

06

Спектры ЭПР и времена релаксации природных π -сопряженных полимеров, легированных иодом

© Ю.А. Лебедев, Л.А. Косых, А.Н. Чувывров,
Н. Феррер-Англада, Е.А. Машкина

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН
E-mail: lebedev@anrb.ru

Поступило в Редакцию 28 октября 2003 г.
В окончательной редакции 8 января 2004 г.

Методом спектроскопии ЭПР изучены магнитные свойства природных π -сопряженных полимеров, легированных иодом. Показано, что увеличение спиновой восприимчивости при легировании обусловлено образованием π -электронных радикалов, делокализованных по ароматическим фрагментам полимера. Экспериментально найдена зависимость времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации этих радикалов от уровня легирования.

Природные π -сопряженные полимеры чаще всего получают высокотемпературной термообработкой синтетических и природных органических соединений и смол, например нефтей, каменноугольных смол или ряда полимеров [1]. До последнего времени их в основном использовали для получения технического углерода, кокса и углеродных волокон. Однако недавно появились убедительные основания их применения в электронике, базирующиеся на способности этих полимеров накапливать и переносить электрический заряд [2,3]. Основное структурное звено этих электроактивных полимеров — двумерные ароматические „молекулы“-кластеры размером 0.5–1.5 nm, а механизм генерации электрического заряда связан с образованием в них донорно-акцепторных комплексов. Хотя на сегодняшний день многие структурные и молекулярные характеристики этих природных полимеров хорошо изучены [1], анализ их электронных свойств проведен недостаточно детально, а природа носителей заряда однозначно не установлена [2]. Поэтому целью настоящей работы было изучение механизмов образования и свойств заряженных центров в природных π -сопряженных полимерах,

легированных акцептором электронов — иодом с использованием метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Объектом исследования служил полимер, полученный из наиболее высокомолекулярной асфальтеновой фракции смолы пиролиза бензина [1] с высоким содержанием углерода $C = 92.4\%$, $H = 7.2\%$ ($C/H \geq 1.25$), молекулярным весом $M = 760$ и температурой размягчения 190°C . В исходном состоянии это аморфный порошок коричневого цвета с удельным сопротивлением до $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$. В работе использовался метод циклического легирования в атмосфере паров иода при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ [2].

Для регистрации спектров ЭПР применяли стандартные спектрометры трехсантиметрового диапазона РЭ-1306 (с низкотемпературной приставкой для диапазона температур $77\text{--}300\text{ K}$) и Varian-109 (с криогенной системой Oxford Instruments для диапазона температур $5\text{--}300\text{ K}$). В качестве эталона для оценок величин интегральной интенсивности, ширины линии и g -фактора использовали 1,1'-дифенил-2-пикрилгидразил. Времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации свободных радикалов определялись методом насыщения [4].

Как и для большинства подобных углеродных материалов, сигнал электронного парамагнитного резонанса в исходном неиодированном полимере представляет собой одиночную симметричную линию, интенсивность которой соответствует концентрации менее 1 спина на 10 000 атомов углерода (рис. 1). Этот синглет расположен при $g = 2.00275$ и имеет ширину („от пика до пика“) $\Delta H_{pp} = 9.5\text{ Gs}$. Необходимо отметить, что ширина и интенсивность сигнала ЭПР исходного полимера могут довольно значительно варьироваться от образца к образцу в зависимости от метода их получения и условий подготовки, причем разброс в ΔH_{pp} может составлять от 7 до 10 Gs, а интенсивности отличаться в 2–3 раза, но поведение этих параметров при изменении температуры и легировании остается идентичным для всех образцов. Причем ширина линии и g -фактор практически не зависят от температуры в интервале $77\text{--}300\text{ K}$, температурная же зависимость интенсивности сигнала ЭПР описывается в первом приближении законом Кюри $\chi \sim C/T$ (рис. 1, а). Природа этого сигнала считается в настоящее время хорошо установленной, и его появление приписывается неспаренным π -электронам, делокализованным по полиароматическим фрагментам полимера с небольшой степенью конденсированности (с $C/H \geq 1$) [5]. Именно эти π -электроны и обуславливают в спектре ЭПР одиночную

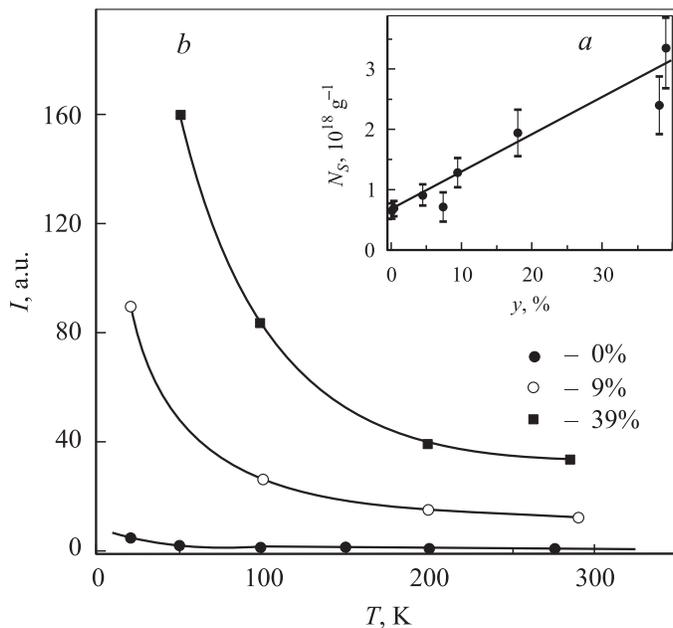


Рис. 1. Зависимости концентрации парамагнитных центров N_S природного π -сопряженного полимера от уровня легирования иодом (*a*) и интенсивности сигнала ЭПР от температуры (*b*).

линию с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона (2.0023) и π -радикалов в линейном π -сопряженном полимере *транс*-полиацетилене (2.00263). Предполагается, что основным механизмом образования этих парамагнитных центров является меж- и/или внутримолекулярный перенос электронов в местах локализации примесей или структурных нарушений [6].

При увеличении микроволновой мощности, „закачиваемой“ в спиновую систему, сигнал ЭПР от таких π -радикалов насыщается при мощностях $P \sim 1 \text{ mW}$, при этом его ширина и форма остаются практически неизменными, что указывает на неоднородный характер уширения линии. Типичное поведение сигнала ЭПР в рассматриваемых материалах при вариации микроволновой мощности показано на рис. 2 *a, b*.

Характеристики ЭПР полимера, легированного иодом

| Содержание иода, y , mass. % | Концентрация спинов N_S , спин/g | Полуширина ΔH_{pp} , Gs | T_2 , s | T_1 , s |
|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------|---------------------|
| 0 | $6.4 \cdot 10^{17}$ | 9.56 | $7.0 \cdot 10^{-7}$ | $4.9 \cdot 10^{-5}$ |
| 9 | $1.3 \cdot 10^{18}$ | 8.82 | $3.6 \cdot 10^{-7}$ | $4.4 \cdot 10^{-5}$ |
| 18 | $1.9 \cdot 10^{18}$ | 8.19 | $3.5 \cdot 10^{-7}$ | $1.4 \cdot 10^{-5}$ |
| 39 | $3.4 \cdot 10^{18}$ | 8.13 | $1.7 \cdot 10^{-7}$ | $1.6 \cdot 10^{-5}$ |

Легирование полимера иодом приводит к существенному изменению их физико-химических свойств: они приобретают металлический блеск и на несколько порядков возрастает их электропроводность. При этом концентрация неспаренных электронов (рис. 1, *b*) увеличивается только на порядок. Резонансная линия остается симметричной, а температурное поведение ее интенсивности по-прежнему описывается законом Кюри (рис. 1, *a*). Величина g -фактора с ростом концентрации иода также возрастает до 2.0033, но ширина линии поглощения уменьшается почти до 8 Gs (см. таблицу). Очевидно, что атомы галогена, взаимодействуя с неспаренными электронами, могут передавать энергию от спиновой системы к окружающей „решетке“ более эффективно. Таким образом, достичь насыщения сигнала ЭПР становится все труднее (рис. 2, *b*). Времена спин-решеточной (T_1) и спин-спиновой (T_2) релаксации, найденные по кривым насыщения (рис. 2, *b*) для исходного и иодированного природного π -сопряженного полимера, приведены в таблице.

Из таблицы видно, что времена релаксации имеют значения $T_1 \sim 10^{-5}$ s и $T_2 \sim 10^{-7}$ s и являются вполне типичными для подобных материалов [6]. Отметим, что величины T_2 для линейного π -сопряженного полимера *транс*-полиацетилена и графита соответственно равны $0.78 \cdot 10^{-7}$ и $0.20 \cdot 10^{-7}$ s [7]. В этих полимерах, аналогично сильно разбавленным парамагнетикам, выполняется соотношение $T_1 \gg T_2$, а величина T_2^{-1} пропорциональна концентрации неспаренных электронов N_S . При этом время спин-решеточной релаксации T_1 меняется от значения $4.9 \cdot 10^{-5}$ s, характерного для исходного полимера, до величины $\sim 1.5 \cdot 10^{-5}$ s, определяемой изменением колебательных мод „молекулы“ при появлении на ней заряда при легировании иодом. Это связано с увеличением доли ароматических катион-радикалов, возникающих при образовании комплексов с переносом заряда между

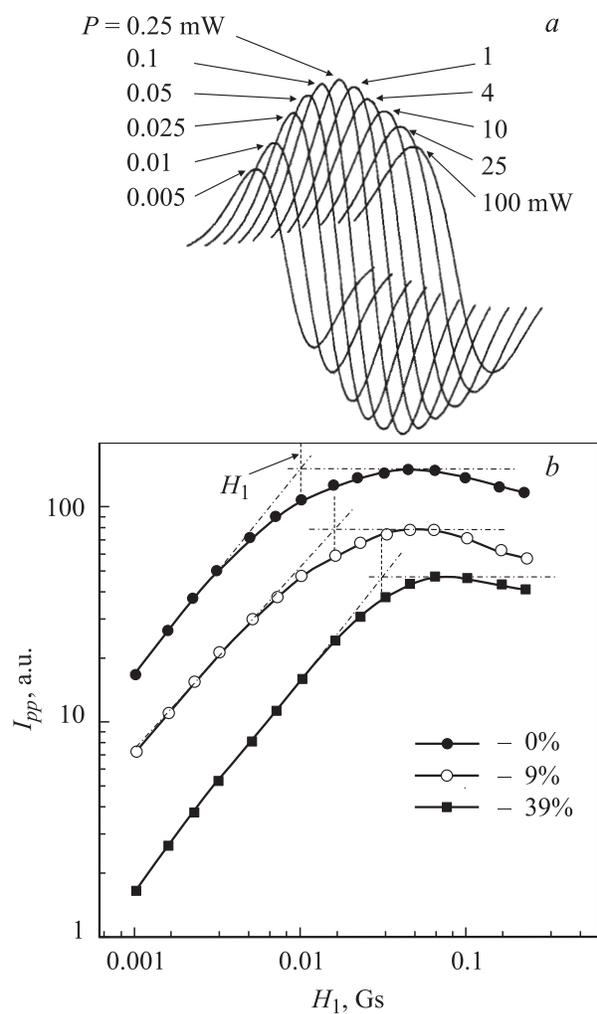


Рис. 2. Влияние микроволновой мощности $H_1 \sim \sqrt{P}$ на форму спектра ЭПР природного π -сопряженного полимера, легированного иодом (а), и поведение кривых насыщения (b) для различных уровней легирования: $y = 0, 9$ и 39%.

ароматическими фрагментами полимера, выступающими в качестве донора электронов, и иодом, который действует как акцептор электронов. Существует, по-видимому, несколько механизмов, ответственных за подобное поведение T_1 . Первый — уменьшение молекулярной подвижности ароматических кластеров, связанных в комплекс, благодаря эффекту „тяжелого атома“ иода. Второй — снятие вырождения в электронной системе сопряженных π -связей ароматических „молекул“ при их ионизации и, как следствие, изменение параметров электрон-фононного взаимодействия, ответственных за спин-решеточную релаксацию, что проявляется, например, в усилении неактивных инфракрасных мод колебаний C—C связей, которые переходят в разряд активных, из-за возникновения асимметрии в электронной системе [8].

Таким образом, образование комплексов с переносом заряда между акцептором электронов — иодом и ароматическими кластерами природного π -сопряженного полимера при галогенировании сопровождается возрастанием концентрации π -электронных радикалов пропорционально уровню легирования и укорочением времен спин-спиновой и спин-решеточной релаксации этих радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП „Интеграция“ (проекты Я0082/Я0083 и Б0065).

Список литературы

- [1] *Фалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
- [2] *Чувывров А.Н., Лебедев Ю.А., Косых Л.А.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. С. 45.
- [3] *Yata S, Hato Y, Kinoshita H.* и др. // Synth. Met. 1995. V. 73. P. 273–278.
- [4] *Portis A.M.* // Phys. Rev. 1953. V. 91. P. 1071–1078; *Castner T.G.* // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 1506–1515.
- [5] *Lewis I.C.* // Carbon. 1982. V. 20. P. 519–529.
- [6] *Блюменфельд Л.А., Бендерский В.А., Любченко Л.С., Стунжас П.А.* // Журнал структ. химии. 1967. Т. 8. С. 829–837.
- [7] *Chien J.C.W., Wnek G.E., Karasz F.E.* и др. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 614–619.
- [8] *Лебедев Ю.А., Чувывров А.Н., Косых Л.А.* и др. // Хим. тверд. топлива. 2003. В. 4. С. 88–95.