных и делокализованных спинов, поэтому можно записать следующие уравнения для скоростей электронной релаксации [33]:

$$T_1^{-1} = \langle \omega^2 \rangle [2J(\omega) + 8J(2\omega)] \quad (4a)$$

$$T_2^{-1} = \langle \omega^2 \rangle [3J(0) + 5J(\omega) + 2J(2\omega)] \quad (4b)$$

Здесь $\langle \omega^2 \rangle = 0.1(\mu_0/4\pi)^2 \gamma_e^4 \hbar^2 S(S+1)n\Sigma_{ij}$ – усредненная константа спинового дипольного взаимодействия для порошка.

На рис. 8 представлены температурные зависимости параметров динамики v_{1D} и v_{3D} радикалов R_1 в некоторых образцах полианилина, рассчитанных из данных рис. 7 по уравнениям (5) и (6) и $N \approx 5$ [34]. Представляется вполне очевидным и логичным, что анизотропия спиновой динамики максимальна в исходном образце ЭО и она уменьшается с ростом y . При относительно высоком уровне допирования ($y \geq 0.2$) времена электронной релаксации становятся сравнимыми. Кроме этого, при таких значениях y эти параметры слабо зависят от температуры вследствие сильного спин-спинового обмена в металлоподобных кластерах и роста эффективной размерности системы. В данном случае чувствительность метода

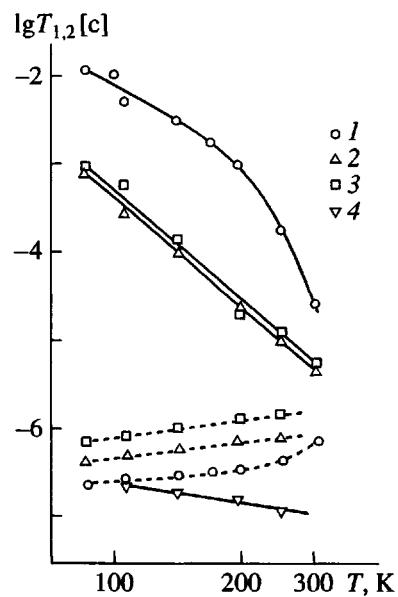


Рис. 7. Температурные зависимости эффективных времен спин-решеточной T_1 (сплошные линии) и спин-спиновой T_2 (штриховые) релаксации образцов полианилина с $y = 0$ (1), 0.01 (2), 0.02 (3) и 0.2 (4).

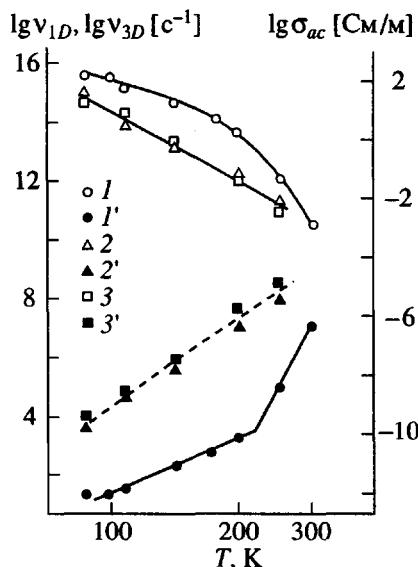


Рис. 8. Температурные зависимости скорости диффузии поляронов вдоль цепи v_{1D} (1–3) и скачков между цепями v_{3D} ($1'-3'$) полимеров с $y = 0$ (1, $1'$), 0.01 (2, $2'$) и 0.02 (3, $3'$). Сплошными линиями показана функция $\sigma_{1D}(T) \equiv \sigma_{ac}(T)$, рассчитанная из уравнения (9б) с $m = 12.9$, $\sigma_{ac}^0 = 2.8 \times 10^{-12} \text{ См м}^{-1} \text{ с К}$ (1) и с $m = 12.6$, $\sigma_{ac}^0 = 8.8 \times 10^{-14} \text{ См м}^{-1} \text{ с К}$ (2, 3), а также с $k_1 = 1 \times 10^{24} \text{ с К}^{m+1}$. Штриховыми линиями показана функция $\sigma_{3D}(T) \equiv \sigma_{ac}(T)$, рассчитанная из уравнения (8б) при $\sigma_{ac}^0 = 3.2 \times 10^{-18} \text{ См м}^{-1} \text{ с}^{0.8} \text{ К}^{-1}$, $E_a = 0.06 \text{ эВ}$ ($T \leq 240 \text{ К}$) и при $\sigma_{ac}^0 = 9.1 \text{ См м}^{-1} \text{ с}^{0.8} \text{ К}^{-1}$, $E_a = 0.9 \text{ эВ}$ ($T \geq 240 \text{ К}$) ($1'$), а также при $\sigma_{ac}^0 = 1.4 \times 10^{-11} \text{ См м}^{-1} \text{ с}^{0.8} \text{ К}^{-1}$, $E_a = 0.13 \text{ эВ}$ ($2', 3'$).

непрерывного насыщения к релаксации и динамике ПМЦ падает, однако, скорость спиновой диффузии может быть оценена из уравнений (4) при условии $T_1 \approx T_2$. Так, для ЭС с $y = 0.2$ такая оценка дает $v_{iso} \approx 2.0 \times 10^{11} \text{ см}^{-1}$.

Методом ЭПР при частотах регистрации 5–450 МГц было обнаружено [13, 14], что анизотропия спиновой динамики в ЭС, допированном молекулами соляной кислоты, сохраняется достаточно высокой даже при комнатной температуре вплоть до $y = 0.6$. Наши данные, однако, свидетельствуют о том, что анизотропия движения носителей заряда высокая лишь в нейтральном образце и в полимерах, допированных серной кислотой до $y < 0.2$. Такое расхождение происходит, видимо, потому, что эффективная размерность полианилина, модифицированного серной кислотой до $y \geq 0.2$, превышает указанный параметр образца с HCl-допантом. Повышение размерности системы сопровождается снижением числа ловушек электронов и, таким образом, уменьшением вероятности рассеяния электронов на фонах решетки. Это также приводит к практическому изотропному спиновому движению и к относительно слабой температурной зависимости скоростей электронной релаксации и диффузии ПМЦ при допировании полианилина, как в аморфных неорганических полупроводниках [35, 36].

Для определения составляющих проводимости образца за счет подвижности спиновых носителей заряда можно воспользоваться известным выражением

$$\sigma_{1,3D}(T) = \frac{Ne^2 D_{1,3D} c_{1,3D}^2}{k_B T}, \quad (5)$$

где $c_{1D} = 0.95 \text{ нм}$ и $c_{3D} = 0.7 \text{ нм}$ – постоянные решетки ЭС [27] и k_B – постоянная Больцмана. Проводимость вдоль цепи σ_{1D} составила 10 См/м при комнатной температуре, и $0 \leq y \leq 0.02$. При этих же условиях компонента σ_{3D} увеличивается от 1.0×10^{-3} до $0.5 \text{ См}/\text{м}$. Это является дополнительным свидетельством снижения анизотропии спинового движения и согласуется со сделанными ранее выводами [37].

Как было отмечено выше, метод ЭПР позволяет исследовать спиновую динамику и проводимость в масштабе нескольких полимерных цепей. Макроскопическая σ_{dc} и микроскопическая σ_{ac} проводимости могут в принципе коррелировать, однако при наличии в допированном полимере достаточного количества диамагнитных биполяронов они должны заметно различаться. Поэтому приведенные величины, полученные различными методами, могут сопоставляться только качественно. Если коэффициенты диффузии спиновых и бесспиновых носителей заряда близки,

то вклад биполяронов в общую проводимость должен быть таким же или даже превышать проводимость за счет спиновых носителей в полианилине с $y > 0.2$.

Для интерпретации полученных данных о спиновой динамике могут быть использованы различные модели переноса заряда в низкоразмерных системах. Ранее мы показали [21], что динамические процессы в ЭС с $y \geq 0.2$ могут быть интерпретированы в рамках модели межцепочечных скачков носителей заряда с переменной длиной прыжка [36]. Согласно этой модели, должна выполняться приблизительно квадратичная зависимость величины σ_{dc} от температуры и линейность функции $\sigma_{ac}(T)$. Более крутые температурные зависимости электропроводимости ЭС с меньшим уровнем допирования могут быть интерпретированы в рамках модели активационного переноса заряда между полимерными цепями [36], согласно которой компоненты общей проводимости равны

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc}^0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6a)$$

$$\sigma_{ac}(T) = \sigma_{ac}^0 v_e^{0.8} T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (6b)$$

где E_a – энергия активации переноса электрона между полимерными цепями.

Действительно, экспериментально полученные зависимости $v_{3D}(T)$ достаточно хорошо аппроксимируются функцией (6b) при $\sigma_{ac}^0 = 3.2 \times 10^{-18} \text{ См} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{0.8} \text{ К}^{-1}$, $E_a = 0.06 \text{ эВ}$ при $T \leq 240 \text{ К}$ и при $\sigma_{ac}^0 = 9.1 \text{ См} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{0.8} \text{ К}^{-1}$, $E_a = 0.9 \text{ эВ}$ при $T \geq 240 \text{ К}$ для исходного образца и при $\sigma_{ac}^0 = 1.4 \times 10^{-11} \text{ См} \text{ м}^{-1} \text{ с}^{0.8} \text{ К}^{-1}$, $E_a = 0.13 \text{ эВ}$ для образцов с $y = 0.01$ и 0.02 . Сопоставление зависимостей $v_{3D}(T)$ и $\sigma_{ac}(T)$ показывает, что последняя функция достаточно хорошо аппроксимирует полученную экспериментально. При активационном переносе заряда между полимерными цепями величина σ_{dc} должна линейно зависеть от температуры. Однако приведенная зависимость для указанных образцов ЭС существенно нелинейна, поэтому можно предложить другой механизм переноса заряда в этом полимере.

Выше была отмечена сильная зависимость времени спин-решеточной релаксации полианилина от температуры. Это значит, что, в соответствии с законом сохранения энергии, скачки электрона должны сопровождаться поглощением или эмиссией минимального числа фононов решетки данного полимера. Сильное взаимодействие спина с решеткой приводит к тому, что

многофононные процессы становятся преобладающими в нейтральном и слабо дипированном полианилине, и электронно-динамические процессы в полимере можно рассматривать в рамках формализма Кивельсона [38] изоэнергетического переноса электрона между его цепями. Согласно такому представлению, компоненты электропроводности будут иметь следующий вид:

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_{dc}^0 T^m \quad (7a)$$

$$\sigma_{ac}(T) = \sigma_{ac}^0 T^{-1} v_e \left[\ln \frac{k_1 v_e}{T^{m+1}} \right]^4, \quad (7b)$$

где k_1 – константа и $m \approx 10$. Используя метод, описанный в работе [39], можно оценить отношение σ_{ac}/σ_{dc} в пределе $\omega/2\pi = v_e \rightarrow \infty$. Для полианилина оно оказалось равным ~ 130 .

На рис. 8 представлены температурные зависимости величины σ_{ac} , рассчитанной из уравнения (7б) с $m = 12.9$, $\sigma_{ac}^0 = 2.8 \times 10^{-12} \text{ См } m^{-1}$ с К для ЭО и с $m = 12.6$, $\sigma_{ac}^0 = 8.8 \times 10^{-14} \text{ См } m^{-1}$ с К для образцов с уровнем дипирования $0.02 \geq y > 0$, а также с $k_1 = 1 \times 10^{24} \text{ с } K^{m+1}$. Из рисунка видно, что экспериментально полученные зависимости $v_{1D}(T)$ аппроксимируются теоретическими функциями $\sigma_{ac}(T) \equiv \sigma_{1D}(T)$. Учитывая также зависимость $\sigma_{dc}(T) \sim T^m$ для полианилина с $0.02 \geq y > 0$, можно сделать заключение о реализации указанного механизма переноса заряда в этих образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дипирование ЭО приводит к росту числа и размера высокопроводящих кластеров с носителями заряда разной подвижности, что является причиной рамановских релаксационных процессов, а также увеличения проводимости и магнитной восприимчивости Паули образцов с $y \geq 0.02$. При такой модификации размерность системы возрастает, что приводит к изменению механизма зарядового транспорта с изоэнергетического межцепочечного туннелирования заряда до его скачков между цепями с переменной длиной прыжка.

Концентрация диамагнитных носителей заряда в полианилине с $0.5 > y \geq 0.2$ приблизительно равна числу спинов или даже несколько превышает его. Это означает, что заряд в указанных образцах переносится поляронами малой протяженности, а в предельно дипированном ЭС – диамагнитными поляронами. Полученные данные в основном согласуются с предложенной ранее концепцией стабилизации в полианилине металлоподобных кластеров сильно взаимодействующих полимерных цепей с делокализованными 3D-

электронами проводимости [5, 6], однако полностью не подтверждают ее.

Приведенные данные демонстрируют преимущества метода ЭПР двухмиллиметрового диапазона при определении состава ПМЦ, изучении спиновой динамики и механизма переноса заряда в образцах полианилина с $0 \leq y < 0.2$ в широком температурном интервале. Метод может быть использован также для изучения спиновых и электронно-транспортных свойств других органических полимерных полупроводников.

Авторы выражают искреннюю благодарность Dr. F. Lux (Бристоль, Англия) за любезное предоставление образца полианилина ЭО, Prof. Dr. K. Lueders (Лейпциг, Германия), Prof. Dr. G. Hinrichsen за обсуждение результатов, а также А.С. Астаховой за проведение элементного анализа образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Electronic Properties of Polymers / Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1992.
2. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM'96). Snowbird, USA, 1996.
3. Brédas J.-L. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Scotheim T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 2. P. 859.
4. Syed A.A., Dinesan M.K. // Talanta. 1991. V. 38. № 8. P. 815.
5. Ginder G.M., Richter A.F., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Solid State Commun. 1987. V. 63. P. 97.
6. Epstein A.J., MacDiarmid A.G. // J. Molec. Electr. 1988. V. 4. № 3. P. 161.
7. Stafström S., Brédas J.-L., Epstein A.J., Woo H.S., Tanner D.B., Huoang W.S., MacDiarmid A.G. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1464.
8. Pouget J.P., Jozefowicz M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A. G. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 3. P. 779.
9. Epstein A.J., MacDiarmid A.G., Pouget J.P. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. № 5. P. 664.
10. Clarke T.C., Scott J.C. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Scotheim T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 2. P. 1127.
11. Mizoguchi K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 37. P. 53.
12. Krinichnyi V.I. 2-mm Wave Band EPR Spectroscopy of Condensed Systems. Boca Raton: CRC Press, 1995.
13. Mizoguchi K., Nechtschein M., Travers J.-P., Menardo C. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 1. P. 66.
14. Mizoguchi K., Nechtschein M., Travers J.-P. // Synth. Met. 1991. V. 41. № 1. P. 113.
15. Криничный В.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 1. С. 84.
16. Криничный В.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 6. С. 564.

17. Lux F. // Ph. D. Thesis. Berlin: Technical Univ of Berlin, 1993.
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. Пелех А.Е., Криничный В.И., Брезгулов А.Ю., Ткаченко Л.И., Козуб Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1731.
20. MacDiarmid A.G., Chiang J.-C., Richter A.F., Epstein A.J. // Synth. Met. 1987. V. 18. № 2. P. 285.
21. Lux F., Hinrichsen G., Krinichnyi V.I., Nazarova I.B., Chemerisov S.D., Pohl M.M. // Synth. Met. 1993. V. 53. № 1. P. 347.
22. Neugebauer F.A., Fischer P.H.H. // Chem. Ber. 1965. V. 98. P. 844.
23. Neugebauer F.A., Bamberger S. // Angew. Chem. 1971. B. 83. S. 47.
24. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
25. Криничный В.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 52. № 6. С. 887.
26. Pool C.P. Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques. New York: Wiley, 1983.
27. Jozefowicz M.E., Laversanne R., Javadi H.H.S., Epstein A.J., Pouget J.P., Tang X., MacDiarmid A.G. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 17. P. 12 958.
28. Masters J.G., Ginder J.M., MacDiarmid A.G., Epstein A.J. // Chem. Phys. 1992. V. 96. № 6. P. 4768.
29. Gleiter R., Schöfer W., Eckert-Marsic M. // Chem. Ber. 1981. V. 114. P. 2309.
30. Long S.M., Cromack K.R., Epstein A.J., Sun Y., MacDiarmid A.G. // Synth. Met. 1994. V. 62. № 3. P. 287.
31. Курзин С.П., Тарапов Б.Г., Фаткулин Н.Ф., Асеева Р. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 117.
32. Butler M.A., Walker L.R., Soos Z.G. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 3592.
33. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1993.
34. Devreux F., Genoud F., Nechtschein M., Villeret B. Electronic Properties of Conjugated Polymers / Ed. by Kuzmany K., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer-Verlag, 1987. V.76. P. 270.
35. Блейкмор Дж. Физика твердого тела. М.: Мир, 1988.
36. Момм Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
37. Roth H.-K., Krinichnyi V.I. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V. 72. P. 143.
38. Kivelson S. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 6. P. 3798.
39. Epstein A.J. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Scethiem T.A. New York: Marcel Dekker, 1986. V. 2. P. 1041.

Thermal Stability of Poly(vinyl chloride) and its Mixtures with Poly(methyl methacrylate) in 1,2,3-Trichloropropane Solutions

E. I. Kulish*, S. V. Kolesov*, N. N. Sigaeva, K. S. Chirko*,
V. P. Volodina**, and K. S. Minsker***

* Department of Chemistry, Bashkortostan State University,
ul. Frunze 32, Ufa, 450074, Russia

** Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Russia

Abstract—The effect of the structure of solutions of PVC and its mixtures with poly(methyl methacrylate) in thermodynamically poor solvent (1,2,3-trichloropropane) on PVC thermal stability was studied. PVC macromolecules form associates whose sizes become much larger when PMMA is added to the PVC-solvent system. Appreciable changes in the PVC supermolecular structure occurring in solution markedly affect the rate of its thermal degradation.