

05

Электропроводящий полианилин — молекулярный магнетик с возможностью химического управления магнитными свойствами

© М.Е. Компан¹, И.Ю. Сапурина², В. Бабаян³, Н.Е. Казанцева^{3,4}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Centre of Polymer Systems, Tomas Bata University in Zlin, Zlin, Czech Republic

⁴ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2012 г.)

Получены и охарактеризованы различные формы проводящего полимера (органического полупроводника) — полианилина. Исследованы кривые намагниченности полученных форм. Обнаружено, что в окисленной форме материал демонстрирует магнитный гистерезис при комнатной температуре. Для полианилина без специального легирования магнитными добавками такой результат получен впервые. Тем самым показана возможность управления магнитными свойствами материала при химическом воздействии на пост-полимеризационной стадии.

Работа выполнена в рамках контракта № 16.516.6034 с Министерством образования и науки РФ, программы Президиума РАН № 1, а также проекта CZ.1.05/2.1.00/03.0111 Центра полимерных исследований (Чешская республика) при поддержке совместной программы бюджета Чешской республики фонда регионального развития (ERDF).

1. Введение

Органические магнетики (или иначе молекулярные магнетики) перестали быть экзотикой в конце прошлого века. Был получен достаточно широкий круг органических высокоспиновых материалов на основе комплексов с переносом заряда [1] и радикалов нитроксида [2]. Также в качестве структурных элементов органических магнетиков использовались ароматические амины [3]. В последнее время интенсивно исследуются магнитные свойства высокомолекулярных полисопряженных соединений — электропроводящих полимеров. Показано, что представители этого класса — полианилин, полипиррол, политиофен обладают интенсивным спин-спиновым взаимодействием и перспективны для создания высокомолекулярных органических магнетиков [4]. Разработка материалов этого типа не только поддерживается интересом к фундаментальным проблемам магнетизма, но и является частью общего процесса поиска новых материалов с необычным сочетанием свойств, обеспечивающих новые возможности для техники и технологии [5]. Объектом исследования в настоящей работе являлся органический полупроводник полианилин, относящийся к высокомолекулярным ароматическим аминам.

2. Общая характеристика объекта исследования

Полимерная цепь электропроводящего полианилина (ПАНИ) состоит из регулярно чередующихся бензоль-

ных колец и азотсодержащих групп (рис. 1). Такая структура цепи обеспечивает полисопряжение (регулярное чередование одинарных и двойных связей). Полимерная цепь образует зигзаг, лежащий в одной плоскости, при этом облака π -электронов перекрываются над и под плоскостью цепи.

Носители заряда формируются в таком полимере при его окислении. Центрами окисления ПАНИ служат атомы азота, имеющие не задействованную в химических валентных связях пару электронов. При окислении, т.е. изъятии одного из электронов, в полимерной цепи появляется положительный заряд. Удаление одного из электронов пары означает формирование неспаренного спина. Наличие таких спинов в материале и приводит к нетривиальным магнитным свойствам ПАНИ. Содержание окисленных атомов азота в ПАНИ может меняться от нуля (что соответствует восстановленной форме лейкоэмералдина) почти до единицы (высшая степень окисления — пернигранилин). Наиболее стабильной формой ПАНИ является эмералдин, где окислен каждый второй атом азота (рис. 1).

Положительный заряд, возникающий при окислении в основной цепи, должен быть компенсирован (в химической терминологии стабилизирован) противоионом. Лучшими стабилизаторами носителей заряда ПАНИ являются сильные кислоты. Анион кислоты связан кулоновским взаимодействием с электронной дыркой, образовавшейся при окислении (т.е. при удалении электрона). Взаимодействие ПАНИ с кислотой обратимо и называется протонированием. Удаление стабилизирующей

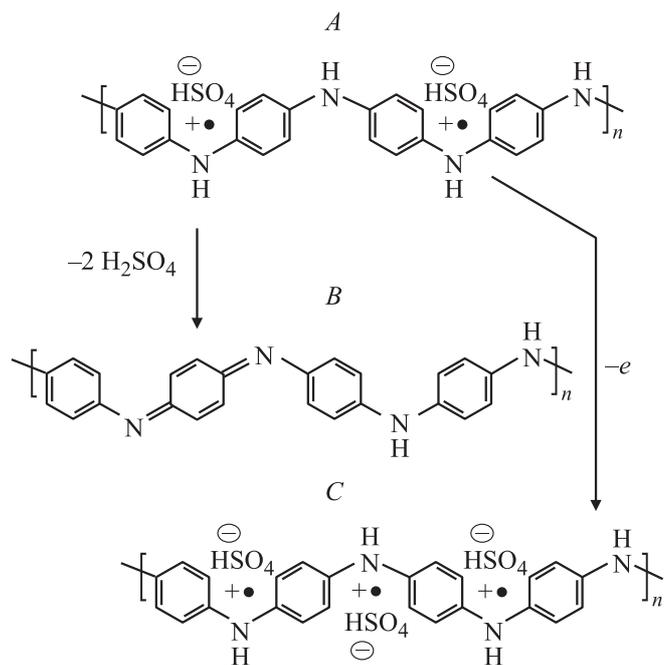


Рис. 1. Структурные формулы различных форм полианилина. А — протонированная эмералдиновая форма, содержащая половину окисленных атомов азота, В — депротонированный эмералдин с наименьшей концентрацией спинов, С — протонированная пернигранилиновая форма ПАНИ, где более половины атомов азота находятся в окисленном состоянии. Жирные точки — неспаренные электроны, не участвующие в ковалентных связях. Знаки плюс символизируют наличие эффективного положительного заряда (дырки), локализованного на атоме азота в результате его окисления.

кислоты (депротонирование) ведет к снижению электропроводности и концентрации неспаренных спинов. Процессы окисления-восстановления и протонирования-депротонирования ПАНИ обратимы. Это создает многообразие форм полимера, обладающих различными свойствами.

В настоящей работе исследованы магнитные свойства ПАНИ, прошедшего различную химическую обработку на постполимеризационной стадии и находящегося в различных состояниях окисления и протонирования.

3. Получение образцов и техника эксперимента

3.1. Материалы. При подготовке образцов большое внимание уделялось чистоте исходных реагентов, тщательности проведения синтеза и последующих операций, с целью не допустить загрязнения образцов магнитными примесями и не изменить морфологию исследуемого материала. Это особенно важно при изучении слабого магнетизма невыясненной природы. На наш взгляд, сравнительное исследование одного и того же исходного материала, магнитные свойства которого меняются при химическом воздействии, не вносящем

примесей и не меняющем морфологию материала, наиболее надежно.

В работе были использованы реагенты фирмы Fluka наивысшей степени очистки, содержащие примеси ионов магнитных металлов в количествах, не превышающих 1 mg/kg. При синтезе ПАНИ и его постполимеризационной обработке не использовались металлические посуда и приспособления. Образцы хранились и транспортировались в герметичной пластиковой упаковке.

3.2. Синтез ПАНИ. Полианилин получен методом окислительной полимеризации анилина [6]. Равные объемы растворов анилина (0.2 М) в серной кислоте (0.2 М) и пероксидисульфата аммония (0.25 М) в воде смешивали при комнатной температуре. В течение 10 min в реакционной колбе шла экзотермическая реакция, сопровождавшаяся изменением окраски реакционной среды и выпадением густого черно-зеленого осадка полимера.

Основным продуктом полимеризации была протонированная эмералдиновая форма ПАНИ. Побочные продукты синтеза, сульфат аммония и серная кислота, а также небольшие количества олигомеров анилина удалялись многократным промыванием осадка в кислых водных средах и метаноле. Выход полимера составлял 95–98%. Далее этот материал будет называться образцом А.

Депротонированная и окисленная до пернигранилина формы ПАНИ (далее образец В и образец С соответственно) были получены из исходного протонированного эмералдина (образец А) путем его химической обработки. На рис. 1 представлены структурные формулы образцов А, В и С.

Депротонированный эмералдин получался путем нейтрализации щелочью серной кислоты, связанной с полимером. Для этого протонированную форму ПАНИ обрабатывали 1 М раствором водного аммиака, затем промывали водой и сушили в вакууме при +60°C.

Окисление эмералдина до пернигранилина осуществлялось путем окисления порошка протонированного эмералдина 0.5 М водным раствором персульфата аммония в 1 М серной кислоте с последующей промывкой 1 М раствором серной кислоты и сушкой образца в вакууме.

Из приведенных на рис. 1 структурных формул видно, что исходная форма является промежуточной по содержанию спинов, депротонированная эмералдиновая форма в идеале не содержит неспаренных спинов, а окисленная пернигранилиновая, наоборот, содержит больше неспаренных спинов, чем исходная форма.

Это подтверждается и результатами других авторов. Исследование различных форм ПАНИ методами ЭПР-анализа с использованием органического эталона спиновой плотности показало, что содержание неспаренных спинов зависит от степени окисления и протонирования полимера [7].

Эмералдиновая форма ПАНИ, допированная до уровня 20% с электропроводностью 10^{-2} S/cm содержит

10^{20} spins/g. При дальнейшем допировании и повышении электропроводности образца спины не определяются. Депротонированная эмералдиновая форма содержит 10^{16} spin/g, что как минимум, на четыре порядка меньше, чем в случае протонированной. Содержание неспаренных спинов в пернигранилине экспериментально не установлено, поскольку образец обладает высокой проводимостью.

4. Характеризация исследуемых материалов

1. Спектры поглощения образцов в видимом диапазоне получены для тонких пленок ПАНИ, нанесенных на покровные стекла методом *in situ* полимеризации [6]. Нанесение пленок на прозрачные подложки происходило одновременно с синтезом порошкообразного осадка. Далее пленки на стеклах подвергались той же химической обработке, что и образцы осадка ПАНИ, поэтому материалы осадка и пленок были идентичными. Измерения поглощения проводились на спектрометре Specord M40.

Спектры поглощения различных форм ПАНИ, представленные на рис. 2, содержат известные полосы $\pi-\pi^*$ -переходов бензольных колец, лежащие в диапазоне 300–380 nm, а также полосу переноса заряда катион-радикального центра. У протонированного эмералдина максимум этой полосы лежит при длинах волн более 800 nm. Идентификация полос проведена в работе [8]. При депротонировании и окислении полоса в области 600–900 nm (поглощение катион-радикала) сдвигается в высокочастотную область. Данные спектроскопии, свидетельствующие о локализации носителей заряда, находятся в соответствии с результатами исследования электропроводности образцов.

2. Электропроводность материалов измерена четырехзондовым методом. Наибольшую электропроводность

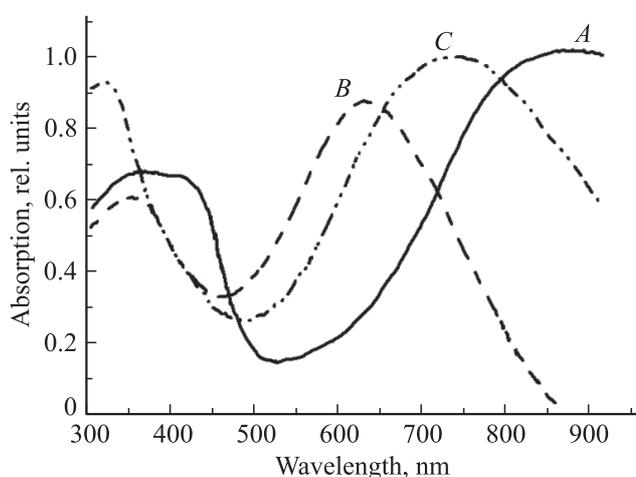


Рис. 2. Спектры поглощения исследуемых форм ПАНИ в видимом диапазоне. А — протонированная эмералдиновая форма, В — депротонированный эмералдин, С — протонированный пернигранилин.

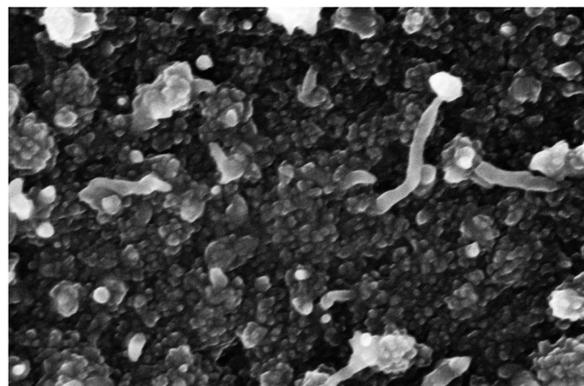


Рис. 3. Морфология протонированной эмералдиновой формы ПАНИ.

обнаруживает протонированный эмералдин, при комнатной температуре удельная электропроводность образца составляла 5 S/cm. Электропроводность депротонированного эмералдинового образца на девять порядков ниже ($3 \cdot 10^{-9}$ S/cm). Окисление эмералдина и переход в протонированную пернигранилиновую форму также снижают электропроводность. Проводимость этих образцов, измеренная четырехзондовым методом, составляла $6.4 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

3. Морфология материала на микроуровне определялась с помощью электронной сканирующей микроскопии. На рис. 3 представлена микрофотография эмералдиновой формы ПАНИ непосредственно после синтеза. Полимер имеет наиболее типичную для ПАНИ гранулярную структуру. Он состоит из сферических частиц-гранул диаметром около 30 nm с редким включением волокон того же диаметра. Частицы однотипны и имеют узкое распределение по размерам. Постполимеризационные методы перевода ПАНИ в другие формы не меняют морфологию полимера, которая остается гранулярной при всех вариантах проводившейся химической обработки.

Таким образом, предварительные спектральные и кондуктометрические исследования показывают, что в результате простых химических процедур исходный материал - протонированная эмералдиновая форма ПАНИ — был переведен в две другие формы. Процесс обработки исключал внесение в материал магнитных ионов и не приводил к изменению морфологии исследуемых образцов.

5. Измерение намагниченности

Кривые намагничивания для порошкообразных образцов полимера измерены на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 в магнитных полях до 6 kG. Измерения проводились на частоте 82 Hz, амплитуда вибраций составляла 1.5 mm.

Для проверки корректности работы установки была измерена намагниченность для хорошо известных

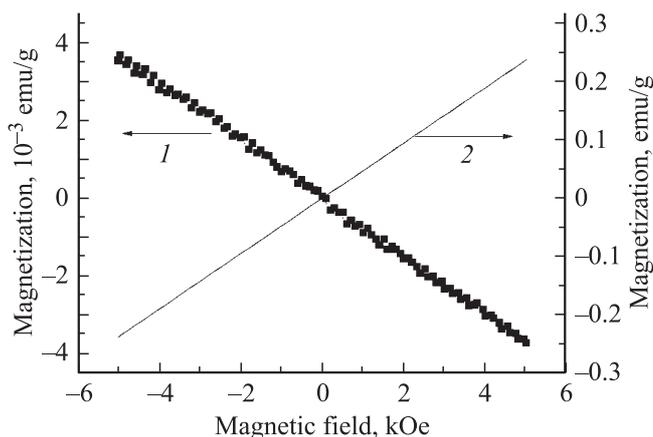


Рис. 4. Зависимость намагниченности от внешнего поля для тестовых материалов: диамагнетика NaCl (1) и парамагнетика FeCl₂ (2).

веществ: диамагнетика NaCl и парамагнетика FeCl₂. Результаты этих измерений представлены на рис. 4.

Видно, что обе зависимости — и для диамагнитного материала, и для парамагнетика — линейны и проходят через начало координат, как и должно быть в случае подобных материалов. Численные значения восприимчивости этих материалов, определяемые по наклону прямых, соответствуют табличным.

6. Магнитные характеристики различных форм ПАНИ

Измеренные зависимости намагниченности M от внешнего магнитного поля H представлены на рис. 5 и 6. В полях выше 1 kG все образцы демонстрируют зависимость $M = M(H)$, характерную для диамагнитного материала. Основные различия образцов наблюдались в области магнитных полей меньше 1 kG.

Образцы протонированного (А) и депротонированного (В) эмералдина в малых полях имеют отрицательную статическую восприимчивость, что характерно для диамагнитных материалов.

Для образца С (протонированного пернигранлина) в области малых магнитных полей демонстрирует гистерезис намагниченности и положительный знак восприимчивости (рис. 6). Область гистерезиса дополнительно показана на вставке этого рисунка. Принято считать, что подобное поведение намагниченности соответствует ферромагнитному (или ферримагнитному) материалу. В области полей выше 1 kG, как уже упоминалось, поведение образца С соответствует диамагнитному материалу.

7. Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, затрагивают вопросы, на которые пока существуют лишь предположительные ответы. Еще более

проблематично предложить общую картину явлений и взаимодействий, проявившихся в эксперименте.

7.1. Диамагнитные формы ПАНИ. Зависимости намагниченности от внешнего поля для двух из исследованных материалов во всем диапазоне полей имеют диамагнитный характер. Это линейные зависимости с отрицательным наклоном (рис. 5). На экспериментальных зависимостях наблюдаются также небольшие нелинейности, природа которых требует дальнейшего исследования.

Наблюдавшаяся диамагнитная характеристика для образца В не вызывает вопросов. Эта модификация материала с наименьшим содержанием спинов (в идеале бесспиновая) получена из спин-содержащей формы (образец А). Объяснения требует диамагнитный характер кривой намагничивания образца А, содержащего

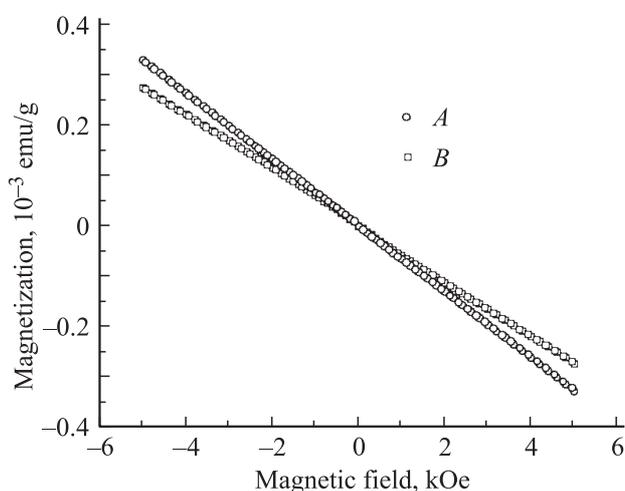


Рис. 5. Кривые намагничивания диамагнитных образцов полианилина (образцы А и В).

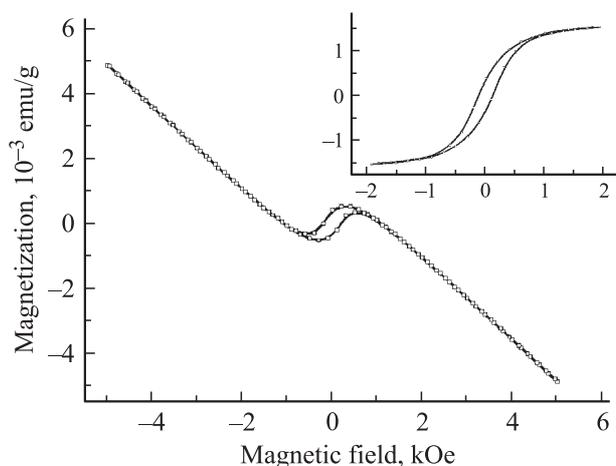


Рис. 6. Гистерезисный ход кривой намагничивания образца С. На вставке более крупно показана гистерезисная часть кривой намагниченности в области малых полей ($H < 2$ kOe), где из экспериментально полученной зависимости вычтена линейная по полю (диамагнитная) составляющая.

половину окисленных атомов азота и, следовательно, существенную долю неспаренных спинов.

Причина этого понятна и состоит в следующем В подавляющем большинстве случаев заполненные электронные оболочки обнаруживают диамагнетизм. При наличии неспаренных спинов образец становится парамагнитным. По абсолютной величине магнитные восприимчивости парамагнетиков обычно на один-два порядка больше восприимчивости диамагнетиков. Поэтому в случае сосуществования этих механизмов вклад парамагнетизма, как правило, заметно превышает вклад диамагнетизма и является результирующим; магнитная восприимчивость должна менять знак.

В случае ПАНИ основной вклад в диамагнетизм обеспечивают бензолные кольца, составляющие цепь полимера. Бензолные кольца, так же как нафталин, антрацен и другие плоские ароматические молекулы, имеют аномально большую диамагнитную восприимчивость, в среднем на два порядка превышающую диамагнитную восприимчивость других веществ. Величины приводятся в физических справочниках. Причина этой аномалии известна: в ароматических молекулах под действием внешнего поля возникают кольцевые электрические токи, аналогичные мейснеровским токам в сверхпроводниках. Эффект аномального диамагнетизма ароматических молекул и есть следствие сверхпроводимости электронов на внутримолекулярном уровне, которая существует до температур выше комнатной.

Аномально высокий диамагнетизм бензолных колец и является причиной того, что результирующая восприимчивость высокоспиновых образцов типа *A* является диамагнитной. У образца *A* парамагнитный вклад меньше по абсолютной величине, чем вклад диамагнитных фрагментов полимерной цепи. Восприимчивость этой формы — результат частичной компенсации диамагнетизма более слабым парамагнетизмом. В свою очередь восприимчивость формы *B* в большей степени определяется диамагнитным механизмом, поэтому зависимость намагниченности от поля для формы *B* имеет больший наклон.

7.2. Проявление магнитоупорядоченного состояния. Гистерезисное поведение намагниченности ПАНИ однозначно зафиксировано в наших экспериментах у образцов, прошедших окислительную обработку. Поскольку большинство синтезированных в настоящее время молекулярных магнетиков проявляет магнитные свойства при существенно более низких температурах [9], само наблюдение магнитного гистерезиса при комнатной температуре нетривиально. Заметим, что на основании наших данных нельзя разделить ферро- и ферримагнетизм, далее проанализированы аргументы других авторов.

Опубликованы работы, в которых гистерезис на кривой намагничивания получен для ПАНИ, легированного магнитными ионами или радикалами. Так, в [10] ферромагнетизм при комнатной температуре был достигнут у ПАНИ, легированного солью никеля. В работе [11]

ПАНИ химически связывали с молекулами TCNQ, образующими стабильные высокоспиновые радикалы. Это позволило получить выраженные магнитные свойства при комнатной температуре; авторы работы [11] относят полученный ими материал к ферримагнетикам.

Уже упоминавшееся многообразие форм ПАМИ не позволяет провести прямое сравнение наших результатов с результатами других авторов. Однако поскольку вопрос о механизме магнетизма для этого материала еще не вышел за рамки обсуждений на качественном уровне [1,12], предположения о возможных механизмах магнитных взаимодействий, в том числе опубликованные другими авторами, следует обсудить.

Если представлять объект — полианилин — как одномерные цепочки спинов (неспаренных электронов на атомах азота), то ответ на этот вопрос известен. Ферромагнетизм в подобном объекте существовать не может, вне зависимости от конкретного механизма и силы взаимодействия между спинами, поскольку упорядоченное состояние в принципе не может существовать в одномерных системах [13].

Здесь, однако, отметим, что строгий запрет на упорядочение в одномерной системе относится к идеальному бесконечному одномерному объекту, а запрет по отношению к конкретному объекту может быть неправомерен. Перечислим морфологические факторы, которые, на наш взгляд, могут обеспечить снятие запрета в данном случае. Прежде всего, реальный материал состоит из многих цепей конечной длины, частично перекрывающихся друг с другом, взаимодействие между которыми не бесконечно мало. Этого достаточно, чтобы указанный выше запрет не мог распространяться автоматически на исследуемый материал.

Другой механизм, который также может обеспечить снятие запрета на ферромагнетизм в цепном полимере, предложен в [14]. В этой работе рассматривается ветвление цепей и появление за счет этого двумерных кластеров.

Еще более важным фактором может быть существование кластеров-гранул с плотной квазикристаллической сердцевиной. Такая структура зерен ПАНИ была обнаружена методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в работе [15] (рис. 7). Существование гранул фактически означает, что исследуемый материал является объемным, и наблюдение ферромагнетизма в нем не противоречит существующим представлениям.

Учет квазикристаллического строения сердцевины кластеров мог бы дать ответ и на другие вопросы. В частности, это может быть одной из причин малости величины ферромагнитной составляющей магнитного момента (определяемой по амплитуде гистерезиса) относительно диамагнитного момента материала. Такое соотношение можно легко объяснить малостью массы вещества в квазикристаллических сердцевинах по отношению к материалу в целом.

Большое расстояние между локализованными спинами является фактором, который должен затруднять

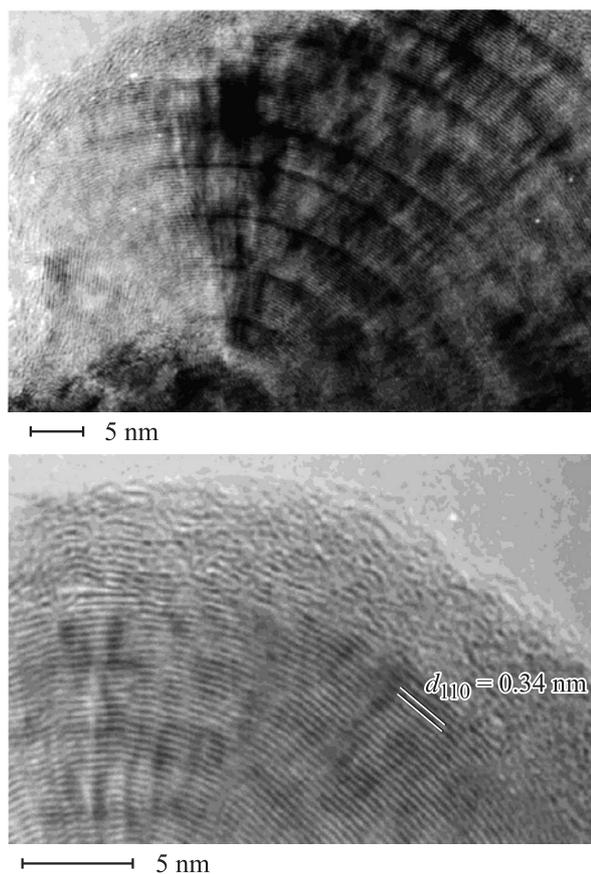


Рис. 7. Кристаллическая структура центральной области гранул ПАНИ. Данные сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения. Воспроизведено из работы [15] с разрешения ACS Publications.

возникновение магнетизма. Если считать, что в ПАНИ элементарные магнитные моменты (спины) принадлежат неспаренным электронам атомов азота, то расстояние между ними в полимерной цепи должно быть более 1 nm, что, как минимум, исключает возможность прямого обменного взаимодействия. А в квазикристаллических областях атомы азота соседних цепей располагаются на существенно меньших расстояниях, чем расстояния между ближайшими атомами азота одной полимерной цепи. В работе [16] проведен детальный рентгеновский анализ кристаллических форм ПАНИ и рассчитаны параметры кристаллографических ячеек. Показано, что расстояние между атомами азота соседних цепей составляет 0,6 nm. Это также может способствовать усилению обменного взаимодействия между магнитными моментами.

В работе [12] высказано предположение, что ферромагнетизм ПАНИ может обеспечиваться концентрационным (кинетическим) механизмом взаимодействия между магнитными моментами. Идея этого механизма восходит к работе [17] и далее развивалась Нагаевым (см., например, [18]). Однако экспериментальные исследования авторов [19] на материале даже с более выраженными магнитными свойствами показали малость

эффекта и, следовательно, недостаточность этого механизма для обеспечения ферромагнетизма при комнатной температуре.

В уже упомянутой работе [11] рассмотрены обменные взаимодействия спинов, локализованных на атомах азота, через электронную плотность бензольных колец и указывается, что в материале существуют как ферромагнитные, так и антиферромагнитные взаимодействия. Авторы [11] считают, что в конкретном материале, исследованном ими, возникают неэквивалентные противоположно направленные магнитные подрешетки, так что этот материал — производное ПАНИ — является ферриманетиком.

Близкие идеи о поведении магнитных моментов в ПАНИ высказаны в [20]. Среди других предположений в этой работе указывается, что магнитные моменты взаимодействуют на недеформированных участках цепей, так что образуются группы электронов с различным суммарным моментом, отличным от спина единичного электрона.

Возможно, в предположении о существовании в разных областях полимерных цепей обменных констант с положительными и отрицательными знаками содержится ключ к объяснению магнитного поведения ПАНИ. Реальные полимеры не представляют собой идеальные прямые цепи с фиксированными углами между связями и элементами. Деформация цепей, обусловленная типом молекулярной структуры, почти никогда не контролируется исследователями. В свою очередь изменение углов и расстояний может менять величины и даже знаки обменных интегралов на отдельных участках полимерной цепи. Именно различие надмолекулярной структуры или ее изменение может являться причиной часто встречающегося расхождения результатов разных авторов или обнаруженного в [11] изменения магнитных свойств одной из производных ПАНИ со временем. В свете этого предположения магнетизм ПАНИ, скорее всего, не обеспечивается одним конкретным типом магнетизма; реальный материал представляет собой неоднородную среду, состоящую из областей с различными свойствами (от ферромагнетизма до диамагнетизма).

8. Заключение

В работе продемонстрирована возможность управления магнитными свойствами проводящего полианилина с помощью химической обработки полимерного материала. Характер воздействий, изменяющих магнитные свойства, не был связан с внесением магнитных добавок, что доказывает собственный характер магнетизма полианилина. В одной из трех исследованных форм (высшее состояние окисления — пернигранилин) он характеризуется магнитоупорядоченным состоянием при комнатной температуре. Обнаруженное изменение магнитных свойств на качественном уровне согласуется с имеющимися представлениями о природе и структуре этого материала.

В то же время относительно механизмов, ответственных за магнетизм полианилина, могут быть сделаны лишь гипотетические предположения. Существенно большее число параметров, необходимых для характеристики полимерного материала, по сравнению с традиционными твердотельными объектами (например, конформационные характеристики полимерных цепей) оставляет, на наш взгляд, возможности для многих предположений и требует дальнейшего исследования.

Список литературы

- [1] P.M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holezer, S. Donovan, G. Gruner, J.D. Thompson. *Science* **253**, 301 (1991).
- [2] R. Chialelli, M.A. Novak, A. Rassat, J.L. Tholence. *Nature*, **363**, 147 (1993).
- [3] M.M. Wienk, R.A.J. Janssen. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 4492 (1997).
- [4] A. Ito, K. Ota, K. Tanaka, T. Yamabe. *Macromolecules*, **28**, 5618 (1995).
- [5] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. *Handbook of conducting polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization*. CRC Press, Boca Raton (2007). P. 1238.
- [6] J. Stejskal, I. Sapurina, J. Prokes, J. Zemek. *Synth. Met.* **105**, 195 (1999).
- [7] X.-L. Wei, A.J. Epstein. *Synth. Met.* **84** 791, (1997).
- [8] A.A. Nekrasov, V.F. Ivanov, A.V. Vannikov. *J. Electroanalytic Chem.* **482**, 1, 11, (2000).
- [9] O.R. Nascimento, A.J.A. Oliveira Pereira, E.C. Correa, L. Walmsley. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 035 215 (2008).
- [10] Y. Zhang, C. Zhu, J. Kan. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 3024 (2008).
- [11] N.A. Zaidi, S.R. Giblin, I. Terry, A.P. Monkman. *Polymer* **45** 5683 (2004).
- [12] Г.И. Зверева, Б.З. Лубенцов, А.П. Моравский, О.А. Бочкова, В.Н. Спектор, А.А. Овчинников. *ДАН.* **354**, 5, 635 (1997).
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. 2-е изд. Наука, М. (1964) с. 564.
- [14] N. Spitzeris, R.E. Ward, T.Y. Mayer. *Macromolecules* **31**, 3158 (1998).
- [15] L. Mezoralles, S. Folch, P. Colomban. *Macromolecules* **32**, 8504 (1999).
- [16] J.P. Pouget, M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid. *Macromolecules* **24**, 779 (1991).
- [17] С.В. Вонсовский, А.А. Самохвалов, А.А. Бердышев. *Helv. Phys. Acta* **43**, 9 (1970).
- [18] Э.Л. Нагаев. *УФН* **117**, 3. 437 (1975).
- [19] М.М. Афанасьев, М.Е. Компан, И.А. Меркулов. *ЖЭТФ* **71**, 12, 2068 (1976).
- [20] А.В. Куликов, М.Н. Шишлов. *Изв. РАН. Сер. хим.* **5**, 890 (2010).