

Исследование спектров резонансного рамановского рассеяния в сополимерах этилена и ацетилена, допированных иодом

© В.А. Марихин, И.И. Новак, В.Б. Кулик, Л.П. Мясникова, Е.И. Радованова, Г.П. Белов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.marikhin@pop.ioffe.rssi.ru

* Институт химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: gbelov@cat.icpr.ac.ru

(Поступила в Редакцию 2 августа 2001 г.)

В окончательной редакции 10 сентября 2001 г.)

Как и в случае чистого полиацетилена, в сополимере этилена с ацетиленом (СЭА) варьирование длины волны возбуждающего лазера позволяет выявлять относительное содержание коротких и длинных сопряженных последовательностей. В образцах, допированных иодом, наблюдаются полосы, обусловленные иодными полиионами I_3^- и I_5^- . В отличие от полиацетилена в СЭА интенсивность полосы I_5^- превышает интенсивность полосы I_3^- уже на ранних стадиях допирования. Обсуждаются структурные причины этого различия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-33264).

Известно, что наиболее высокие значения проводимости для полимеров с сопряженными последовательностями (вплоть до $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), уже сравнимые с теоретическими оценками, достигнуты на полиацетилене (ПА) [1,2]. Однако вследствие очень легкой окислительной деструкции на воздухе ПА до сих пор не находит практического применения. Полагают [3], что процесс окисления инициируется на молекулярных дефектах, возникающих при синтезе и/или в процессе цис-транс-изомеризации продуктов синтеза в результате тепловой обработки.

Предпринятые в последнее десятилетие интенсивные поиски методов совершенствования процессов синтеза [1,2] позволили существенно снизить концентрацию молекулярных дефектов (что, естественно, привело к увеличению уровня проводимости), однако окислительная стойкость и этих высокопроводящих образцов ПА осталась крайне низкой.

Оказалось, что эффективным методом повышения окислительной стойкости ПА является введение в его молекулу достаточно гибких полиэтиленовых развязок путем синтеза блок-сополимеров полиэтилена и полиацетилена (СЭА) [4,5]. Насцентные порошки СЭА могут сохраняться на воздухе в течение нескольких лет без заметных признаков деструкции. Нами показано [6], что при допировании иодом сополимеры существенно увеличивают проводимость на постоянном токе. Вместе с тем до настоящего времени удалось достигнуть уровня проводимости СЭА лишь $\sigma \leq 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [7], что на семь порядков ниже максимально достигнутой проводимости ПА [1,2]. Можно было бы предполагать, что эта существенная разница связана в первую очередь с заметными различиями в длинах и распределениях по длинам от-

резков макромолекул с сопряженными связями в ПА и в СЭА.

Однако наши исследования с помощью резонансного рамановского рассеяния показали, что характер распределения размеров сопряженных областей в СЭА близок к наблюдаемому в ПА обычного синтеза [8].

Поскольку в СЭА сопряженные последовательности длиной в десятки–сотни ангстрем отделены друг от друга протяженными участками из диэлектрика (полиэтилена), представлялось необходимым выяснить, связана ли низкая проводимость СЭА с недостаточной перколяцией проводящих участков или допирование сополимера происходит по какому-то иному механизму, отличному от наблюдаемого в ПА.

Методом резонансного рамановского рассеяния было установлено, что при допировании иодом ПА на сопряженных участках образуются сложные комплексы с переносом заряда, типа I_3^- и I_5^- , ответственные за появление свободных носителей заряда в сопряженных последовательностях и за возникновение проводимости ПА в электрических полях. Согласно наблюдениям [9–12], относительное содержание этих комплексов зависит от мольной концентрации введенного иода и от степени ориентации образцов ПА. Было показано [12], что для ориентированных высокопроводящих образцов ПА характерна повышенная (на порядок) концентрация комплексов I_3^- по сравнению с I_5^- . Кроме того, при допировании в образцах ПА существенно изменяется характер распределения по длинам областей сопряжения в сторону повышения процента содержания коротких фрагментов [13].

Исследование особенностей механизма допирования СЭА до сих пор не проводилось, и это явилось основной целью данной работы.

1. Экспериментальная часть

Исследования проводились на неориентированных пленках сополимеров толщиной 100–150 μm , полученных методом прессования реакторных порошков при комнатной температуре. Содержание двойных связей в сополимере, определенное методом озонирования, составляло около 20 mol.%. Диффузия иода осуществлялась при температуре 25°C из газовой фазы или из раствора иода в гептане. После допирования образцы помещались в откачиваемую ампулу для удаления излишков иода, не встроенного в комплексы с переносом заряда. Молярная концентрация иода (y) в образцах сополимера определялась из относительного приращения массы образца $m - m_0 / m_0$ по формуле

$$y = \frac{m - m_0}{m_0} \frac{1}{n} \frac{M_{\text{CH}}}{M_1}, \quad (1)$$

где M_1 и M_{CH} — молекулярные массы иода и ацетиленового звена (CH) соответственно, m_0 — масса образца до диффузии, m — масса образца после диффузии, n — доля ацетиленового фрагмента в массе сополимера.

Спектры рамановского рассеяния записывались при комнатной температуре на воздухе с помощью спектрометра SPEX фирмы SPEX Industries (США) с голографическими решетками, имеющими линейную плотность штрихов 1800 mm^{-1} . Использовалось излучение с длиной волны $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$ (гелий-неоновый лазер) и $\lambda_L = 476.5, 488.0$ и 514.5 nm (аргоновый лазер). Мощность падающего на образец пучка не превышала 20 mW. Диаметр освещенного участка на образце составлял около 100 μm . Регистрация рассеянного в обратном направлении света (180° геометрия рассеяния) осуществлялась с помощью электронной схемы накопления сигналов на базе компьютера PC486DX.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показаны обзорные спектры рамановского рассеяния для недопированного и допированного образцов сополимера.

В соответствии с приведенным в [8] анализом спектра рамановского рассеяния сополимера все наблюдаемые интенсивные полосы спектра относятся к сопряженным полиацетиленовым фрагментам в транс-конформации. Полоса около 1085 cm^{-1} является смешанной частотой валентных колебаний одиночных С–С-связей с сильным наложением С–Н-колебаний. Полоса в области 1470 cm^{-1} характеризует валентные колебания двойных С=С-связей в транс-последовательностях. Более широкая полоса с центром около 2170 cm^{-1} относится к обертонам полосы 1085 cm^{-1} , а полоса вблизи 2550 cm^{-1} является результатом смешения колебаний с частотами 1085 и 1470 cm^{-1} .

В работах [13–15] было показано, что значительная полуширина и несимметричность полос в области 1100

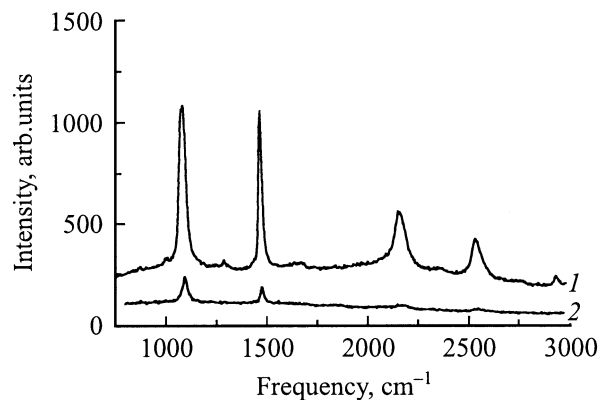


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния, полученные при $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$ в недопированном (1) и допированном иодом ($y = 0.16$) (2) образцах СЭА.

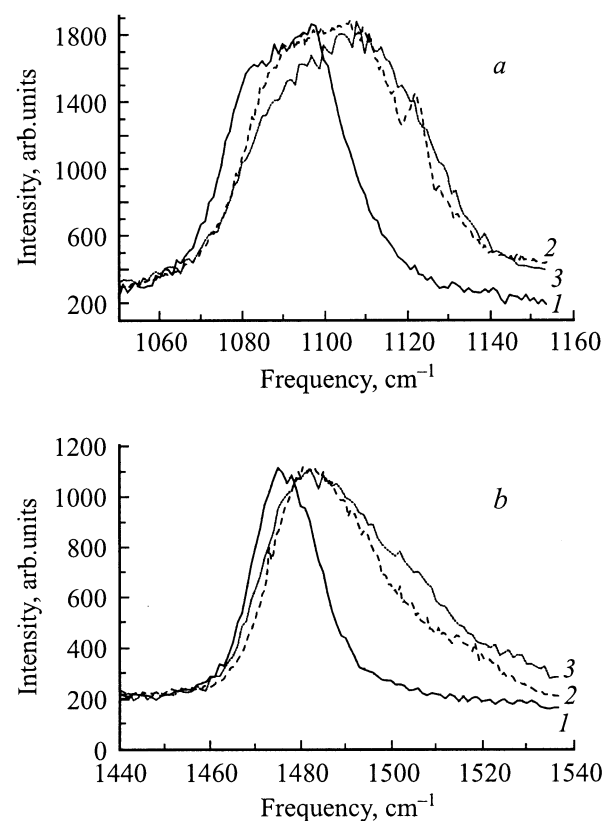


Рис. 2. Профили основных полос рамановского рассеяния в СЭА при разных длинах волн возбуждающего лазера. λ_L , nm: 1 — 632.8, 2 — 514.5, 3 — 476.5.

и 1500 cm^{-1} обусловлены суперпозицией набора элементарных полос резонансного рамановского рассеяния с близкими частотами, значения которых зависят от длины сопряженных последовательностей.

Известно [13–15], что падающий свет в области красных длин волн лазера ($\lambda_L > 600 \text{ nm}$) резонансно возбуждает преимущественно длинные последователь-

Размеры областей сопряжения в недопированном и допированном образцах блок-сополимера ацетилена и этилена

λ_L , nm	Полоса в области 1100 cm^{-1}					Полоса в области 1500 cm^{-1}				
	Частоты элементарных разложений, cm^{-1}	Полу-ширина, cm^{-1}	Доля элементарной линии в общем спектре, %	Размеры областей сопряжения $N_{C=C}$		Частоты элементарных разложений, cm^{-1}	Полу-ширина, cm^{-1}	Доля элементарной линии в общем спектре, %	Размеры областей сопряжения $N_{C=C}$	
				по методу [16]	по методу [17]				по методу [16]	по методу [17]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Недопированный образец										
632.8	1080.25	15.46	23.25	28	47	1471.0	8.2	22.8	26	40
	1087.0	18.55	20.04	24	34	1474.7	14.7	1.3	25	33
	1096.6	17.04	28.93	21	24	1476.2	7.9	31.3	24	32
	1100.84	24.22	9.21	20	21	1479.4	14.2	10.1	22	26
	1114.62	24.75	0.11	17	15	1482.2	10.8	29.5	21.5	25
	1145.72	7.67	0.52	—	—	1497.5	24.5	4.75	16	15
	1162.76	18.4	0.29	—	—	1514.8	12.1	0.21	15	12
476.5	1080.55	12.5	7.25	27	46	1474.2	11.5	16.9	25	35
	1087.44	12.2	6.12	23	33	1480.7	10.9	18.6	2	26
	1095.4	22.0	26.9	20	25	1487.6	11.7	17.8	19	21
	1105.85	19.9	27.5	19	17	1494.9	13.0	18.3	18	17
	1113.42	15.1	9.5	17	13	1502.9	7.0	4.6	17	15
	1120.1	15.8	14.0	16	10	1507.0	7.6	4.5	16.5	13
	1129.0	18.3	8.65	15	—	1513.1	17.0	10.9	16.0	—
1170.55	7.6	0.15	—	—	1527.8	20.0	8.44	13	—	
488.0	1080.84	13.32	9.7	26	45	1473.3	9.9	9.7	25	36
	1087.23	12.35	10.0	23	32	1478.9	11.7	20.4	23	28
	1095.23	17.72	22.0	20	25	1486.4	13.7	27.4	20	21
	1105.54	18.75	28.0	19	18	1494.4	12.0	10.5	19	17
	1111.21	16.83	11.1	18	15	1500.5	15.0	9.8	18	15
	1119.22	14.71	12.3	16	13	1500.2	18.8	10.5	17	13
	1130.0	16.59	5.9	14.5	10	1521.9	25.8	10.5	15	10
	1170.0	14.45	1.1	—	—	1563.1	28.7	1.1	—	—
Допированный ($y = 0.016$) образец										
488.0	1079.23	16.6	5.8	27	50	1475.4	10.8	9.2	24	32
	1086.5	14.6	4.2	24	35	1481.8	12.8	10.2	22	25
	1094.5	19.2	18.9	21	25	1487.0	9.8	5.4	20	20
	1105.6	17.2	18.0	19	18	1496.0	21.2	33.2	18	16
	1115.0	17.6	17.2	17	15	1504.6	8.0	2.6	17	15
	1122.6	16.8	14.8	16	12	1513.6	21.4	22.8	16	12
	1129.5	16.2	15.6	15	10	1523.5	12.4	2.9	15	10
	1141.0	20.4	5.4	—	—	1531.7	28.4	13.7	14	8

ности, тогда как короткие в этом случае возбуждаются нерезонансно, т.е. интенсивность соответствующих им полос спектра рамановского рассеяния будет непропорционально занижена. И наоборот, при возбуждении более коротковолновым светом ($\lambda_L \geq 350 \text{ nm}$) в наибольшей степени резонансно возбуждаются короткие отрезки вплоть до нескольких двойных связей C=C.

На рис. 2, *a* и *b* представлены профили основных полос рамановского рассеяния, полученные при различных длинах возбуждающего лазера. Отчетливо можно

видеть ожидаемый эффект влияния λ_L , наиболее сильно выраженный для области рассеяния, соответствующей коротким сопряженным отрезкам. Спектральное компьютерное разложение сложных профилей полос рамановского рассеяния в области 1100 и 1500 cm^{-1} при помощи стандартной программы Pick fit (аналогичное [8]) позволяет количественно проследить за этим эффектом (см. таблицу).

Из рис. 1 следует, что при допировании происходит резкое падение интенсивности всех наблюдаемых полос,

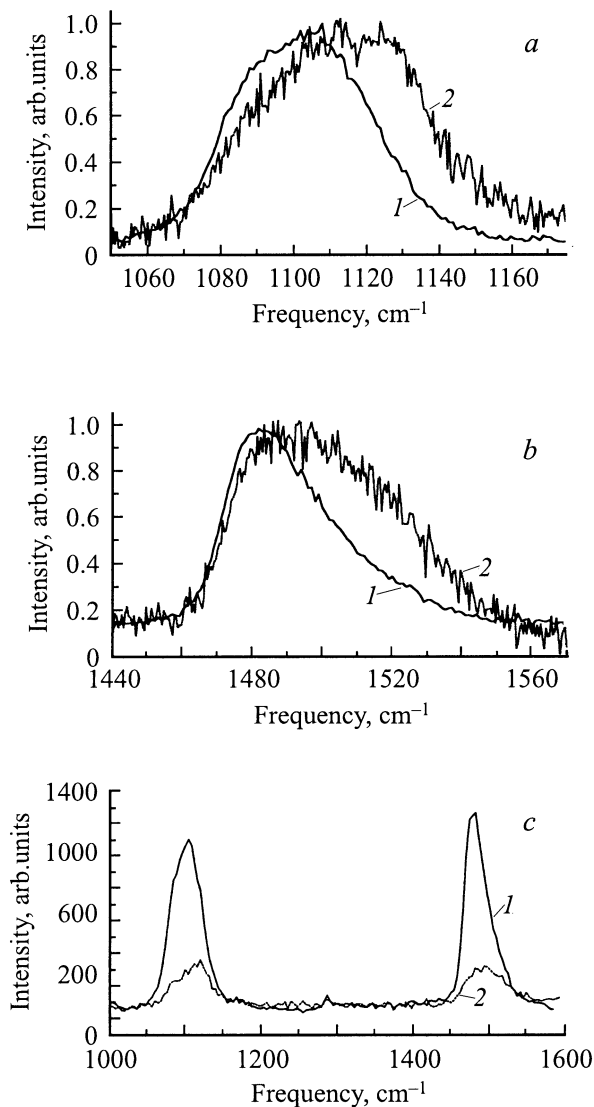


Рис. 3. Профили основных полос рамановского рассеяния, полученные при $\lambda_L = 488.0$ nm в недопированном (1) и в допированном иодом ($y = 0.016$) (2) образцах СЭА. *a, b* — интенсивности полос в недопированном и допированном образцах нормированы к одинаковому значению в максимуме полос, *c* — действительное соотношение интенсивностей в недопированном и допированном образцах.

особенно заметное для полос 2170 и 2550 cm^{-1} , которые становятся едва различимыми уже при $y = 0.16$. Что касается основных полос, можно отметить относительно более сильное уменьшение интенсивности полосы около 1470 cm^{-1} по сравнению с полосой 1085 cm^{-1} . Данный результат нам представляется вполне естественным, поскольку комплексы с переносом заряда, возникающие около двойных связей, должны в наибольшей степени искажать локальные колебания именно около этих связей.

На рис. 3, *a* и *b* приведены профили основных полос недопированного и допированного образцов сополимера (нормированные к одинаковому значению интенсивно-

сти в максимуме полосы), полученные при использовании возбуждающего света с $\lambda_L = 488.0$ nm. Действительное соотношение интенсивностей этих полос видно из рис. 3, *c*. Из рис. 3 видно, что при допировании наблюдается существенное несимметричное изменение формы полос вблизи 1100 и 1500 cm^{-1} за счет резкого уменьшения интенсивности рассеяния в области длин волн, соответствующих наиболее протяженным отрезкам. Этот эффект связывают с разбиением протяженных последовательностей на более короткие участки при образовании комплексов с переносом заряда при допировании [13–15].

Результаты спектрального компьютерного разложения (см. таблицу) наглядно демонстрируют заметное увеличение доли коротких сопряженных отрезков по сравнению с более протяженными.

Таким образом, анализ поведения основных полос рамановского рассеяния, соответствующих сопряженным полиацетиленовым фрагментам в СЭА, показывает те же закономерности их изменения при допировании, которые были обнаружены для ПА [13–15].

Метод рамановской спектроскопии позволяет также выявить тип комплекса с переносом заряда, образующегося при иодировании сопряженных последовательностей. Впервые образование различных комплексов было зарегистрировано при изучении растворов иода в метаноле, а также в ряде соединений с известной химической структурой, содержащих полиионы иода определенных типов: I_3^- , I_5^- , I_7^- , I_8^{2-} и т.д. [18,19]. Структуру этих полиионов в простейшем случае рассматривают как комбинацию I^- , I_2^- , I_3^- . Каждому типу ионов соответствуют свои частоты в спектрах рамановского рассеяния при возбуждении лазером с длиной волны в видимой области спектра. Ион I^- не имеет собственных частот рамановского рассеяния, но может быть обнаружен с помощью изотопа ^{129}I в мессбауэровской спектроскопии [20].

В рамановском спектре растворов молекулам I_2 соответствует широкая полоса около 209 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям молекулы [19]. Наиболее часто при допировании сопряженных полимеров возникают полиионы I_3^- и I_5^- . Расчеты показывают, что рамановский спектр полииона I_3^- существенно зависит от его геометрической структуры [19]. Если ион имеет линейную и симметричную форму, то, согласно правилам отбора, в спектре активной должна быть только одна поляризованная мода с частотой $\nu_1 = 118$ cm^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям, включающим движения только концевых атомов относительно центрального. Результат сложения в фазе валентных колебаний двух атомов иода $I-I$ в I_3^- и дает линию при 118 cm^{-1} .

Две другие моды — $\nu_3 = 145$ cm^{-1} (соответствующая асимметричным колебаниям и включающая движение центрального атома) и $\nu_2 = 69$ cm^{-1} (соответствующая деформационным колебаниям) — активны исключительно в ИК-спектре. Однако при нарушении симметрии структуры полииона (неравенство межатомных рассто-

яний концевых атомов относительно центрального или отклонение геометрии иона от линейной) вследствие нарушения правил отбора полосы ν_2 и ν_3 могут проявиться в рамановском спектре, что будет свидетельствовать об изменении геометрии полииона I_3^- под влиянием силовых полей окружающих атомов или молекул. Оказывается, большая лабильность структуры I_3^- обусловлена тем, что в полиионах связи галоген–галоген существенно ослаблены из-за заметного (на 0.2 \AA) увеличения межатомных расстояний. В этом случае силовые постоянные растяжения составляют менее чем половину от соответствующих значений для молекулы I_2 [21]. Поэтому положение центрального атома иода может быть легко изменено под действием достаточно слабых сил, в том числе как от соседних молекул, так и под влиянием химических и конформационных дефектов. Данное обстоятельство позволяет полиионам легко вписываться в паракристаллические решетки, образованные сопряженными макромолекулами. Если ионы I_3^- распределены не хаотически, а образуют линейную регулярную цепочку (такая ситуация иногда возникает в хорошо ориентированных образцах ПА [22,23]), то в рамановском спектре появляется очень интенсивная, несколько смещенная по частоте полоса при $\nu_1 = 110 \text{ cm}^{-1}$, сопровождающаяся хорошо выраженной прогрессией из обертонов вплоть до девяти порядков. Для асимметричного I_3^- в дополнение к сильной полосе при $\nu_1 = 105 \text{ cm}^{-1}$ может наблюдаться также сильная полоса при $\nu_3 = 150 \text{ cm}^{-1}$. Приведенные выше для I_3^- значения частот ν_1 достаточно сильно варьируются (от 118 до 105 cm^{-1}) для различных соединений, а также для ПА в работах разных авторов [18,19]. Это означает, что в исследованных соединениях должны заметно различаться расстояния между атомами иода. Причем как известно, уменьшение частоты ν_1 свидетельствует о возрастании расстояний галоген–галоген. Как отмечалось выше, это представляется вполне естественным, поскольку изменение межатомных расстояний в полиионах легко может происходить из-за существенного ослабления силовых постоянных связей.

Что касается полииона I_5^- , то в этом случае возможно образование большего числа геометрических структур, включая линейную симметричную последовательность, симметрично изогнутую относительно центрального атома конфигурацию, а также зигзагообразную цепочку. Показано, что низкочастотный спектр рамановского рассеяния весьма чувствителен к конфигурации полииона I_5^- . При этом I_5^- можно рассматривать как в виде комбинации $I_2 + I_3^-$, так и в виде комбинации Γ^- с симметрично присоединенными двумя единицами I_2 . Для симметричной линейной последовательности типа $I-I-I-I-I$ в резонансном рамановском спектре возникает интенсивная полоса при $\nu = 160 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая валентному $I-I$ -переходу, которая наблюдается наиболее часто при допировании сопряженных полимеров. Симметричное валентное колебание для последовательности I_2-I-I_2 может приводить к слабой полосе при 107 cm^{-1} .

В другой комбинации ($I_2 + I_3^-$) из-за изменений межатомных расстояний в этом случае для единиц I_2 вместо полосы при 209 cm^{-1} возникает полоса при $\nu = 185 \text{ cm}^{-1}$ [19].

Для изогнутой и зигзагообразной геометрий полииона I_5^- рамановский спектр существенно усложняется. Эти спектры представлены в [19].

Естественно, наиболее стабильными будут линейные полиионы типа I_3^- и I_5^- . Это однозарядные ионы, стабильность и размеры которых являются важными факторами.

При нагревании допированного иодом ПА комплексы I_3^- и I_5^- распадаются с выделением ионов I_2^+ . Это наблюдалось с помощью температурных измерений в масс-спектрометрии. Выделение ионов I_2^+ фиксировалось по появлению широких полос на температурной шкале [24]. Интенсивность и положение этих полос зависели от степени допирования. При $y = 0.07$ наблюдалась одна полоса при температуре 70°C . При такой концентрации иода в ПА по данным рамановского рассеяния имеются лишь ионы I_3^- , которые, очевидно, являются термостабильными до 70°C . При $y = 0.22$ методом масс-спектрометрии фиксируются две полосы: одна около $T = 50^\circ\text{C}$, а другая — более интенсивная — около $T = 100^\circ\text{C}$. Сопоставляя этот результат с данными рамановского рассеяния, авторы [24] относят низкотемпературный пик к выделению I_2^+ при распаде комплексов I_5^- , а высокотемпературный пик — к распаду комплексов I_3^- , т.е. создается впечатление, что при образовании последовательностей из анионов I_3^- и I_5^- стабильность анионов I_3^- повышается на $20-30^\circ\text{C}$. Образование преимущественно таких типов полианионов при допировании частично кристаллических сопряженных полимеров следует ожидать из следующих соображений. В кристаллитах ПА между выпрямленными отрезками макромолекул имеются каналы, стенки которых образованы атомами водорода, входящими в СН-группы. В эти каналы могут внедряться молекулы I_2 . В [18] было показано, что потенциал ковалентного взаимодействия атомов водорода и иода имеет минимум при $r = 3.36 \text{ \AA}$, так что диаметр каналов должен составлять минимумно $6-7 \text{ \AA}$. Очевидно, что каналы подобных размеров будут способствовать образованию преимущественно линейных полиионов иода.

Среди многочисленных типов полианионов иода наиболее высокая константа образования у полииона I_3^- , она почти на два порядка превышает аналогичную величину для I_5^- [19]. Это позволяет объяснить образование преимущественно I_3^- при допировании ПА, наблюдавшееся ранее многими авторами [9–15,18–25].

Таким образом, подобный анализ рамановского рассеяния в области низких частот позволяет получать надежную и ценную информацию о характере и особенностях допирования проводящих полимеров и делать выводы о реальной структуре полианионов иода.

На рис. 4 представлены полученные нами спектры рамановского рассеяния в области $\Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ для

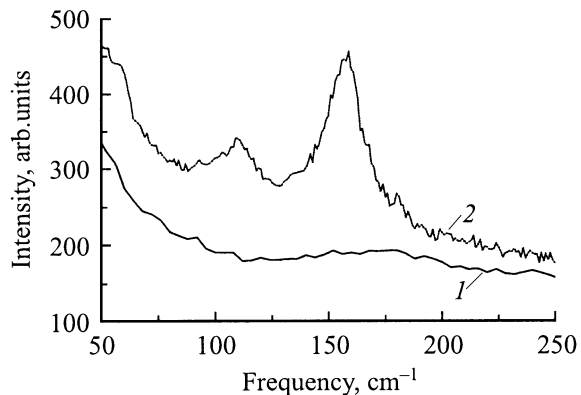
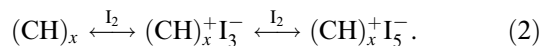


Рис. 4. Рамановское рассеяние в СЭА в коротковолновой части спектра, полученное при $\lambda_L = 632.8$ nm. 1 — недопированный образец, 2 — образец, допированный иодом ($y = 0.04$).

слаболегированных ($y = 0.04$) образцов СЭА при возбуждении красным светом лазера ($\lambda_L = 632.8$ nm). Отчетливо выявляются две довольно широкие (полуширина около 20 cm^{-1}) полосы с максимумами вблизи 107 и 157 cm^{-1} . В соответствии с вышеприведенными литературными данными можно утверждать, что при допировании СЭА на полиацетиленовых фрагментах возникают комплексы с переносом заряда двух типов: I_3^- и I_5^- , как это наблюдалось ранее для ПА. Вместе с тем в случае сополимера имеет место отличие динамики процесса допирования, заключающееся в том, что даже на начальных низких уровнях допирования ($y < 0.04$, рис. 4) концентрация анионов I_5^- в 3–4 раза превышает концентрацию I_3^- . При дальнейшем увеличении уровня допирования интенсивность полосы I_5^- все в большей степени превосходит интенсивность полосы I_3^- , и при $y = 0.2$ – 0.3 последняя вообще исчезает. В то же время во всех опубликованных работах по допированию ПА на начальных стадиях либо присутствует только полоса I_3^- , либо интенсивность полосы I_3^- всегда превышает интенсивность полосы I_5^- . При $y = 0.25$ интенсивности полос выравниваются, и лишь при еще более высоких (предельных) концентрациях иода полоса I_5^- начинает преобладать над I_3^- . Что касается высокопроводящих ориентированных образцов полиэтилена с разной степенью вытяжки [12], то в них полоса I_3^- всегда доминирует над полосой I_5^- даже при самых высоких степенях допирования. Более того, при максимальной вытяжке ($L/L_0 = 8$) присутствует лишь полоса, соответствующая комплексу I_3^- с $\nu = 107$ cm^{-1} . В этих образцах авторы наблюдали наиболее высокие значения проводимости, что они связывают не только с отсутствием полиионов I_5^- , но и с образованием специфической, расположенной вдоль направления ориентации макромолекул линейной решетки из полианионов I_3^- . Аналогичные выводы были сделаны и в работе [26].

Образование тех или иных комплексов при увеличении степени допирования можно представить в виде

динамического равновесия по схеме



Очевидно, что чем больше I_2 внедряется в полимер, тем в большей степени равновесие должно смещаться вправо; и, наоборот при удалении I_2 равновесие будет смещаться влево. При этом нам представляется, что особенности надмолекулярной структуры полимера должны оказывать существенное влияние на возможность и скорость диффузии в кристаллиты ПА.

Как известно [1,2], высокие значения проводимости были получены при допировании специально синтезированных малодефектных образцов ПА с повышенным содержанием длинных сопряженных последовательностей. Электронно-микроскопические и дифракционные данные показывают [26,27], что в этих образцах возникают существенно более совершенные и более протяженные микрофибриллы ПА. Кроме того, данные образцы удается ориентировать до более высоких степеней вытяжки, что приводит к весьма плотной укладке микрофибрилл относительно друг друга и заметному снижению пористости образца. По нашему мнению, все вышеотмеченные факторы затрудняют диффузию I_2 внутрь фибрилл в кристаллическую решетку ПА, приводя к возникновению преимущественно не только анионов I_3^- , но и столбчатых последовательностей из них. И наоборот, при более рыхлом устройстве кристаллитов ПА и наличии свободного объема вокруг них количество проникающего I_2 может быть заметно больше, что и приводит к смещению реакции (2) вправо.

Мы считаем, что в пользу такого представления свидетельствуют данные работы [28], в которой методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что на начальных стадиях ($y < 0.05$) допирование происходит лишь в поверхностных слоях фибрилл ПА, а затем допант более гомогенно распределяется по объему образца.

При этом значительное количество иода в приповерхностной области находится в слабосвязанном состоянии и может быть легко удалено путем откачки.

Характерным является также то, что определяемое из данных рентгеновской спектроскопии соотношение I_5^-/I_3^- в поверхностных слоях ПА оказалось существенно выше, чем соотношение I_5^-/I_3^- , усредненное по толщине образца, полученное методом рамановской спектроскопии [28].

Мы полагаем, что вследствие специфического строения СЭА облегчается диффузия иода в кристаллические участки полиацетиленовых фрагментов. В работах [6–8] мы пришли к заключению, что в сополимерах чередуются достаточно хорошо упорядоченные (на рентгеновском уровне) кристаллиты ПА, включающие протяженные области сопряжения, и кристаллиты из полиэтиленовых транс-последовательностей. Размеры тех и других кристаллитов вдоль цепей мы оцениваем примерно в 100 Å [6]. Кроме того, в сополимерах между двумя

типами кристаллитов имеются еще достаточно узкие сильно дефектные прослойки, где преимущественно скапливаются конформационные, дисклинационные и химические дефекты, к которым можно отнести изолированные двойные связи и короткие сопряженные последовательности. В таком случае можно полагать, что вследствие более рыхлого (по сравнению с кристаллитами) строения этих прослоек будет облегчен доступ иода и к торцевым граням кристаллитов из сопряженных последовательностей, что трудно ожидать для ПА.

Кроме того, наши рентгеноструктурные исследования показали, что кристаллиты ПА в сополимере менее совершенны, чем в ПА.

Таким образом, с учетом вышеприведенных аргументов и вследствие более легкой диффузии равновесие по типу реакции (2) для сополимера будет более легко смещаться вправо, приводя к повышенной концентрации анионов I_5^- по сравнению с I_3^- . Это может означать также, что на самом деле локальные значения уровня допирования у могут быть выше, чем определяемые из приращения массы образцов вследствие диффузии.

Как показывает анализ опубликованных работ с точки зрения возможности достижения высоких значений проводимости [9–12,16–26], повышенная концентрация анионов I_5^- по сравнению с I_3^- является нежелательным эффектом. Прежде всего, если принять во внимание полученные дифракционными методами реальные геометрические размеры этих однозарядных анионов и их комбинаций [23] (рис. 5), становится очевидно, что на одной и той же длине сопряженной последовательности при допировании будет генерироваться разное количество свободных носителей. Легко определить, что наибольшую плотность генерируемого заряда на единицу длины сопряженной области будет иметь одномерная решетка из анионов I_3^- ($0.131 \text{ e}/\text{\AA}$), а наименьшую — решетка из анионов I_5^- ($0.073 \text{ e}/\text{\AA}$). Промежуточные значения будут наблюдаться для последовательностей типа $I_3^- I_5^- I_3^-$ ($0.099 \text{ e}/\text{\AA}$) и типа $I_5^- I_3^- I_5^-$ ($0.082 \text{ e}/\text{\AA}$). Первая комбинация наиболее часто регистрируется в ПА (на основании данных рентгеноструктурного анализа и рамановского рассеяния). Исходя из соотношения интенсивностей низкочастотных полос рамановского спектра для сополимера (рис. 4), можно предполагать, что в наших образцах возникают последовательности типа $I_5^- I_3^- I_5^-$, но для окончательного решения этого вопроса необходимы большеугловые рентгенодифракционные исследования.

Из рис. 5 следует, что минимальная длина проводящего полиацетиленового участка при возникновении последовательностей типа $I_3^- I_5^- I_3^-$ и $I_5^- I_3^- I_5^-$ должна составлять около 30 и 36.5 \AA соответственно. Это означает, что более короткие сопряженные последовательности (при таком часто реализуемом типе допирования) вообще не принимают участия в генерировании свободных носителей заряда, поскольку не могут аккумулировать на себя допант в таком виде. Это существенно снижает достигаемые значения макроскопической проводимости.

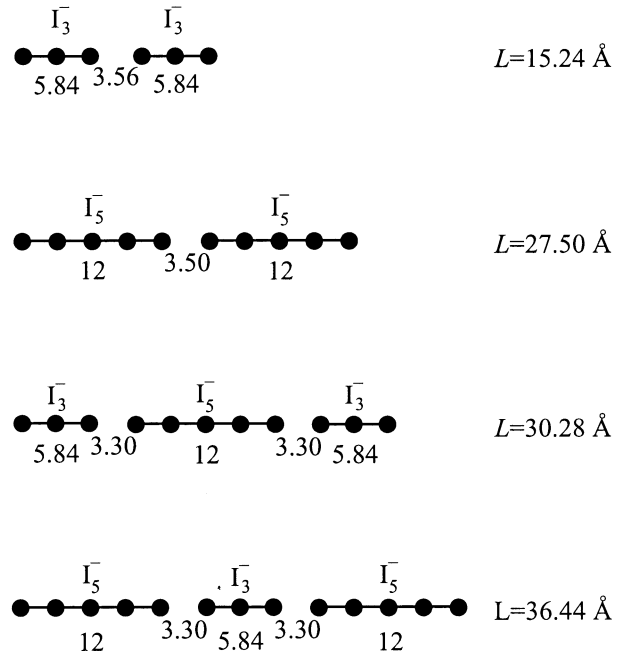


Рис. 5. Линейные размеры полиионов I_3^- и I_5^- и их комбинаций, определенные из рентгеноструктурных данных [23].

Для исследованных в работе образцов сополимера, к сожалению, характерно не только повышенное содержание коротких сопряженных последовательностей (см. таблицу), но и значительное количество изолированных двойных связей [6–8]. Все перечисленные факторы служат, очевидно, причиной достаточно низких значений электропроводности, которые удалось пока достигнуть на СЭА [6–8].

Вышеприведенный анализ показывает также, что для улучшения электрофизических свойств как ПА, так и его сополимеров с этиленом необходимо уделять большое внимание процессу допирования, а именно осуществлять его в наиболее мягких условиях так, чтобы образовывались лишь анионы I_3^- и столбчатые структуры из них.

Именно в этом случае возможно повысить число генерируемых носителей тока за счет коротких сопряженных последовательностей. Кроме того, для реализации высокой проводимости необходим строгий порядок в расположении I_3^- , чтобы не нарушать распределение потенциала вдоль оси молекулы ПА [27]. Внедрение других типов анионов (I_5^-) приводит к уменьшению проводимости вдоль цепи. Как известно [29], важным фактором в прыжковом типе проводимости (а именно такая проводимость характерна для полимеров) является не только транспорт носителей вдоль цепи, но и прыжки с одной сопряженной последовательности на другую как в пределах одного домена-кристалла, так и между полиацетиленовыми доменами. На примере ПА показано [23], что на эффективность поперечного транспорта носителей существенное влияние оказывает тип более сложных конструкций из столбчатых сопря-

женных последовательностей, образующихся в процессе допирования. Это могут быть слои из чередующихся молекул ПА и внедренных иодных структур в различном мольном соотношении, либо даже образование сплошных слоев и иодистых анионов. Для выяснения реальной структуры допированных образцов сополимера в настоящее время нами проводятся большеугловые рентгенодифракционные исследования.

- [26] A. Montaner, M. Rolland, J.L. Souvajol, M. Galtier, R. Almairac, J.L. Riber. *Polymer* **29**, 6, 1101 (1988).
 [27] K. Shimamura, Y. Yamashita, H. Kasahara, K. Monobe. *Synth. Met.* **17**, 1, 485 (1987).
 [28] I. Ikemoto, M. Sakairi, T. Tsutsumi, H. Kuroda, I. Harada, M. Tasumi, H. Shirakawa, S. Ikeda. *Chem. Lett.* 1189 (1979).
 [29] S. Curran, A. Stark-Hauser, S. Roth. In: *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* / Ed. H.S. Nalwa. Wiley, Chichester (1997). V. 2. 866 p.

Список литературы

- [1] H. Naarmann. *Synth. Met.* **17**, 1, 223 (1987).
 [2] J. Tsukamoto, A. Takahashi, K. Kovasaki. *Jpn. J. Appl. Phys.* **92**, 1, 125 (1990).
 [3] J.M. Pochan. In: *Handbook of Conducting Polymers* / Ed. T.A. Skotheim. Marcel Deller, N.Y.–Basel (1986). V. 2. P. 1383.
 [4] Л.Н. Руссиян, П.Е. Матковский, В.Н. Носкова, А.Х. Юсупбеков, Л.Н. Распопов, В.Н. Рудаков, В.А. Штаркин. *Высокомолекуляр. соединения А33*, 2, 280 (1991).
 [5] Л.Н. Распопов, П.Е. Матковский, Г.П. Белов, В.Н. Носкова, Л.Н. Руссиян, Г.И. Давыдова, В.А. Штаркин, В.М. Рудаков, А.Х. Юсупбеков. *Высокомолекуляр. соединения А33*, 2, 425 (1991).
 [6] А.Н. Алёшин, Е.Г. Гук, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Г.П. Белов, Д.Г. Белов. *Высокомолекуляр. соединения А37*, 7, 1179 (1995).
 [7] A.N. Aleshin, E.G. Guk, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. *Macromol. Symp.* **102**, 309 (1966).
 [8] В.А. Марихин, И.И. Новак, Е.Г. Гук, В.Б. Кулик, Л.П. Мясникова, Г.П. Белов. *ФТТ* **39**, 11, 2106 (1997).
 [9] S. Lefrant, L.S. Lichtmann, H. Temkin, D.B. Fitchen, D.C. Miller, G.E. Whitwell, J.M. Burlilitch. *Solid State Commun.* **29**, 3, 191 (1979).
 [10] K. Kamija, J. Tanaka. *Synth. Met.* **25**, 1, 59 (1988).
 [11] L.S. Hsu, A.J. Signorelli, G.P. Pez, R.H. Baughman. *J. Chem. Phys.* **69**, 1, 106 (1978).
 [12] D. Wang, J. Tsukamoto, A. Takahashi, N. Muraki, G. Katagiri. *Synth. Met.* **65**, 1, 117 (1994).
 [13] H. Kuzmany. *Phys. Stat. Sol. (b)* **97**, 2, 521 (1980).
 [14] J. Kurty, H. Kuzmany. *Phys. Rev.* **B44**, 2, 597 (1991).
 [15] G.P. Brivio, E. Mulazzi. *Phys. Rev.* **B30**, 2, 876 (1984).
 [16] E. Mulazzi, G.P. Brivio, E. Faulques, S. Lefrant. *Solid State Commun.* **46**, 12, 851 (1983).
 [17] Y. Furakawa, T. Arakawa, H. Takeushi, I. Harada, H. Shirakawa. *J. Chem. Phys.* **81**, 7, 2907 (1984).
 [18] P. Coppens. In: *Extended Linear Chain Compounds* / Ed. J.S. Miller. Plenum, N.Y.–London (1982). V. 1. P. 333.
 [19] T.J. Marks, D.W. Kalina. *Ibid.* V. 1. P. 197.
 [20] W. Kiefer, H.J. Bernstein. *Appl. Spectrosc.* **25**, 4, 500 (1971).
 [21] P. Klaboe. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 15, 3667 (1967).
 [22] R.H. Baughman, N.S. Murthy, G.G. Miller, L.W. Shacklette. *J. Chem. Phys.* **79**, 2, 1065 (1983).
 [23] N.S. Murthy, G.G. Miller, R.H. Baughman. *J. Chem. Phys.* **89**, 4, 2523 (1988).
 [24] F.E. Saalfeld, J.J. De Corpo, J.R. Wyatt. In: *Extended Linear Chain Compounds* / Ed. J.S. Miller. Plenum. N.Y.–London (1982). V. 1. P. 33.
 [25] *Handbook of Conducting Polymers* / Ed. T.A. Skotheim. Marsel Dekker, N.Y.–Basel (1986). V. 1. Ch. 2. 727 p.