

УДК 541.6:541.311.33

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. А. Дулов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1853
II. Специфические свойства полупроводниковых полимеров	1855
1. Химическое строение молекулы и структура вещества	1855
2. Электрические свойства	1857
3. Статическая магнитная восприимчивость и широкий сигнал ЭПР	1861
4. Узкий сигнал ЭПР	1862
III. Природа узкого сигнала ЭПР	1864
IV. Механизм электропроводности	1866
V. Связь электрических и магнитных явлений и общие теории специфических эффектов в органических полупроводниках	1870

I. ВВЕДЕНИЕ

Полимеры с сопряженными связями занимают сейчас центральное место в интересном новом классе соединений — органических полупроводников, куда входят также низкомолекулярные однокомпонентные соединения с сопряженными связями (например, конденсированные ароматические системы, красители и т. д.), индивидуальные комплексы с переносом заряда (КПЗ), некоторые биологические объекты (например, белки) и угли. Именно благодаря интенсивным исследованиям таких полимеров, синтез которых впервые стали осуществлять лишь в конце 50-х годов, ¹⁻⁴ пробудился интерес к этой проблеме и возникла пограничная область — физика и химия органических полупроводников*. Главное достоинство работы с полимерами — возможность целенаправленного изменения химического строения и структуры при синтезе неограниченного числа объектов для выяснения природы особых свойств органических полупроводников и для модифицирования этих свойств в желаемом направлении.

За последние годы появилось много обзоров и монографий, посвященных методам синтеза ²⁴⁻²⁷ и свойствам полупроводниковых полимеров ^{13-17, 21, 28-37}. В настоящее время известно, что полимеры с сопряженными связями, так же как органические полупроводники других классов, обладают специфическим электронным строением и определенной структурой, которые обуславливают комплекс необычных для органических соединений свойств: особое электрическое и магнитное поведение, высокую термостабильность, плохую растворимость, специфическую реакционную способность (в частности — каталитическую активность**).

* Достижения в области исследования органических полупроводников различных классов рассмотрены в ряде книг и обзоров ⁵⁻²³.

** Работы по каталитическим свойствам полупроводниковых полимеров, уже довольно многочисленные, здесь за недостатком места не рассматриваются. См. например ³⁸⁻⁴³, а также стр. 1863.

и т. д. В данном обзоре, охватывающем литературу до января 1966 г. (и отдельные более поздние работы), рассмотрены главным образом электрические, магнитные и структурные исследования, проведенные к настоящему времени для перечисленных ниже типов полимеров с сопряженными связями.

Карбоцепные полимеры

А. С АЦИКЛИЧЕСКОЙ ИЛИ АЛИЦИКЛИЧЕСКОЙ ЦЕПЬЮ СОПРЯЖЕНИЯ

1. Поливинилен («полиацетилен»), полученный дегидрохлорированием поливинилхлоридов (ПВХ) ¹, 44–55, дегидратацией поливинилового спирта (ПВС) ^{56–62}, полимеризацией ацетиленов ^{63, 64} и поликонденсацией ацетальдегида ^{65, 66}.
2. Замещенные поливинилены: полифенилацетилен ^{2, 3, 65, 67–75} и другие ^{38, 39, 64–66, 76–90}.
3. Полиацетилен (полиин) — $(C \equiv C)_n^-$ или $(C = C)_n^- = 61, 91–93$.
4. Полициклопентадиен ^{94–97}.

Б. С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЯДРАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ

1. Полифенилен ^{64, 67, 71, 98–101}, полифениленполивинилены ^{102, 103} и блок-сополимеры полифенилена ^{98, 104, 105}.
2. «Полибензолы», полинафталин и другие полиацены ^{64, 87, 97, 106, 107}.
3. Полиариленихиноны ^{67, 108–111}.
4. Полиарилениполиацетилены с тройными связями в цепи сопряжения ^{39, 61, 91, 112–124}.

Гетероцепные полимеры

1. Содержащие азот в цепи сопряжения: полиакрилонитрил* (ПАН) ^{4, 1, 48, 78, 123–147} и другие полинитрилы ^{66, 132, 148–159}, парадианилен ¹³², полиазофенилены ^{67, 99, 105, 160–167, 217, 392, 393}, полишиффовы основания ^{132, 168–177}, полиазины ^{175, 178–180}, полиариленамины ^{181–185}, полиаминохиноны ^{186–188}, полиазоариленихиноны ¹⁸⁹, политриазены ^{67, 190}, полипиридины ^{191–196}, полипиррол** ^{197, 198}, политетрадианилен ^{155, 199–201}, анилиновый чернильный ^{172, 202, 203} и другие ^{49, 196, 204–210}.
 2. Содержащие кислород в цепи сопряжения: поликсантены или полиацетиленовые радикалы ^{48, 100, 172, 208, 211–216} и другие ^{16, 48, 50, 124, 178, 180, 217, 218}.
 3. Содержащие серу в цепи сопряжения ^{107, 178, 180, 208, 217, 219, 220}.
- Кроме того, исследован ряд хелатных полимеров** с атомами N, O и S в цепи сопряжения (см., например, ^{221–224}).

Хелатные полимеры (поликоординационные соединения)

Сюда относятся полифталодианилены ^{225–232}, политетрадианилены ^{97, 200, 233–243}, полиферроцены ^{17, 67, 208, 156, 216, 244–249} и другие ^{58, 67, 112, 186, 221–224, 250–268}. В качестве основы этих полимеров используются хелатные комплексы как переходных (Cu, Fe, Co, Ni, Mn и т. д.), так и непереходных металлов (Mg, Zn, Cd, Hg).

* Система сопряженных связей и полупроводниковые свойства возникают только после термообработки.

** Следует подчеркнуть, что полимеры сохраняют специфические электрические и магнитные свойства даже тогда, когда непрерывная цепь сопряжения в молекуле нарушена мостиками из указанных гетероатомов или другими группировками ($-CH_2-SO_2-$, бифенилен и др.) — см. стр. 1855 и 1858.

Другие типы полупроводниковых органических полимеров

1. Продукты радиационно-термической обработки полиэтилена²⁶⁹⁻²⁷⁹ и полиакрилонитрила^{131, 280}.
2. Композиции полимеров с металлическими порошками^{231, 281-288}.
3. Комплексы различных полимеров с галоидами^{74, 174, 185, 197, 198, 205, 211, 289-294} и с другими неорганическими веществами^{51, 295, 296}, с органическими молекулами^{185, 290, 295, 297, 298}, а также с O_2 ^{74, 195, 198, 275}.

II. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

1. Химическое строение молекулы и структура вещества

Электронные характеристики органических твердых веществ, способных кристаллизоваться только в виде молекулярных решеток, определяются, с одной стороны, свойствами отдельных молекул, а с другой, — способом упаковки этих молекул и взаимодействиями между ними, т. е. параметрами всего твердого тела. Целесообразно рассматривать эти два фактора раздельно.

С точки зрения *химического строения молекулы* главной особенностью всех полупроводниковых полимеров является система сопряженных π -связей. Свойства этой системы проявляются: 1) в окраске: углубление цвета с ростом сопряжения в молекуле (до черного, например, при прогреве до 400°)^{3, 45, 59, 64, 72, 121, 122, 177, 299} и ослабление окраски при нарушении сопряжения^{45, 122, 123, 125, 180}; 2) в ИК-спектрах: появление новых характеристических полос^{49, 59, 60, 83, 91, 93, 129, 239, 299, 301} и резкое усиление фонового поглощения^{98, 239, 248, 302, 303}; 3) в УФ спектрах: появление интенсивного характеристического поглощения^{133, 134, 167, 242}; в спектрах флуоресценции^{69, 304-306}; 5) в электрических свойствах (см. раздел II, 2).

Однако работы последних лет показали, что первоначальные представления о молекуле полупроводникового полимера как об одномерном кристалле с непрерывной системой сопряженных π -связей^{30, 307} неверны. На это указывает ряд фактов. Ход изменения цвета полимеров, наблюдаемый обычно в процессе прогрева и облучения (желтый — коричневый), не соответствует последовательности, которая должна проявляться в случае постепенного удлинения системы сопряжения (желтый — красный — пурпурный — синий)⁵². Прогревание полимеров не сопровождается явным длинноволновым сдвигом максимума поглощения в УФ спектрах, а вызывает лишь увеличение интенсивности в области длинноволнового спада^{133, 134, 242}. При термообработке полиметилвинилкетона³⁰⁰ (в отличие, правда, от ПАН²⁹⁹) не обнаружено длинноволнового сдвига в ИК спектрах. Нарушение сопряжения в полимерной цепи путем введения мостиковых групп (CH_2 , O, N, бифениленовой группировки, в которой, по данным ЯМР, ядра не располагаются в одной плоскости⁹⁹, и т. д.) не приводит к резкому ухудшению электрических свойств^{81, 122, 124, 164, 165, 175, 176, 178, 180, 184}. Наконец, из спектров флуоресценции видно, что увеличение молекулярного веса не сопровождается ростом длины сопряженной системы⁶⁹, а спектры ЭПР, которые иногда для растворов обнаруживают сверхтонкую структуру^{49, 185}, показывают, что неспаренный электрон локализован по области всего из 2—7 мономерных звеньев^{56, 68, 74, 123}.

Из всего этого следует, что непрерывная цепь сопряжения в полупроводниковых синтетических полимерах обычно имеет весьма ограниченную длину (по-видимому, в несколько звеньев). Каковы бы ни были

причины такого явления*, сам факт означает, что минимальная протяженность непрерывной сопряженной системы π -связей, необходимая для возникновения специфических электронных свойств полимеров, не превышает размеров сопряженных систем в низкомолекулярных однокомпонентных соединениях и в индивидуальных КПЗ. Такой вывод служит одним из доводов в пользу общности электронной природы всех органических полупроводников.

Переходя к рассмотрению *структуры твердого тела* полупроводниковых полимеров, нужно предварительно подчеркнуть, что структура эта образуется олигомерными молекулами. Действительно, в большинстве работ не удается получить молекулярный вес, превышающий 3000, или степень полимеризации свыше 10 (см. например, 2, 83, 120, 122, 160, 185, 194, 195, 308, 309). Причины такой «олигомерности» заключаются, по мнению Берлина^{15, 160, 309}, в постепенной дезактивации радикалов с ростом длины сопряженной цепи из-за возрастающей делокализации неспаренного электрона. Однако не все процессы полимеризации идут через радикалы (например, дегидратация поливинилового спирта, дегидрохлорирование поливинилхлорида, «ониевая» полимеризация) и поэтому, возможно, следует предположить постепенную дезактивацию любого (а не только радикального) реакционного центра или принять во внимание ухудшение растворимости продукта с ростом степени полимеризации³⁰⁸, тем более, что полимеры с сопряженными связями склонны к ассоциациям в растворах (аномалия вязкости).

Благодаря низкому молекулярному весу полупроводниковые полимеры могут находиться не только в аморфном состоянии, но и давать кристаллы с молекулярной решеткой^{61, 122, 135 **}. Межмолекулярные взаимодействия в такой решетке в целом довольно слабы, о чем свидетельствуют как плохая электропроводность этих кристаллических полимеров, так и легкость разрушения решетки при нагреве: обычно уже при 200—300° олигомер становится аморфным^{57, 59, 60, 122, 181, 310}, хотя в начальной стадии (до 200°) иногда наблюдается некоторый рост кристалличности^{57, 59, 310, 311}.

Однако в этой слабой решетке содержатся отдельные прочные образования, как явствует из сохранения в растворах сигнала ЭПР^{3, 49, 68, 83, 105, 195, 306, 312} с неизменной концентрацией неспаренных спинов^{3, 68, 195}, из аномалии вязкости при больших разбавлениях^{135, 160—162, 184, 190, 195, 313}, и из идентичности электронных спектров в твердом состоянии и в растворе, наблюдавшейся для КПЗ на основе полимеров²⁹³. Возможная природа таких прочных образований рассмотрена в разделе III.

Легкость разрушения молекулярной решетки полимеров при нагревании обусловлена не только непрочностью такой решетки, но и тем, что при этом возникает специфическая аморфная структура^{47, 59, 61, 98, 122, 175, 181}, в которой сильно облегчаются взаимодействия между π -электронными системами и полярными группами олигомерных молекул. Это проявляется как в интенсивном протекании химических процессов^{59, 60, 129, 133, 134, 146, 170, 299, 300}, так и в электрических и магнитных свойствах (см. раздел II, 2 и 3). Совокупность имеющихся данных свидетельствует, что специфическую структуру полупроводниковых полимеров образуют участки со значительным числом сопряженных связей (обычно

* Вероятно, отчасти это можно объяснить просто малой степенью полимеризации, характерной для полимеров с сопряженными связями (см. ниже), а отчасти — спонтанными нарушениями в процессе синтеза сопряженной системы.

** Отмечены некоторые закономерности, указывающие на зависимость степени кристалличности от строения молекулы^{61, 122, 165, 175}. Интересно также, что посредством давления или вытяжки можно создавать некоторую преимущественную ориентацию макромолекул и в слабокристаллических полимерах^{57, 128, 130}.

это системы конденсированных ароматических колец), разделенные неупорядоченными областями со слабым сопряжением^{47, 55, 122, 128, 135, 143, 191, 200, 227, 237, 242, 269, 270, 275} (см. стр. 1867).

Прогрев при повышенных температурах (выше 500—600°) приводит к постепенному росту размеров сопряженных участков и медленному повышению упорядоченности структуры^{47, 59, 123, 144, 146, 147, 275, 314, 315}, т. е. приближает полимеры по свойствам к углям. Правда, иногда процессы сшивания в трехмерную структуру могут быть, по-видимому, несколько заторможены^{78, 120, 316}. В частности, в работах^{61, 91–93, 314, 317} обнаружена зависимость структуры продуктов пиролиза от строения звена исходных молекул и показана возможность получения углей не паркетной, а цепочечной (полииновой или кумуленовой) структуры.

Как явствует из обсуждаемого в последующих разделах материала, для понимания закономерностей в изменениях специфических свойств полупроводниковых полимеров необходимо учитывать характер взаимодействия двух рассмотренных факторов — химического строения молекулы и структурной упорядоченности вещества^{124, 165, 175}.

2. Электрические свойства

Полимеры с сопряженными связями могут иметь электрические характеристики в широком диапазоне значений: от диэлектрических (подобно низкомолекулярным органическим полупроводникам и слабым КПЗ) до полуметаллических (подобно сильным КПЗ и углям). Значения удельной электропроводности σ варьируют от 10^{-15} до $10^2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, величины энергии активации проводимости E_σ — от 2 до 0,01 eV*. Обратимая температурная зависимость σ носит типичный полупроводниковый характер: электропроводность экспоненциально растет с температурой T по закону $\sigma = \sigma_0 e^{E_\sigma/kT}$.

Отсутствие поляризационных эффектов при пропускании тока свидетельствует о том, что проводимость имеет электронную, а не ионную природу^{57, 58, 111, 172, 198, 201, 214, 272, 295 **}. На электрические свойства сильно влияет адсорбция кислорода^{78, 85, 122, 127, 135, 176, 198, 229, 247, 248, 253, 290 ***} и других веществ^{48, 51, 57, 181, 197, 198, 205, 225, 259, 270}, а также давление^{177, 215, 294, 318}, освещение (см. стр. 1860), радиация^{134, 272, 319}. В случае не очень высоких сопротивлений поверхностная проводимость, по-видимому, не искажает результатов^{57, 135, 217}. Хотя в некоторых работах указывается, что измерения на постоянном токе не дают достаточно полной информации об электронных свойствах полимеров^{200, 237}, тем не менее идентичность основных выводов, сделанных из измерений на переменном^{144, 200, 201, 233, 237, 238, 243, 268, 269, 271, 277} и на постоянном токе (см. раздел IV), а также совпадение, полученное при измерениях проводимости на постоянном и переменном токе для полифталоцианинов²³⁰, позволяет считать метод постоянного тока, используемый в подавляющем большинстве работ по органическим полупроводникам, вполне корректным. В связи с тем, что пока еще недостаточно ясны конкретные механизмы электропроводности (см. разделы IV и V), нельзя однозначно связывать изломы, часто наблюдаемые на прямых зависимости $\lg \sigma$ от $1/T$, с переходом от примесной проводимости к собственной, тем более что расчеты

* Для некоторых полимеров обнаружены полуметаллические характеристики: $E_\sigma \leq 0$ ^{132, 172}.

** В некоторых работах отмечается возможность ионной проводимости^{54, 111, 129, 201, 272, 312}, хотя поляризационные эффекты необязательно свидетельствуют об ионном механизме¹¹¹.

*** Хотя в ряде работ указывается на отсутствие кислородных эффектов^{57, 68, 154, 178, 179, 181}.

Поля для полиаценхионных радикалов^{172, 214}, по-видимому, исключают возможность примесной проводимости за счет посторонних загрязнений. Вообще в случае столь неоднородных систем, как полидисперсные сопряженные полимеры, вряд ли имеет смысл говорить о собственной проводимости, а термин «примесная»^{145, 277} может означать только то, что в подобных полимерах (за исключением высокотемпературных) молекулы или участки с достаточной степенью сопряжения, способной обеспечить заметную ионизацию при обычных температурах, составляют лишь малую долю в общей массе вещества. Исследования полупроводниковых полимеров показывают, что закон Ома в ряде случаев соблюдается до 10^3 — 10^4 В/см^{169, 179, 201}, хотя иногда отмечаются отклонения уже в весьма малых полях, порядка 10—100 В/см^{64, 214}.

Знак носителей тока (по термо-э. д. с.) может быть как положительным, так и отрицательным. Однако кислород всегда изменяет термо-э. д. с. в положительную сторону^{127, 135, 136, 154, 229, 269}, поэтому возможно, что в противоположность первоначальным представлениям об органических полупроводниках⁵ носителями тока в них являются преимущественно электроны (как это следует из большинства измерений в вакууме), а дырочная проводимость — результат адсорбции O₂. Интересно, однако, что для некоторых полимеров удалось осуществить истинный p — n -переход^{271, 320}.

Электрические свойства полимеров определяются двумя факторами: строением молекулы и структурой вещества. Что касается *молекулярных параметров*, то необходимым условием полупроводникового поведения органических веществ является система сопряженных π -связей в молекуле. С ростом числа π -электронов должно происходить снижение потенциала ионизации, возрастание сродства к электрону⁷⁵ и увеличение поляризуемости — как это установлено в ряду низкомолекулярных соединений с конденсированными ядрами¹⁴². В случае полимеров это проявляется в улучшении электрических характеристик с появлением и ростом числа сопряженных кратных или ароматических связей в цепи полимера^{45, 59, 61, 129, 133, 134, 167, 177, 214, 221, 253, 257} и в противоположных эффектах при нарушении сопряжения вследствие либо некопланарности ароматических колец^{81, 122, 124, 175, 184, 217, 253}, либо введения в сопряженную цепь алифатических, кислородных или серных мостиков^{122, 124, 164, 165, 175, 176, 178, 180, 217, 319}. Поль¹⁷² обнаружил увеличение проводимости с ростом числа ароматических π -связей в полиаценхионных радикалах, аналогичное зависимости Эли и Парфитта* для низкомолекулярных органических соединений^{7, 321, 322}. Другая аналогия с низкомолекулярными сопряженными системами — рост электропроводности** при введении в цепь сопряжения атомов азота^{30, 171, 192, 196, 230}, обусловленный как облегчением делокализации π -электронов, так и повышением полярности молекул (см. стр. 1866). Сопряженная π -электронная система обуславливает повышенные значения диэлектрической постоянной²⁹ и поляризуемости³²³. Строение молекулы может влиять на электрические свойства также вследствие изменения межмолекулярных взаимодействий: введение боковых заместителей затрудняет проводимость^{108, 110, 217, 228}, а увеличение

* Правда, в работе⁶⁴, отмечается неизменность электропроводности в ряду: полибензол — полинафталин — полиантрацен.

** В полифталоцианине меди обнаружено увеличение проводимости при частичном удалении азота из полимера²³⁰, однако при этом, вероятно, сильно менялась структура. Вейс и сотрудники¹⁹⁶, полагают, что улучшение электропроводности за счет азота должно наблюдаться только в том случае, если все введенные азотные группы будут обладать либо только акцепторными, либо только донорными свойствами.

гибкости цепи, облегчающее межмолекулярные контакты, улучшает электропроводность^{165, 180, 249, 324}.

Зависимость электрических свойств от *структуры всего полимера* видна, например, из их улучшения с ростом упорядоченности в упаковке молекул^{63, 232, 238} и из влияния растяжения и сжатия^{128, 130, 144}, что объясняют изменением свойств межмолекулярных барьеров^{128, 130, 232}. Однако в других случаях, наоборот, уменьшение кристалличности вызывает падение сопротивления^{59, 61, 122, 175}, что связывается с нарушением копланарности соседних конденсированных колец в кристаллических полимерах¹⁷⁵ или с разрушением решетки молекулярных кристаллов^{122*}. Иногда же упорядоченность вообще не оказывает влияния на электрические свойства^{57, 59, 178, 295}. Такая маскировка роли структуры обусловлена, с одной стороны, доказанной конкуренцией упорядоченности вещества и сопряжения в молекуле^{165, 180}, а с другой,— влиянием адсорбции газов.

Что касается относительной роли упорядоченности и сопряжения, то совершенно очевидно, что чем более гибкими будут молекулярные цепи, тем более плотно окажутся они упакованными и тем благоприятнее будут условия для межмолекулярных электронных переходов, которые и определяют электрические свойства органических полупроводников (см. раздел IV). Однако введение в сопряженную цепь групп, увеличивающих гибкость (в частности — метиленовых мостиков), нарушает сопряжение в молекуле и, следовательно, затрудняет отрыв электронов. Поэтому может оказаться, что при введении в сопряженную цепь одиночных групп — CH_2 — повышается кристалличность и улучшаются электрические свойства вследствие облегчения межмолекулярных переносов, тогда как введение более длинных мостиков — CH_2CH_2 —, приводящее к дальнейшему росту упорядоченности, тем не менее вызывает ухудшение электрических свойств за счет снижения степени сопряжения^{165, 180}. Отсутствие улучшения электрических свойств в серии соединений с возрастающим числом двойных связей в полиеновой цепи^{325, 326}, также, вероятно, свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса проводимости является межмолекулярный перенос электронов.

Изменения электрических свойств, вызванные *адсорбцией*, выявляют ся по обратимости эффектов. Влияние адсорбции доказано, в частности, измерениями при прогреве в вакууме^{78, 127, 130, 135, 136, 247, 248}. В некоторых работах удалось связать изменения проводимости с конкретным адсорбентом: с O_2 ^{64, 78, 85, 176, 198, 229, 230, 259, 269}, с H_2O ^{57, 181, 225, 239}, с этиленом^{196, 198}. При этом показано, что адсорбция O_2 в большинстве случаев приводит к росту сопротивления и энергии активации проводимости для полимеров как *n*-, так и *p*-типа^{64, 78, 85, 176, 198, 229, 259**}, аналогично тому, что наблюдалось для красителей. Влияние O_2 уменьшается с ростом температуры предварительной термообработки, и у полимеров, прогретых выше $600\text{--}800^\circ$, адсорбция O_2 уже не изменяет электрических свойств^{85, 269}. Ввиду независимости этих эффектов от типа проводимости вещества, и по аналогии с влиянием адсорбции иода на электрические свойства полимеров^{198, 270, 271} можно предположить, что O_2 действует не на концентрацию носителей тока, а изменяет условия электронного обмена между участками высокого сопряжения^{85, 270, 271} (см. также стр. 1863)***.

* Следует подчеркнуть, что более кристаллические полимеры обычно оказываются худшими проводниками, чем аморфные^{61, 122, 168, 175}.

** У подвергнутого радиационно-термической обработке дырочного полиэтилена обнаружено снижение уд. сопротивления ρ и E_g в присутствии O_2 ²⁶⁹.

*** В работе²⁵⁹ подавление темновой и фотопроводимости при адсорбции O_2 на полимере с дырочным типом электропроводности объяснено тем, что кислород создает на поверхности центры рекомбинации носителей.

Однако иногда обратимость адсорбционных явлений бывает сильно замедленной²⁴⁸, а в ряде случаев изменения электропроводности оказываются обусловленными не поверхностной десорбцией, а удалением летучих примесей из объема полимера, т. е. процесс становится необратимым даже не будучи связанным со структурными превращениями^{129, 184, 227}. В связи с этим возникла даже крайняя точка зрения^{78, 129, 136, 248}, согласно которой в случае пиролизированных материалов все получаемые значения энергии активации проводимости, которые заметно отличаются от нуля, характеризуют только адсорбционные процессы, а не истинную электронную природу полимеров. Однако в ряде работ несомненно показана связь изменений электропроводности не с адсорбцией, а с обратимыми и необратимыми изменениями структуры^{47, 59, 61, 63, 122, 128, 130, 175, 225, 238, 269}.

Термообработка полимеров, разрушающая молекулярные кристаллы и приводящая к образованию специфической малоупорядоченной структуры (см. стр. 1857), может уже при не очень высоких температурах (200—400°) способствовать улучшению электрических свойств за счет увеличения размеров областей полисопряжения и усиления взаимодействий между ними^{47, 59, 61, 85, 121, 123, 157, 176}. Однако на самом начальном этапе прогрева (до 200—300°) такое разупорядочение часто вызывает необратимый рост* сопротивления^{58, 110, 111, 133, 172, 179, 249}, иногда — даже несмотря на увеличение сопряжения в молекуле¹⁴⁴.

Интересно, что по мере роста температуры прокаливания необратимо уменьшаются абсолютные значения термо-э. д. с.^{127, 140, 145, 176, 272} — в соответствии с общей тенденцией падения термо-э. д. с. по мере роста электропроводности^{129, 184, 227, 328, 329}.

Из рассмотренного выше материала следует, что для возникновения полупроводниковых свойств совершенно не обязательны очень длинная цепь сопряжения в молекуле и дальний порядок (кристалличность) в структуре полимера. Однако в недавнем теоретическом исследовании Литтл³³⁰ показал, что соответствующее соблюдение этих условий (т. е. создание стереорегулярного полимера, в котором определенные заместители поддерживают возбужденное состояние в идеальной полиеновой цепочке, а молекулы образуют специфический дальний порядок) должно привести к возникновению еще никогда не наблюдавшегося поразительного физического явления — сверхпроводимости при обычных температурах.

Некоторые группы полупроводниковых полимеров обладают еще и другими особенностями в электрических свойствах. В частности, поведение хелатных полимеров определяется как факторами, общими для органических полупроводников — улучшение электрических характеристик по сравнению с мономерами²⁵⁴, характер влияния лигандов^{221, 253}, обменные взаимодействия²²⁴, — так и природой металла^{221, 224, 253, 254, 264, 265, 267}, хотя иногда роль этого фактора не столь заметна¹³⁸.

Многие полимеры с сопряженными связями обнаруживают *фотоэлектрическую активность*^{83, 87, 114–117, 121, 133, 167, 169, 179, 214, 224, 259, 276, 331–333}, которая по характеру в общем аналогична хорошо изученным явлениям в других классах органических полупроводников^{83, 116, 117, 169}. Показана электронная природа фотопроводимости в большинстве случаев^{83, 114, 117}. Наряду с этим обнаружены некоторые аномалии, например, тушение фотопроводимости кислородом в дырочном фотопроводнике^{114, 116} и поляризационные явления¹⁶⁹. К сожалению, значительные фотоэффекты наблюдаются лишь у немногих полимеров¹¹⁶.

* В некоторых случаях подобное увеличение сопротивления обусловлено удалением примесей в процессе нагревания^{129, 184, 227}.

Другие характерные особенности электрического поведения полупроводниковых полимеров рассмотрены в связи с механизмами проводимости (раздел IV). Здесь следует указать еще лишь на обнаруженный у ряда полимеров^{29, 64, 67, 167, 267, 334, 335}, низкомолекулярных сопряженных систем^{67, 323, 325}, комплексов с переносом заряда^{7, 67} и диэлектриков^{336, 337} компенсационный эффект (линейная зависимость между E_{σ} и $I g \sigma_0$). Такая зависимость характерна, по мнению Тальрозе и Блюменфельда^{334, 335}, только для плохих полупроводников и не должна соблюдаться в низкоомных полимерах^{121, 126}.

3. Статическая магнитная восприимчивость и широкий сигнал ЭПР

У многих полимеров с сопряженными связями обнаруживаются заметные положительные значения магнитной восприимчивости^{104, 121, 160--162, 184, 187, 190, 244, 246, 249, 303, 338--340}, зависимость восприимчивости от поля^{121, 161, 162, 181, 244, 246, 249, 312, 340} и насыщение уже в небольших полях^{249, 312}, т. е. свойства, характерные для антиферромагнетиков ниже температуры Нееля^{181, 312}. С ростом температуры термообработки восприимчивость возрастает^{121, 181, 249}. Эти явления, названные «псевдоферромагнетизмом»^{334, 338}, обычно исчезают в растворах^{312, 341}, так же как обнаруживаемый иногда широкий (сотни эрстед) сигнал ЭПР*^{118, 187, 199, 227, 312, 342}, который уширяется при понижении температуры и часто соответствует неправдоподобно большому числу парамагнитных центров (до 10^{22} на 1 г или свыше 10 на звено)³⁴². Аналогичные эффекты были найдены в случае нуклеиновых кислот и их комплексов с белками^{338, 343, 344}. Отмечалось, что в веществах с подобными свойствами должен отсутствовать компенсационный эффект для электропроводности^{334, 335}.

Такое необычное для органических веществ поведение сразу же пытались связать с особенностями взаимодействия сопряженных полимерных систем, в частности, с коллективными взаимодействиями, возникающими в подобных π -электронных системах за счет определенной упорядоченности структуры^{29, 312}, — или с образованием комплексов с переносом заряда^{338, 341}. Однако Дорфман высказал мнение, что подобные свойства не могут быть присущи органическим структурам^{345, 346}, а обусловлены, как это показано в некоторых случаях экспериментально^{203, 347, 348}, загрязнениями, в частности соединениями железа. С другой стороны, в подтвержденные нетривиальной природы рассматриваемых явлений удалось наблюдать положительную восприимчивость для полимеров, полученных в условиях тщательной очистки^{162, 181}, а учет содержания ферромагнитных примесей показал, что их концентрации, по-видимому, недостаточно для объяснения наблюдаемых эффектов^{341, 345}. Исходя из этого, Блюменфельд считает³⁴⁹, что специфическое псевдоферромагнитное поведение органических соединений хотя и связано с присутствием железа, однако обусловлено либо особым состоянием системы, при котором все пять $3d$ -электронов иона Fe^{3+} участвуют в построении домена (ферриты нового типа), либо специфическим обменным взаимодействием парамагнитных ионов железа через сопряженную органическую структуру. В настоящее время вопрос о нетривиальной природе статического парамагнетизма и широких линий ЭПР (в отличие от положения с узким сигналом ЭПР — см. раздел III) ждет еще окончательного решения.

Необходимо упомянуть, что метод магнитной восприимчивости используется при исследовании хелатных полимеров с парамагнитными

* Были отмечены, однако, случаи сохранения положительной восприимчивости³³⁹ и широкого сигнала ЭПР³⁴² в растворах.

ионами для установления структуры хелатного узла^{22, 252, 255, 256} и для выявления обменных взаимодействий через сопряженную систему²²⁴. В последнем случае используют также изменения сигнала ЭПР — для хелатов с металлами, ионы которых дают резонансное поглощение^{224, 263}.

4. Узкий сигнал ЭПР

Практически все полимеры с сопряженными связями — непосредственно после синтеза или в результате дополнительного прогрева — дают характерный узкий сигнал ЭПР. Как и в случае других классов органических полупроводников, линия поглощения — это одиночный синглет*, характеризующийся g -фактором, близким к значению для свободного электрона ($g \sim 2,00$), малой шириной [ΔH от 0,5 до 15, редко — до 50 эрстед (э)] и значительной концентрацией неспаренных спинов ($N \sim 10^{16} - 10^{21}$ на 1 г или 1 спин на $10 - 10^6$ молекул)** . Температурная зависимость интенсивности сигнала, как правило, соответствует закону Кюри^{3, 112, 143, 161, 162, 182, 183, 190, 198, 251, 273}, хотя иногда наблюдается температурно независимый сигнал^{68, 250, 269}***. Ширина сигнала не изменяется с температурой измерения^{56, 112, 198, 251}. Сигнал всегда сохраняется при растворении^{3, 56, 68, 74, 83, 105, 185, 306, 312}****, причем часто отмечается неизменность формы и пропорциональное уменьшение интенсивности с разбавлением^{3, 68, 74, 195}.

Сигнал ЭПР претерпевает необратимые изменения в процессе термообработки полимеров. Концентрация неспаренных спинов N с повышением температуры растет^{3, 105, 160, 162, 170, 182, 205, 246} до максимального значения при $600 - 700^\circ$ (в случае измерений в вакууме)^{47, 269, 273} и постепенно уменьшается с дальнейшим увеличением температуры, однако сигнал не исчезает еще при 900 и даже выше 1000° ^{85, 273, 275}. Ширина линии ΔH до температур термообработки $400 - 500^\circ$ сохраняет исходное значение $4 - 8$ э^{47, 85, 269}, при $500 - 700^\circ$, в случае измерений в вакууме обнаруживается минимум (до 0,5 э), а дальнейшее повышение температуры пиролиза уширяет сигнал (свыше 10 э).

Кислород обычно не влияет на сигнал ЭПР полимеров, если они не прогревались выше $300 - 400^\circ$ ^{85, 269}, хотя иногда отмечается уменьшение N и для низкотемпературных образцов,^{44, 103, 203}. После термообработки выше 300° проявляется воздействие кислорода на ΔH : при измерениях на воздухе не обнаруживается минимума и ΔH остается неизменной до температур прогрева $500 - 600^\circ$, после чего линия, как и в вакууме, уширяется^{47, 85, 123, 205, 269}. Бах, Гришина и другие^{269, 275} считают минимум ΔH , обнаруживаемый для температур прокаливания $500 - 700^\circ$, лишь кажущимся и связанным с недостаточной откачкой O_2 , так как при тщательном обезгаживании ΔH имеет минимальное значение (0,5 э) уже при самых низких температурах прогрева. Уширение линии в присут-

* В некоторых случаях наблюдались двойные и более сложные сигналы^{105, 109, 161, 164, 190}, которые приписывают застрявшим радикалам¹⁰⁵. После нагревания сигнал становится обычным синглетом. При измерениях в растворах иногда проявляется сверхтонкая структура (СТС)^{56, 185}.

** В хелатных полимерах сигнал ЭПР может возникать как за счет парамагнитного металлического иона (широкая линия), так и по причинам, общим для органических полупроводников (узкий сигнал)^{224, 245, 250, 251}.

*** Уменьшение концентрации неспаренных спинов при охлаждении полимеров отмечалось только в работе¹⁹⁸, где это связано, очевидно, с образованием сильного иодного КПЗ, и в²⁵⁰ — для полихелата с Fe.

**** Для анилинового черного²⁰³ и для полимерных КПЗ²⁹³ обнаружено обратное исчезновение сигнала при растворении, как это обычно наблюдается у низкомолекулярных органических полупроводников (см. например³⁵⁰).

ствии кислорода связано, вероятно, с создаваемыми адсорбирующимися молекулами O_2 локальными магнитными полями, которые смещают положение g -фактора для отдельных областей²⁷⁹. Влияние O_2 на концентрацию неспаренных спинов N становится заметным после прогрева полимера выше 500° и проявляется в некотором смещении максимума в сторону низких температур прокаливания ($500\text{--}600^\circ$ вместо $600\text{--}700^\circ$) * и в резком уменьшении N при более высоких температурах. В полимерах, прокаленных при $650\text{--}800^\circ$, сигнал ЭПР на воздухе исчезает^{47, 85, 121, 269}, тогда как для более высокотемпературных²⁷⁵ и некоторых других полимерных образцов⁷⁴, измеряемых в вакууме, отмечается увеличение N при напуске O_2 — за счет образования КПЗ с кислородом (см. стр. 1866). Все эти изменения сигнала ЭПР в общем аналогичны явлениям, наблюдаемым в углях¹². Следует указать, что различия между углями и прокаленными полимерами в ряде отношений весьма условны (см. например²²) и поэтому вполне возможно, что сигнал ЭПР, обнаруживаемый в низкотемпературных углях, в большинстве случаев вызван не разорванными связями^{12, 351}, а имеет ту же природу, что и полимеры с сопряженными связями и другие органические полупроводники (см. разделы IV и V).

Форма линии ЭПР в зависимости от предварительной обработки полимера, температуры измерения и адсорбции может меняться от гауссовой до лоренцовой^{56, 68, 74, 123, 153, 195, 198, 269, 273, 275, 279, 293}. Для низкотемпературных образцов и при пониженных температурах измерения сигнал имеет гауссову или промежуточную форму, а с повышением температур прокаливания и измерения линия постепенно приобретает лоренцов характер^{123, 153, 269, 275}. Это соответствует усилению обменных взаимодействий между парамагнитными центрами по мере увеличения числа и размеров сопряженных областей. Адсорбирующийся кислород увеличивает лоренцов характер сигнала, облегчая электронный обмен^{195, 296}, что согласуется с сильным влиянием O_2 на электропроводность низкотемпературных полимеров^{85, 269} и с аналогичным действием адсорбции воды^{198, 270, 271}.

В большинстве случаев сигнал ЭПР — симметричный синглет, но часто наблюдается появление асимметрии сигнала, которая у низкотемпературных полимеров обусловлена легкостью насыщения^{44, 56, 227, 279, 293, 306, 352} из-за большого времени спин-решеточной релаксации ($10^{-4}\text{--}10^{-5}$ сек.^{49, 352}), а у высокотемпературных хорошо проводящих полимеров связана со скин-эффектом или асимметрией g -фактора^{273, 275}. Насыщение уменьшается при адсорбции кислорода^{68, 74, 279, 293}, облегчающего спин-решеточное взаимодействие.

Большой интерес представляет сигнал ЭПР в полимерах с точки зрения природы их каталитической активности, так как в некоторых случаях удалось обнаружить непосредственную связь между концентрацией неспаренных спинов и катализом³⁹⁻⁴¹. В связи с этим следует упомянуть о серии работ Берлина с сотрудниками по так называемой локальной активации^{41, 353-356}. Согласно этой концепции, парамагнитные центры, содержащиеся в соединениях с сопряженными связями и ответственные за особое магнитное поведение подобных веществ**, возбуждают (активируют) соседние молекулы и тем самым обуславливают также каталитическую активность, флуоресценцию, темновую и фотопроводимость и другие специфические свойства органических полупроводников. Меха-

* В некоторых условиях максимум N может обнаруживаться и при гораздо более низких температурах^{121, 191}.

** Вопрос о природе парамагнитных центров рассмотрен в разделе III.

низм рассматриваемого эффекта заключается, по-видимому, в возмущении электронных оболочек системы под влиянием локальных магнитных центров и в возрастании вследствие этого вероятности протекания реакции через возбужденное триплетное состояние, т. е. по пути с пониженной энергией активации^{354, 356}.

III. ПРИРОДА УЗКОГО СИГНАЛА ЭПР

Вообще говоря, мыслимы следующие основные факторы, которые могут обусловить появление сигнала ЭПР в подобных органических структурах: а) неорганические парамагнитные примеси; б) органические радикалы, возникшие либо в процессе полимеризации («застрявшие радикалы»), либо при термической деструкции полимеров («разорванные связи»); в) стабилизированные двойные радикалы, образующиеся по механизму Берлина (см. ниже); г) переход молекул в триплетное состояние, уровень которого в высокосопряженных системах может оказаться расположенным столь низко, что уже при комнатной температуре будет легко заселяться (${}^3E_1 \sim kT$) или даже станет основным (${}^3E_1 < kT$); д) возникновение полярных состояний, обусловленных переносом заряда; в частности — образование комплексов с переносом заряда (КПЗ); е) сигнал от квазисвободных носителей тока.

Вначале узкий сигнал ЭПР в полимерах отнесли к свойствам отдельной высокосопряженной молекулы^{24, 29, 228} и приписали особому явлению — возникновению на определенной стадии сопряжения некоторой неспаренности в π -электронной системе^{29, 63, 245}. Этот взгляд согласуется с узостью линии, с зависимостью сигнала от степени сопряжения в молекуле^{45, 84, 123, 176, 191, 306, 352}, с взаимосвязью изменений N и окраски^{23, 175} и с сохранением сигнала в растворе. Однако вскоре обнаружился ряд противоречий. Наряду со случаями симбатного изменения концентрации неспаренных спинов N и молекулярного веса^{191, 207} отмечалось и отсутствие связи между этими параметрами^{56, 84}. Найденную пропорциональность N и молекулярного веса^{68, 74} с указанной выше точки зрения нельзя совместить с отсутствием роста длины сопряженной системы при увеличении молекулярного веса⁶⁹. На ряде примеров была показана ограниченность степени делокализации, которая охватывает не более 2—7 мономерных звеньев^{56, 68, 74, 123}.

Характер наблюдаемого сигнала ЭПР не позволял также объяснить возникновение парамагнитных центров и другими возможностями внутримолекулярного возбуждения — или термической активацией синглет-триплетного перехода (поскольку интенсивность меняется в соответствии с законом Кюри, т. е. N не зависит от температуры), ни тем, что триплетное состояние становится основным (поскольку концентрация парамагнитных центров всегда меньше одного на молекулу*).

В связи с этим возникли подозрения, что сигнал ЭПР в полимерах обусловлен примесями. Однако, как и в случае низкомолекулярных органических полупроводников, тривиальные парамагнитные загрязнения исключаются, так как а) все парамагнитные ионы дают сигнал значительно большей ширины^{357 **}; б) необратимые температурные изменения сигнала (см. стр. 1862) не имеют аналогии среди неорганических пара- и ферромагнетиков; в) сигнал часто появляется только в результате прогрева^{48, 168, 170, 323} или низкотемпературной карбонизации^{304, 340, 352}; г) появление сигнала закономерно связано с окраской веще-

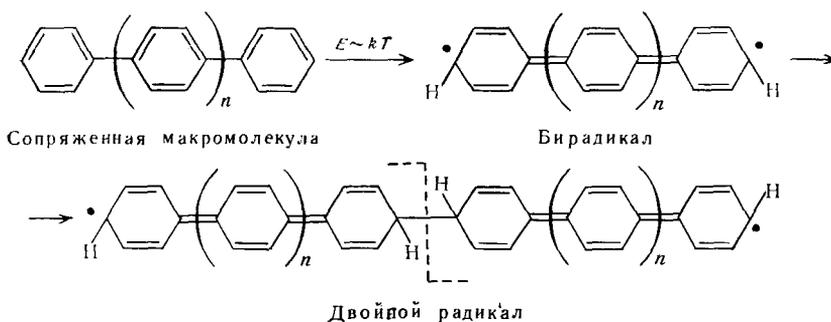
* Это справедливо и для сигнала ЭПР, приписываемого триплетному состоянию азота^{182, 183}.

** Даже в таких хелатных соединениях, где существует обменное взаимодействие через органические структуры³⁵⁸.

ства и сопряжением в молекуле ^{45, 84, 122, 123, 191}; д) сигнал сильно зависит от адсорбции O₂ и других веществ.

В настоящее время удовлетворительную трактовку основных особенностей парамагнитного поведения полимеров с сопряженными связями и других органических полупроводников могут дать только два подхода — представления Берлина о стабильных двойных радикалах или концепция переноса заряда, предложенная Блюменфельдом и Бендерским.

Согласно представлениям Берлина ^{15, 49, 84, 162, 191, 359}, за сигнал ЭПР ответственны центры, возникающие в наиболее высокомолекулярной фракции полимера. Макромолекулы, в которых достигнута (независимо от механизма полимеризации — радикального, ионного или молекулярного) достаточно высокая степень сопряжения, могут уже при обычных температурах перейти в триплетное состояние, а взаимодействие двух или нескольких таких возбужденных бирадикалов, называемое квази-радикальной полимеризацией, дает стабильный двойной радикал — в соответствии со схемой:



Неспаренные электроны этого двойного радикала не взаимодействуют друг с другом и не рекомбинируют вследствие стерической невозможности взаимно копланарного расположения отдельных сопряженных блоков. Возникшие таким образом молекулярные парамагнитные центры дополнительно стабилизируются за счет образования комплексов с переносом заряда между двойным радикалом и соседними молекулами (что, в свою очередь, облегчает возбуждение этих молекул в триплетное состояние по механизму локальной активации — см. стр. 1863). Рассмотренное объяснение парамагнетизма полимеров с сопряженными связями нельзя, по-видимому, считать достаточно общим, так как сигнал ЭПР может наблюдаться и в таких системах, где образование протяженных цепей сопряжения маловероятно ¹²² *.

Гипотеза о том, что сигнал ЭПР в органических полупроводниках обусловлен полярным состоянием с переносом заряда, выдвинута и развита в работах Блюменфельда и Бендерского ^{68, 69, 306, 360, 351}. В настоящее время такие представления, пожалуй, наиболее удовлетворительно объясняют особенности сигнала ЭПР низкотемпературных полимеров ^{75, 83, 85, 122, 123, 162, 195, 198, 203, 205, 293} и других классов органических полупроводников ^{12, 309, 359, 362, 363}. Согласно этой концепции, пониженные значения потенциала ионизации сопряженных систем благоприятствуют образованию в структуре твердого тела локальных центров ионо-радикаль-

* Кроме того, проведенный недавно оценочный расчет ⁷⁵ показывает, что степени полимеризации, достигаемые, в частности, для полифенилацетилена, по-видимому, недостаточны для перехода молекул в триплетное состояние.

ной природы. Перенос заряда, происходящий при возникновении таких локальных полярных состояний, может осуществляться либо между двумя соседними молекулами, когда перенос заряда облегчен за счет укороченного межмолекулярного расстояния (при этом образуется КПЗ, рассматриваемый как структурный дефект решетки), либо путем захвата этого заряда более отдаленными молекулами, ловушками, дефектами кристалла и т. д.*

Возникновению полярных состояний с переносом заряда благоприятствуют: 1) наличие достаточно протяженной π -электронной системы сопряжения (обеспечивающей высокую поляризуемость и легкость ионизации молекул; 2) полидисперсность (создающая различия в сродстве к электрону и потенциале ионизации между молекулами); 3) полярность молекул, в частности — введение в них атомов азота (что также повышает электронную неоднородность системы); 4) неупорядоченность, дефектность структуры всего вещества, обеспечивающая наилучшие возможности для локальных взаимодействий между молекулами и для образования ловушек. В случае полимеров особую роль приобретают полидисперсность (что отмечено, в частности, в работах^{122, 200}) и неупорядоченность (как это следует из того факта, что аморфные полимеры обычно оказываются лучшими проводниками, чем кристаллические^{61, 122, 168, 175}). Рассмотренная концепция делает понятными противоречия, отмеченные на стр. 1864, так как образование полярных состояний, с одной стороны, определяется свойствами молекулы (сопряжение), а с другой стороны, — зависит от таких трудно учитываемых факторов, как полидисперсность и неупорядоченность структуры.

Необходимо отметить, что в некоторых случаях сигнал ЭПР может быть обусловлен заведомо другими причинами. В частности, в ряде работ особо выделяется сигнал ЭПР, который обусловлен КПЗ, возникающими за счет переноса электрона между соединением с сопряженными связями и адсорбированной молекулой кислорода^{74, 195, 198, 275, 362, 364-366} или молекулами других веществ (см. стр. 1855). Наблюдающиеся иногда сигналы ЭПР от обычных радикалов, образовавшихся в процессе синтеза и застрявших в структуре полимера, или от радикалов типа разорванных связей, возникших, например, при термодеструкции полимера^{105, 273, 367}, легко выявляются по своему поведению, так как они должны необратимо исчезать при растворении или при несильном прогреве.

В ряде случаев (например, в полимерах, прокаленных выше 900° ²⁷³ или даже при более низких температурах¹⁴³) возможно также появление узкого сигнала ЭПР, обусловленного носителями тока — аналогично наблюдениям для индивидуальных низкомолекулярных КПЗ с сильной связью³⁶⁸⁻³⁷⁰. Бендерскому и другим удалось выявить в красителях узкий сигнал от фотоиндуцированных носителей, который отличался по поведению от более широкого сигнала, связанного с локальными парамагнитными центрами³⁷¹.

IV. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Объяснение процессов переноса тока в органических полупроводниках, и особенно в полимерах, пожалуй, наиболее серьезная проблема, возникшая при изучении этих интересных веществ. Любой механизм должен учитывать ряд установленных сейчас специфических особенностей в электронных свойствах рассматриваемых соединений. К важнейшим особенностям относятся следующие.

* Следует подчеркнуть, что возможно образование КПЗ с неполным переносом заряда²⁹³. Такие локальные центры, естественно, не дают сигнала ЭПР.

1. *Электронная неоднородность.* Из измерений разными методами — исследования на переменном токе^{200, 237, 243, 269}, изучения шумов тока¹⁴¹, влияния адсорбции иода¹⁶¹ и воздуха¹³⁵ и из других работ^{47, 122, 227, 242, 275} был сделан несомненный вывод, что все полимеры состоят из отдельных хорошо проводящих областей (по всей вероятности, сильно сопряженных или конденсированных участков), разделенных плохо проводящими (диэлектрическими) участками (очевидно, неупорядоченной структурой полимерных молекул, см. стр. 1856—1857).

2. *Характер обратной температурной зависимости термо-э.д.с.* В большинстве случаев коэффициент термо-э. д. с. α либо почти не зависит от температуры^{100, 125, 127, 132, 143, 145, 176, 200, 214, 231, 269, 270, 272}, либо растет при нагревании^{100, 143, 145, 154, 176, 212, 229}. Это означает, что температурная зависимость α и σ определяется изменением подвижности носителей при постоянной их концентрации, так как при таком механизме (вырожденный проводник) теория предсказывает слабый (логарифмический) рост α с температурой^{14, 328}:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[A + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3 n} \right],$$

где A — константа, зависящая от механизма рассеяния электронов, m^* и n — эффективная масса и концентрация носителей тока соответственно, k и h — постоянные Больцмана и Планка, T — абсолютная температура.

В случае, когда изменения α и σ с температурой обусловлены главным образом экспоненциальным ростом концентрации носителей, α будет, согласно теории, падать с температурой пропорционально величине $1/T$ ^{14, 328}:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(A' + \frac{E_\sigma}{kT} \right)$$

Для некоторых полимеров было обнаружено падение α с температурой^{64, 132, 143, 145, 154, 170, 172}, однако и в таком случае обычно падение α недостаточно сильно для того, чтобы отнести его за счет определяющего влияния концентрации носителей^{64, 145, 172}.

3. *Очень малая подвижность носителей заряда.* Попытки измерить подвижность носителей в полимерах с помощью эффекта Холла оказываются, как правило, неудачными^{48, 140, 157, 200, 225, 229}. Это означает, что подвижность не превышает 0,005—0,01 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Только в двух случаях такие измерения дали положительный результат: для одного из полиаценхиноновых радикалов было получено очень малое значение 0,04 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ ^{172, 216}, а в полифталоцианине меди обнаружилась неожиданно высокая подвижность: 2,5—10 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Однако для последнего полимера измерение эффекта Холла воспроизвести не удалось^{225, 229*}, а определение подвижности из влияния адсорбции O_2 на σ дало гораздо меньшие значения²²⁹. Малые величины подвижности в полимерах получены также из данных ЭПР: $10^{-1} \div 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ ^{64, 68, 172, 372}, по измерениям на переменном токе: $10^{-3} \div 10^{-5}$ ²⁷¹ и при расчетах на основании зонной схемы: $10^{-2} \div 10^{-7}$ $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$ ^{100, 145, 201, 214}. Только в тех случаях, когда, по-видимому, устраняется влияние диэлектрических прослоек, возможно получение более высоких подвижностей: 1,4—100 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$

* Вероятно, высокие подвижности могут быть обусловлены здесь участием d -орбит атома меди при благоприятном пространственном расположении молекул, как это отмечено для мономерного фталоцианина меди²⁶⁶.

229, 230, 271, 273, 284, 373. Дырки обычно оказываются подвижнее электронов¹⁰⁰, 140, 201, 208, однако иногда расчет дает обратное соотношение²⁶¹. Соответствующие указанным выше малым подвижностям концентраций носителей тока в полимерах составляют всего $10^{12} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ^{172, 201, 214, 216, 230, 372}.

Перечисленные особенности лучше всего объясняются *перескоковым механизмом проводимости*^{14, 16, 17, 125, 127, 128, 145, 200, 214, 237, 238, 243, 318}, согласно которому ток осуществляется посредством активационных перескоков носителей из одной полисопряженной области в другую над диэлектрическими барьерами, создаваемыми неупорядоченной (несопряженной) структурой. При этом рост температуры не изменяет числа эффективных носителей, возникающих в полисопряженных областях (при условии, что не происходит необратимых пиролитических процессов), а увеличивает вероятность перескоков, т. е. подвижность. Как показывают теоретические исследования Клингера³⁷⁴ и Ланга и Фирсова³⁷⁵, перескоковый механизм становится наиболее вероятным в веществах с низкой подвижностью носителей, где ток переносится поляронами малого радиуса и возникают трудности с измерениями эффекта Холла. Этот механизм объясняет также характерную для большинства полимеров температурную зависимость α и результаты, полученные при работе на переменном токе^{200, 237, 238}, при растяжении и сжатии термообработанного полимера¹²⁸.

Согласно *зонному механизму*^{117, 154, 172, 328}, межмолекулярные π -электронные взаимодействия приводят к возникновению общей для всего объема полимера зоны проводимости, в которой концентрация носителей зависит от энергии вырывания электрона из π -сопряженной системы с переходом его в квазисвободное проводящее состояние (т. е. концентрация носителей определяется шириной запрещенной зоны) и увеличивается с ростом температуры. Малая подвижность, с точки зрения зонной теории, объясняется узостью зон (большой эффективной массой носителей). Однако для большинства полимеров этот механизм неприменим, так как ему противоречат температурный ход α ^{64, 71, 100, 125, 127, 132, 143, 145, 176, 212, 214, 229, 231, 269, 270, 272} и слишком низкая подвижность, соответствующая неправдоподобно малым величинам свободного пробега — менее 1 \AA ^{17, 140, 214, 230} — и невероятно большим эффективным массам носителей¹⁴⁰. Кроме того, зонная схема особенно маловероятна именно для полимерных материалов, которые обычно не имеют кристаллического строения³⁷⁶ (хотя расчет и показывает^{377, 378}, что для возникновения зонной электронной структуры в полимерах строгая упорядоченность, вероятно, необязательна). Тем не менее, в ряде случаев — например, когда подвижность более $1 \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{сек}$, или когда α уменьшается с температурой (о возникающем иногда при этом сильном взаимодействии между носителями, приводящем к псевдометаллической электропроводности³⁷² см. стр. 1869), а также для процессов фотопроводимости⁴⁸ — зонный механизм может оказаться применимым, хотя, вероятно, и с некоторыми оговорками^{143, 183} *.

Туннельный механизм^{7, 64, 78, 135, 136, 158, 232, 248} предполагает, что истинная энергия активации проводимости E_0 (не осложненная влия-

* Здесь уместно упомянуть, что недавнее исследование эффекта Холла и электропроводности неорганических полупроводников — NiO и CoO показало применимость зонной схемы к этим оксидам^{379, 380}, хотя ранее для них на основании малой подвижности доказывался перескоковый механизм³⁸¹. О возможности сохранения зонных представлений в случае органических полупроводников свидетельствуют, вероятно, проведенные в последнее время для подобных систем расчеты некоторых электрических параметров³⁸².

нием адсорбции, структурирования и т. д.) определяется энергией перевода электрона на возбужденный уровень в молекуле и поэтому для полимеров с сопряженными связями E_{σ} должна быть мала и с ростом степени сопряжения в макромолекуле стремиться к нулю. Величина проводимости лимитируется вероятностью безактивационного межмолекулярного туннелирования электронов, которая определяется прежде всего толщиной и формой межмолекулярных барьеров. Эффективность туннельных переходов пропорциональна концентрации электронов на возбужденных уровнях. В свою очередь, концентрация возбужденных электронов экспоненциально растет с температурой. В случае полимеров, в отличие от низкомолекулярных органических полупроводников и от индивидуальных КПЗ¹⁴, подтверждение применимости туннельного механизма сравнением E_{σ} с оптическими данными затруднительно^{98, 99}, хотя иногда и возможно⁶⁴. В работе²³² авторы обосновывают туннельный механизм совпадением обнаруженной экспериментально зависимости энергии активации от степени кристалличности (которая определяет форму барьеров) с расчетной кривой. Однако в других работах этот механизм принимается без достаточно убедительных доказательств^{78, 135, 136, 248}. По всей вероятности, туннельный механизм вряд ли пригоден в качестве общего для полимеров с сопряженными связями, так как здесь во многом сохраняются возражения, выдвинутые против него даже в случае низкомолекулярных органических полупроводников (где применимость этого механизма гораздо более обоснована^{376, 383}), и в первую очередь, указание на малую вероятность туннельного механизма по сравнению с перескоковым для веществ с низкой подвижностью носителей³⁷⁵. В связи с этим интересно также, что измерениями на переменном токе удалось экспериментально подтвердить²⁶⁸ весьма малые величины энергии активации зарождения носителей внутри области сопряжения (около 0,1 eV), однако при этом установлено, что процесс электропроводности (на постоянном токе) лимитируется стадией со значительной энергией активации (порядка 1,0 eV), т. е., очевидно, надбарьерными перескоками между участками сопряжения.

Таким образом, для большинства типичных полимерных полупроводников наиболее правдоподобным следует, по-видимому, признать перескоковый механизм*. Однако в некоторых группах полимеров электропроводность осуществляется заведомо по иным схемам. В частности, в тех случаях, когда подвижность превышает $10 \text{ см}^2/\text{V} \cdot \text{сек}$ (т. е. для высокотемпературных образцов^{85, 273}, для композиций с высоким содержанием металла²³¹ или при образовании сильных КПЗ с полимерами²⁷¹), а также когда наблюдается резкое уменьшение α с температурой¹³², — по всей вероятности, электропроводность имеет квазиметаллическую природу за счет сильных электронных взаимодействий в полимере. При этом концентрация носителей может значительно возрастать (до 10^{19} см^{-3} ^{143, 273}).

Особую группу образуют и хелатные полимеры, где существенную роль играют ионы металла. Для объяснения специфических закономерностей в электрических свойствах полихелатов привлекают теорию поля лигандов²⁵⁴, резонанс структур с участием металла²⁶⁵ или механизм электронных перескоков за счет переменной валентности иона металла — по аналогии с ферритами²⁶⁵.

* В последнее время высказывают также мнение, что электрическое поведение полупроводниковых полимеров определяется наложением двух активационных процессов — изменения концентрации носителей тока и изменения их подвижности^{175, 242}, как это уже предполагалось ранее для низкомолекулярных органических полупроводников^{383, 384}.

В. СВЯЗЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ОБЩИЕ ТЕОРИИ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

При поверхностном сопоставлении можно сделать вывод, что взаимосвязи между электропроводностью σ и парамагнетизмом полимеров с сопряженными связями в общем быть не должно. Во-первых, необратимые температурные изменения σ и концентрации неспаренных спинов N при пирролизе различны (за исключением симбатности при низкотемпературном прогреве): σ непрерывно растет, а N проходит через максимум (см. стр. 1860 и 1862). В случае же симбатного хода рост σ на много порядков соответствует увеличению N лишь в десятки или сотни раз^{64, 122, 214}. Во-вторых, обратимая температурная зависимость интенсивности сигнала ЭПР (закон Кюри) свидетельствует о неизменности N , тогда как σ имеет положительный температурный коэффициент (см. стр. 1857 и 1862). В-третьих, в большинстве случаев N больше n — концентрации носителей тока^{64, 143, 214, 273} (см. также расчет Тобина³⁷² по данным работы⁶³; сравн. стр. 1862 и 1867).

Однако более глубокое рассмотрение вопроса указывает на существование зависимости между электрическими и магнитными свойствами.

а. Несмотря на то, что в большинстве случаев нет количественного соответствия величин N и n (т. е., что сигнал ЭПР при этом вызывается, действительно, не носителями тока), очень часто наблюдается четкая корреляция между изменениями N и электрических свойств при прогреве в низкотемпературной области^{85, 170, 205, 227, 269}, при химических воздействиях^{45, 111}, по мере увеличения кристалличности⁶³, с изменением степени сопряжения^{64, 122, 177} и для фотоиндуцированных электрических и парамагнитных характеристик^{52, 69}. В некоторых группах родственных полимеров наблюдается даже прямая пропорциональность между N и $I\sigma$ ^{122, 214}.

б. На существование тесной связи полупроводниковых свойств с сигналом ЭПР указывают также, во-первых, соответствие независимости N от температуры (закон Кюри) с температурной неизменностью n ^{143, 273} (см. стр. 1867) и, во-вторых, плодотворность применения представлений о полярных состояниях и КПЗ (см. стр. 1865) и о центрах локальной активности (стр. 1863) для объяснения закономерностей в электрическом поведении полимеров. Здесь, прежде всего, следует отметить исследования полимеров, обработанных галоидами^{174, 198, 205, 211, 289}, где наблюдавшиеся улучшения электрических свойств авторы связали с образованием КПЗ. По всей вероятности то же самое происходит и во всех других случаях снижения сопротивления и энергии активации E_σ при введении в полимер галоидов^{17, 261, 290} или солей металлов^{48, 51}. В работе¹⁷⁴ удалось прямо показать, что максимальная концентрация парамагнитных центров наблюдается при том же составе комплекса полишиффола основания с бромом и иодом, что и минимумы энергии активации проводимости E_σ и сопротивления. Симбатный рост фотоэлектрической активности с увеличением концентрации парамагнитных центров обнаружен при исследовании эффекта локальной активации^{69, 356, 385}. В пользу связи электропроводности с КПЗ говорит и факт уменьшения E_σ с ростом полярности молекул³¹⁴ (см. стр. 1866).

в. В полимерах, прокаленных при достаточно высоких температурах, концентрация носителей тока n может стать равной концентрации неспаренных спинов N ^{143, 274}. В этом случае за счет сильного электронного взаимодействия осуществляется квазиметаллическая проводимость (см. стр. 1869) и сигнал ЭПР обусловлен, очевидно, электронами прово-

димости^{143, 273} *. При дальнейшем повышении температуры пиролиза усиливающиеся электронные взаимодействия могут привести к уменьшению эффективной концентрации неспаренных спинов и даже к исчезновению сигнала ЭПР (см. стр. 1863), так что N станет меньше n .

Таким образом, следует признать, что электрические и магнитные свойства полимеров по своей природе тесно связаны между собой, хотя эта связь носит сложный характер и может маскироваться рядом дополнительных явлений.

В связи с тем, что аналогичный вывод, по-видимому, следует и из сопоставления свойств других групп органических полупроводников^{361, 368, 369, 385, 386}, вполне закономерно, что в последние годы сделаны шаги к созданию общих теорий электрических и магнитных эффектов в органических полупроводниках. Речь идет прежде всего об упоминавшейся уже (стр. 1865) *теории полярных состояний* Блюменфельда и Бендерского^{360, 361, 378}, которая рассматривает, в первую очередь, процессы образования и диссоциации локальных парамагнитных центров, и об *ионно-экситонной модели* Поля¹⁷, в которой главное внимание обращено на механизм переноса тока **. О развиваемой Берлиным с сотрудниками *концепции локальной активации*, где также обосновывается единая природа электрических и магнитных явлений в органических полупроводниках, уже сказано на стр. 1863.

Блюменфельд и Бендерский считают, что магнитные и электрические свойства органических полупроводников определяются энергией возбуждения полярного состояния в кристалле, т. е. концентрацией, а также природой локальных парамагнитных центров, являющихся дефектами кристаллической структуры. Образование носителей заряда происходит путем диссоциации полярного состояния по обычным экситонным механизмам^{8, 387}. При очень слабых межмолекулярных взаимодействиях уровни полярных состояний расположены очень высоко по отношению к основному состоянию системы, поэтому концентрация полярных (парамагнитных) центров минимальна и эти вещества должны быть диамагнетиками и изоляторами. Сигнал ЭПР в таких соединениях (к ним относятся низкомолекулярные органические полупроводники и, возможно, плохо проводящие полимеры) может возникнуть только за счет КПЗ, образующихся при взаимодействии молекул основного вещества с легко ионизирующимися непарамагнитными примесями (в частности — с высокомолекулярными фракциями). По мере усиления взаимодействий в твердом теле уровни полярных состояний снижаются и растет концентрация собственных парамагнитных центров, обуславливающих появление сигнала ЭПР за счет электронных переходов между молекулами основного вещества. В этих соединениях (сюда относятся некоторые сильные индивидуальные КПЗ и многие хорошо проводящие полимеры) должна обнаруживаться связь между электрическими и парамаг-

* Такой механизм возникновения сигнала ЭПР близок к доказанному Вагонером для высокотемпературных углей³⁸⁶, но в отличие от последних, подобные полимеры показывают сильную зависимость интенсивности сигнала (т. е. N) от адсорбции O_2 , не влияющей, однако, на электропроводность^{85, 269}. В связи с этим возникают сомнения в том, что сигнал ЭПР в полимерах, прокаленных лишь немногим выше 800° , действительно обусловлен электронами проводимости. В работе⁸⁵ на основании таких данных сделан вывод, что электропроводность осуществляется не только за счет неспаренных электронов, но и делокализованными сильно взаимодействующими электронами (дырками), не дающими сигнала ЭПР.

** Поль приводит рассуждение для ионной проводимости, однако его представления применимы и для переноса тока электронами и дырками, который доказан в органических полупроводниках (см. стр. 1857 и⁵).

нитными характеристиками. При достаточно сильных межмолекулярных связях уровни полярных состояний могут оказаться практически совпадающими с невозбужденным уровнем, и тогда парамагнитное состояние системы станет основным. Такие вещества должны характеризоваться температурно-независимым парамагнетизмом и высокой проводимостью, как и лучшие индивидуальные КПЗ на основе тетрацианхинодимера³⁸⁹. Однако при дальнейшем снижении уровней полярных состояний образующиеся в результате электронного переноса ионо-радикалы могут начать вести себя как независимые парамагнитные центры (закон Кюри) и тогда сопротивление должно снова возрасти (как в ионных кристаллах); это, возможно, осуществляется в случае КПЗ с галоидхинонами^{388, 390} *. К сожалению, теория полярных состояний, хорошо объясняющая парамагнетизм органических полупроводников, недостаточно подчеркивает специфику механизма проводимости, так как рассматривает перенос зарядов по существу с позиций экситонно-зонной схемы.

Согласно представлениям Поля¹⁷, основанным на концепции ионных пар³⁹¹, молекулы органического полупроводника образуют цепи (группы) ионно-экситонных комплексов типа (M^+M^-) $(M^+M^-) \dots (M^+M^-)_x$, в которых вследствие сильных экситон-экситонных и ион-экситонных взаимодействий значительно облегчены электронные возбуждения и переносы. Поэтому динамическая концентрация возбужденных электронов в системе может оказаться весьма высокой, что увеличит вероятность электронных обменов между такими полимерными формами экситонов по механизму активационных перескоков. Такая модель в общем хорошо объясняет особенности электрического поведения органических полупроводников, однако Поля, к сожалению, не рассматривает конкретных механизмов межмолекулярных взаимодействий для различных типов молекул и, кроме того, не уделяет специального внимания свойствам экситонно-ионных комплексов в качестве центров парамагнетизма в органических полупроводниках.

Несмотря на отсутствие пока полной ясности в вопросе о природе особых электрических, магнитных, каталитических и других свойств органических полупроводников, весьма обнадеживающим является то, что в последнее время этот класс органических соединений вызвал чрезвычайный интерес многих физиков и химиков теоретиков. Поэтому можно надеяться, что в самые ближайшие годы удастся создать единую теорию электронных эффектов в органических полупроводниках, которая позволит понять природу специфических свойств этих замечательных соединений и научиться направленно модифицировать их.

* * *

Проведенное рассмотрение экспериментальных данных и теоретических взглядов на природу полупроводниковых полимеров, наряду с работами в области других групп органических полупроводников, обсуждение которых здесь невозможно, позволяет сделать следующие принципиальные выводы.

1. Все органические полупроводники — полимеры с сопряженными связями, низкомолекулярные однокомпонентные сопряженные системы,

* Правда, в последнем случае (уровень полярных состояний ниже основного) остается неясным, как объяснить тот факт, что экспериментально определяемое содержание парамагнитной формы в органических полупроводниках почти всегда значительно меньше 100%.

комплексы с переносом заряда, биологические объекты и угли — обладают группой особых свойств, отличающих их от большинства обычных органических соединений, что проявляется прежде всего в области их электрических, магнитных, а также каталитических и некоторых других характеристик.

2. Особенности поведения органических полупроводников обусловлены, с одной стороны, наличием в молекулах этих веществ системы сопряженных π -связей, а с другой стороны, — спецификой структуры твердого тела таких соединений (в полимерах это хорошо проводящие высокосопряженные участки, разделенные диэлектрическими слоями).

3. Несмотря на отсутствие единства во взглядах на природу парамагнетизма органических полупроводников, сейчас можно утверждать, что главной общей причиной узкого сигнала ЭПР этих веществ являются парамагнитные полярные состояния (в частности, КПЗ), образование которых чрезвычайно облегчено свойствами системы сопряженных π -связей. Особый случай представляют КПЗ с участием адсорбированных молекул кислорода (а также с введенными молекулами галоидов и некоторых других веществ).

4. Наиболее удовлетворительное объяснение специфики электрического поведения органических полупроводников можно дать с помощью механизма активационных перескоков, хотя иногда (для некоторых низкомолекулярных соединений и индивидуальных КПЗ) оказывается применимой и зонная схема.

5. Вопрос о единстве природы электрических и парамагнитных явлений в органических полупроводниках пока окончательно не решен, однако в ряде случаев имеются убедительные доказательства взаимосвязи этих свойств, и уже выдвинуты теоретические концепции, позволяющие подойти к объяснению особого электрического и магнитного поведения органических полупроводников с единой точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Wohler, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **20**, 367 (1958).
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, *Высокомол. соед.*, **1**, 1817 (1959).
3. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, *Там же*, **1**, 1361 (1959).
4. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, *ДАН*, **128**, 312 (1959).
5. Геррет, *Органические полупроводники*, в сб. *Полупроводники*, под ред. Н. Б. Хсенея, М., ИЛ, 1962, гл. XV.
6. Х. Инокути, Х. Акамату, *Электропроводность органических полупроводников*, М., ИЛ, 1963.
- 6—а. Y. Okamoto, W. Brenner, «Organic semiconductors», Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1964.
7. Д. Эли, *Полупроводниковые свойства биологических молекул*, в сб. «Горизонты биохимии», М., «Мир», 1964, стр. 261.
8. А. Н. Теренин, *ЖВХО им. Менделеева*, **5**, 498 (1960).
9. G. Briegleb, *Molekel- und Koordinationsverbindungen: Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe*, Berlin, Springer Verlag, 1961.
- 9—а. H. Meier, *Angew. Chem.*, **77**, 633 (1965).
10. В. П. Парини, *Усп. химии*, **31**, 822 (1962).
11. P. L. Waters, *Proc. 5th Confer. on Carbon*, Vol. 2, Pergamon Press, 1963, стр. 131.
12. L. S. Singer, *Там же*, стр. 37.
13. *Органические полупроводники*, М., «Мир», 1965.
- 13а. K. Pigoń, K. Gumiński, J. Vetulani, «Półprzewodniki organiczne», Wydawn. Nauk.-Techn., Warszawa, 1964.
14. *Органические полупроводники*, под ред. А. В. Топчиева, М., Изд. АН СССР, 1962.
15. А. А. Берлин, *Хим. пром.*, **1962**, 881.
- 15а. Z. Vymazal, I. Stěpek, *Chem. Listy*, **59**, 800 (1965).

16. F. X. de Charentenay, P. Castel, Ph. Teyssié, Rev. Institut. Français du Pétrol., **18**, 1225 (1963).
17. Полю, Хим. и технол. полимеров, **7**, № 9, 3 (1963).
18. H. Mikawa, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, **22**, 201 (1964).
19. Полю, Хаггинс, Хим. и технол. полимеров, **9**, № 7, 117 (1965).
20. J. Commandeur, Physics and Chemistry of Organic Solid State, vol. 2, Interscience Publishers, 1965, стр. 1.
21. D. E. Weiss, V. A. Volto, Там же, стр. 67.
22. А. Р. Уббеллоде, Ф. А. Льюис, Графит и его кристаллические соединения, М., «Мир», 1965.
23. С. Наманн, Phys. stat. sol., **12**, 483 (1965).
24. А. А. Берлин, Хим. и технол. полимеров, **4**, № 7—8, 139 (1960).
25. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеев, Усп. химии, **29**, 277 (1960).
26. В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, А. П. Терентьев, Там же, **32**, 1488 (1963).
27. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Там же, **32**, 509 (1963).
28. А. А. Берлин, Хим. пром., **1960**, 375, 444.
29. Н. Н. Семенов, Хим. и технол. полимеров, **4**, № 7—8, 196 (1960).
30. В. А. Каргин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. Э. Давыдов, ЖВХО им. Менделеева, **5**, 507 (1960).
31. Semiconduction in Molecular Solids, ed. by H. A. Pohl, Ivy Curtis Press, 1960.
32. М. Бехер, Х. Ф. Марк, Хим. и технол. полимеров, **6**, № 7, 95 (1962).
33. Н. Г. Матвеева, Хим. пром., **1962**, 897.
34. Борненто, Хим. и технол. полимеров, **7**, № 8, 124 (1963).
35. N. J. Juster, Chem. Educ., **40**, 547 (1963).
36. В. В. Пеньковский, Усп. химии, **33**, 1232 (1964).
37. Б. И. Сажин, Электропроводность полимеров, «Химия», 1965.
38. А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, ДАН, **135**, 609 (1960).
39. И. Р. Давыдова, С. Л. Киперман, А. А. Слинкин, А. А. Дулов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1591.
40. J. Gallard, M. Nechtschein, M. Soutif, P. Traunard, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 2209.
41. А. А. Берлин, С. И. Басс, Теоретич. и эксперим. химия, **1**, 151 (1965).
42. С. З. Рогинский, В сб. Механизм и кинетика ферментативного катализа, «Наука», 1964, стр. 187.
43. Н. П. Кейер, В сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 218.
44. И. В. Астафьев, А. К. Пискунов, Высокомолек. соед., **2**, 1745 (1960).
45. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, ДАН, **144**, 1042 (1962).
46. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, З. С. Смуткина, В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1033.
47. А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Высокомолек. соед., **5**, 1303 (1963).
48. М. А. Гейдериш, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко, Междунар. симпозиум по макромолек. химии, секц. III, стр. 85, М., 1960.
49. Н. А. Словоохотова, И. В. Астафьев, Высокомолек. соед., **3**, 1607 (1961).
50. M. Kryszewski, H. Kurczewska, A. Szymanski, J. Polymer Sci., **1C**, 1417 (1964).
51. M. Kryszewski, M. Skorko, Там же, **1C**, 1401 (1964).
52. G. Oster, G. K. Oster, M. Kryszewski, Там же, **57**, 937 (1962).
53. L. Tokarzewski, Roczn. Chem., **33**, 619, 849 (1959).
54. A. Oster, A. Herspung, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polym., **202**, 54 (1965).
55. I. Ouchi, J. Polymer Sci., **A3**, 2685 (1965).
56. И. М. Бажин, В. М. Чибрикин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., **6**, 1478 (1964).
57. А. Я. Гельфман, Д. С. Бидная, М. Г. Буравлева, Р. Г. Лузан, ДАН, **150**, 833 (1960).
58. А. Я. Гельфман, Е. Ф. Квятковская, Р. Г. Лузан, Б. С. Скоробогатов, Высокомолек. соед., **5**, 1534 (1963).
59. А. Я. Гельфман, Д. С. Бидная, Л. В. Сигалова, М. Г. Буравлева, В. С. Коба, ДАН, **154**, 894 (1964).
60. Г. И. Дистлер, П. С. Сотников, Е. И. Кортукова, ДАН, **156**, 652 (1964).
61. В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, З. С. Смуткина, Т. М. Хренкова, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1766.
62. S. V. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, J. Chem. Phys., **37**, 2509 (1962).
63. M. Hatan, S. Kambara, S. Okamoto, J. Polymer Sci., **51** (156), S26 (1961).
64. F. Beck, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., **68**, 558 (1964).

65. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Г. И. Курочкина, ДАН, **140**, 122 (1961).
66. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 131 (1962).
67. Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, В. П. Парини, В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, М. И. Черкашин, ДАН, **134**, 1123 (1960).
68. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, В. Ф. Гачковский, И. А. Шляпникова, Высокомол. соед., сб. Карбоциклические высокомолекулярные соединения, **6**, 1104 (1964).
69. В. А. Бендерский, П. А. Стулжас, Высокомол. соед., **6**, 1104 (1964).
70. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Ю. Г. Асеев, И. М. Щербакова, Там же, **6**, 1773 (1964).
71. В. Я. Богомольский, Б. А. Долгопюск, Изв. АН СССР, ОХИ, **1961**, 1912.
72. П. С. Шантарович, И. А. Шляпникова, Высокомол. соед., **3**, 1495 (1961).
73. Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicius, H. Hellman, W. Brenner, Chem. a. Ind., **1961**, 2004.
74. В. В. Пеньковский, В. С. Куц, Теор. и эксперим. химия, **1**, 254 (1965).
75. В. В. Пеньковский, Ю. А. Кругляк, Там же, **1**, 818 (1965).
76. Б. А. Арбузов, Г. Г. Бутенко, Ю. В. Яблоков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1511.
77. А. Я. Гельфман, Р. Г. Лузан, Тезисы докладов 8-й украинск. конф. по орг. химии, Киев, Изд. АН УССР, 1963, стр. 117.
78. С. А. Низова, И. И. Паталах, Я. М. Паушкин, ДАН, **153**, 144 (1963).
79. С. А. Низова, И. Х. Галад, Я. М. Паушкин, Сб. Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка (Труды ин-та им. Губкина, вып. 51), «Химия», 1964, стр. 54.
80. Я. М. Паушкин, С. А. Низова, В. Д. Стыценко, Там же, стр. 38.
81. Y. Okamoto, D. Alia, Chem. a. Ind., **1311** (1964).
82. J. K. Stille, D. A. Fraay, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1697 (1961).
83. Бенеш, Пешка, Вихтерле, Химия и технол. полимеров, **8**, № 2, 3, (1964).
84. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 568.
85. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Там же, **1964**, 26.
86. А. А. Слинкин, А. А. Дулов, И. М. Гланцева, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **7**, № 6 (1966).
87. Б. Э. Давыдов, Г. Н. Демидова, Ф. М. Насиров, Р. Н. Пирцхалава, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, **1**, 876 (1965).
88. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. В. Коршак, Нефтехимия, **4**, 747 (1964).
89. Y. Okamoto, D. Alia, Chem. a. Ind., **1964**, 1311.
90. Я. М. Паушкин, Ю. Я. Марков, Высокомол. соед., **8**, 339 (1966).
91. В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. Г. Асеев, Ю. П. Кудрявцев, О. И. Егорова, В. В. Коршак, ДАН, **153**, 346 (1963).
92. В. В. Коршак, В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, К. Усенбаев, ДАН, **136**, 1342 (1961).
93. Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, Ю. Г. Асеев, Ю. Н. Недошивин, В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, ДАН, **158**, 389 (1964).
94. Н. М. Лапшин, М. Л. Хидекель, Ж. структ. химии, **3**, 713 (1962).
95. Н. М. Лапшин, Н. И. Овчаренко, М. Л. Хидекель, Там же, **5**, 305 (1964).
96. Блатц, Хим. и технол. полим., **8**, № 2, 51 (1964).
97. A. Vradley, J. P. Hammett, J. Electrochem. Soc., **110**, 543 (1963).
98. В. А. Вонсяцкий, Ю. Г. Асеев, В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1654.
99. И. Я. Слоним, Н. Г. Урман, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиюгонький, А. А. Берлин, ДАН, **154**, 914 (1964).
100. Г. А. Поль, Дж. А. Боррман, В. Ито, см.¹³, стр. 156.
101. Я. М. Паушкин, О. Ю. Омаров, Высокомол. соед., **7**, 710 (1965).
102. А. А. Ваншейдт, М. Г. Краковяк, Там же, **5**, 805 (1963).
103. С. М. Макин, Г. А. Лапцкий, А. М. Колдунова, ЖВХО им. Менделеева, **8** 708 (1963).
104. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиюгонький, ДАН, **144**, 1316 (1962).
105. Б. И. Лиюгонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомол. соед., **2**, 1494 (1960).
106. H. Inoue, T. Takizuchi, E. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 1291 (1962).
107. В. А. Волто, D. E. Weiss, D. Willis, Austral. J. Chem., **18**, 487 (1965).
108. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, А. В. Рагимов, В. А. Вонсяцкий, Изв. АН СССР, ОХИ, **1963**, 1351.
109. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лиюгонький, Там же, **1962**, 1863.
110. А. А. Дулов, Б. И. Лиюгонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 909.

111. А. А. Дулов, Б. И. Лногонький, А. В. Рагимов, А. А. Слинкин, А. А. Берлин, ЖФХ, **39**, 1590 (1965).
112. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Высокомол. соед., **2**, 1824 (1960).
113. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, ДАН, **144**, 115 (1962).
114. В. С. Мыльников, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Л. К. Лулева, В. В. Коршак, А. Н. Теренин, ДАН, **144**, 840 (1962).
115. В. С. Мыльников, Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ДАН, **149**, 897 (1963).
116. В. С. Мыльников, ДАН, **148**, 620 (1963).
117. В. С. Мыльников, ДАН, **157**, 1184 (1964).
118. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Высокомол. соед., **6**, 1398 (1964).
119. М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, В. Н. Андриевский, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 575.
120. P. Teuysse, A. C. Kogn-Gigard, J. Polymer. Sci., **A2**, 2849 (1964).
121. И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Высокомол. соед., **4**, 174 (1962).
122. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1910.
123. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, Сб. Методы исследования катализаторов и каталитич. реакций, Новосибирск, 1965, т. 3, стр. 53.
124. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, А. С. Занина, С. И. Шергина, ДАН, **169**, 111 (1966).
125. Р. М. Войтенко, Э. М. Раскина, ДАН, **135**, 1137 (1961).
126. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, В. С. Серебряников, Высокомол. соед., **3**, 1877 (1961).
127. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **148**, 605 (1963).
128. А. А. Аверкин, А. В. Айрапетянц, Ю. В. Илсавский, Э. Л. Луценко, В. С. Серебряников, ДАН, **152**, 1140 (1963).
129. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1328.
130. А. В. Айрапетянц, Р. М. Войтенко, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, В. С. Серебряников, Высокомол. соед., **6**, 86 (1964).
131. Г. В. Гуляев, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. И. Паталах, Л. С. Полак, Тр. 2-го Всес. совещ. по радиацион. химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 621.
132. Б. Э. Давыдов, Э. М. Раскина, Б. А. Кренцель, Высокомол. соед., **4**, 1604 (1962).
133. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 113.
134. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, ДАН, **154**, 197 (1964).
135. И. М. Кустанович, И. И. Паталах, Л. С. Полак, Кинетика и катализ, **4**, 167 (1963).
136. И. М. Кустанович, И. И. Паталах, Л. С. Полак, Высокомол. соед., **6**, 197 (1964).
137. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, ДАН, **157**, 1413 (1964).
138. A. V. Torshiev, J. Polymer Sci., **A1**, 591 (1963).
139. А. Н. Фрумкин, Л. И. Богуславский, В. С. Серебряников, ДАН, **142**, 878 (1962).
140. У. Д. Бреннен, Дж. Дж. Брофи, Г. Шонгорн, см.¹³, стр. 174.
141. Дж. Дж. Брофи, см.¹³, стр. 184.
142. M. Kruzewski, Plaste und Kautschuk, **11**, 202 (1964).
143. Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц, Физ. тверд. тела, **7**, 3079 (1965).
144. L. K. N. Van Beeck, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 553 (1965).
145. Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц, Электрохимия, **1**, 962 (1965).
146. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 636.
147. В. А. Каргин, И. А. Литвинов, Высокомол. соед., **7**, 226 (1965).
148. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., сб. Гетероцепные высококомол. соед., **4**, 147 (1963).
149. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 131 (1962).
150. А. Ф. Лунин, Я. М. Паушкин, Высокомол. соед., **6**, 1467 (1964).
151. Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, А. А. Карпов, Сб. Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка (тр. ин-та им. Губкина, вып. 51), «Химия», 1964, стр. 54.

152. Я. М. Паушкин, А. Ф. Луниц, ДАН, **150**, 823 (1963).
153. E. Oikawa, S. Kambara, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1849 (1964).
154. J. E. Katon, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., **40**, 2977 (1964).
155. Y. Nose, N. Sera, M. Natano, S. Kambara, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **67**, A95, 1600; A95—A96, 1604, 1607 (1964).
156. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин, Высокомол. соед., **7**, 713 (1965).
157. B. S. Wildi, J. E. Katon, J. Polymer Sci., **2A**, 4709 (1964).
158. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, А. Ф. Луниц, И. И. Паталах, ДАН **164**, 1065 (1965).
159. Т. П. Вишнякова, И. А. Голубева, Я. М. Паушкин, Высокомол. соед., **8**, 181 (1966).
160. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Там же, **2**, 689 (1960).
161. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Высокомол. соед., Сб. Гетероцепные высококомол. соед., 1963, стр. 134.
162. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 705.
163. A. A. Berlin, B. I. Liogonky, V. P. Parini, J. Polymer Sci., **55**, 675 (1961).
164. А. А. Берлин, Б. И. Лиюгонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомол. соед., **4**, 662 (1962).
165. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, Б. И. Лиюгонький, А. М. Рубинштейн, ДАН, **143**, 1355 (1962).
166. З. С. Казакова, В. П. Парини, Б. И. Лиюгонький, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 419.
167. Г. Н. Демидова, Р. Н. Пирхалава, Л. Д. Розенштейн, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Электрохимия, **1**, 1145 (1965).
168. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомол. соед., **5**, 321 (1963).
169. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 759.
170. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, М. В. Шишкина, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 2014.
171. J. W. Akitt, F. W. Kaye, B. E. Lee, A. M. North, Makromolek. Chem., **56**, 193 (1962).
172. H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. Phys. Chem., **66**, 2085 (1962).
173. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 204.
174. Г. П. Карпачева, Там же, **1965**, 190.
175. Б. Э. Давыдов, Я. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. А. Ланицкий, Г. В. Хутарева, ДАН, **160**, 650 (1965).
176. Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасова, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомол. соед., **7**, 835 (1965).
177. J. Danhäuser, G. Maneske, Makromolek. Chem., **84**, 238 (1965).
178. М. И. Тугешавили, Б. Э. Давыдов, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1703.
179. Б. Э. Давыдов, И. А. Дабкин, Ю. В. Коршак, Л. Д. Розенштейн, Там же, **1964**, 1703.
180. А. В. Топчиев, Ю. В. Коршак, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **147**, 645 (1962).
181. И. П. Журавлева, Э. А. Згадзай, А. И. Маклаков, Высокомол. соед., **6**, 488 (1964).
182. В. И. Мальцев, В. Б. Лебедев, В. А. Ицкович, А. А. Петров, Там же, **4**, 848 (1962).
183. В. И. Мальцев, В. А. Ицкович, Там же, **5**, 1367 (1963).
184. В. И. Никитина, А. И. Маклаков, Р. С. Балакирева, А. Н. Пудовик, Высокомол. соед., Сб. Гетероцепные высококомол. соед., 1963, стр. 87.
185. K. Kuwata, Y. Sato, H. Kigota, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1391 (1964).
186. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 2260.
187. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомол. соед., **1**, 1643, (1959).
188. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Там же, **3**, 402 (1961).
189. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Там же, **4**, 510 (1962).
190. А. А. Берлин, В. И. Лиюгонький, В. П. Парини, Там же, **3**, 1491 (1961).
191. А. А. Берлин, Л. В. Жеребцова, Е. Ф. Разводовский, Там же, **6**, 58 (1964).
192. А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, ДАН **140**, 498 (1961).
193. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 387.

194. Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, И. С. Мазель, *Высокомол. соед.*, **5**, 151 (1963).
195. В. В. Пеньковский, Там же, **6**, 1755 (1964).
196. R. McNeill, D. E. Weiss, D. Willis, *Austral. J. Chem.*, **18**, 477 (1965).
197. R. McNeill, R. Siudak, J. H. Wadlaw, D. E. Weiss, Там же, **16**, 1056 (1963).
198. В. А. Bolto, R. McNeill, D. E. Weiss, Там же, **16**, 1090 (1963).
199. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, *ДАН*, **140**, 368 (1961).
200. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, *Высокомол. соед.*, **6**, 1802 (1964).
201. I. Storbeck, M. Starke, *Ber. Bunsengesell. Physik. chem.*, **69**, 343 (1965).
202. В. П. Парини, З. С. Казакова, А. А. Берлин, *Высокомол. соед.*, **3**, 1870 (1961).
203. В. В. Пеньковский, Л. Н. Ганюк, *Укр. хим. журн.*, **30**, 1082 (1964).
204. А. Ф. Лунин, Я. М. Паушкин, В. А. Александрова, *Сб. Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка (тр. Ин-та им. Губкина, вып. 51), «Химия»*, 1964, стр. 60.
205. Г. М. Пшеницына, П. С. Шантарович, *Высокомол. соед.*, **5**, 1228 (1963).
206. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, Р. А. Сорокина, Там же, **4**, 1639 (1962).
207. Д. А. Топчисв, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, **6**, 1814 (1964).
208. Г. Поул (H. Pohl), Там же, **4**, 158 (1962).
209. В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, В. В. Курашев, З. С. Смуткина, Т. М. Фрунзе, Т. М. Хренкова, *ДАН*, **159**, 843 (1964).
210. K. Kuwata, Y. Kageyama, K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 510 (1965).
211. R. McNeill, D. E. Weiss, *Austral. J. Chem.*, **12**, 643 (1959).
212. R. McNeill, D. E. Weiss, *Proc. 4th Confer. on Carbon*, Pergamon Press, 1960, p. 281.
213. Поль, Борнман, *Химия и технол. полимеров*, **5**, № 11, 81 (1961).
214. H. A. Pohl, D. A. Orr, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2121 (1962).
215. H. A. Pohl, A. Rembaum, A. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2699 (1962).
216. Г. А. Поль, см.¹³, стр. 146.
217. D. M. Carlton, D. K. McCarthy, R. H. Genz, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2661 (1964).
218. A. S. Macpherson, R. Siudak, D. E. Weiss, D. Willis, *Austral. J. Chem.*, **18**, 493 (1965).
219. В. П. Парини, А. М. Симонов, Е. Л. Франкевич, Н. К. Чуб, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 446.
220. H. Akamatu, H. Inokuchi, *Sympos. on Electric. Conduct. Org. Solids (Durham)*, N. Y.—London, 1961, p. 277.
221. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Л. И. Баджадзе, *ДАН*, **140**, 1093 (1961).
222. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Г. В. Панова, *Высокомол. соед.*, **4**, 566 (1962).
223. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. В. Родэ, Там же, **4**, 821 (1962).
224. А. А. Слинкин, А. А. Дулов, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1769.
225. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, *Высокомол. соед.*, **5**, 1684 (1963).
226. А. А. Berlin, N. Ch. Matwejew, L. Gh. Tcherkashina, A. I. Scherle, *Chem. Průmysl.*, **13**, 601 (1963).
227. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, *Высокомол. соед.*, **4**, 376 (1962).
228. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Там же, **6**, 832 (1964).
229. Е. Л. Франкевич, Л. И. Бушева, Е. И. Балабанов, Л. Г. Черкашина, Там же, **6**, 1028 (1964).
230. Эпштейн, Вилди, *Химия и технол. полимеров*, **5**, № 2, 31 (1961).
231. С. Д. Левина, З. А. Ротенберг, К. П. Лобанова, И. И. Астахова, *ЖФХ*, **39**, 1760 (1965).
232. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, И. В. Еремина, Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, *Высокомол. соед.*, **7**, 1264 (1965).
233. А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шурмовская, *ДАН*, **136**, 1127 (1961).
234. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 2261.
235. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, *Высокомол. соед.*, **4**, 860 (1962).
236. Л. И. Богуславский, *ДАН* **154**, 1145 (1964).
237. Л. И. Богуславский, Л. С. Стильбанс, *ДАН*, **147**, 1114 (1962).
238. Л. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, *ЖФХ*, **37**, 1113 (1964).

239. А. И. Шерле, Ю. Г. Асеев, Е. Л. Франкевич, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1132.
240. А. А. Берлин, А. И. Шерле, Г. В. Белова, О. М. Бореев, Высокомол. соед., **7**, 88 (1965).
241. Л. И. Богуславский, ЖФХ, **39**, 748 (1965).
242. Л. И. Богуславский, Л. Д. Розенштейн, Электрохимия, **1**, 713 (1965).
243. Л. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, ЖФХ, **38**, 1118 (1964).
244. П. М. Белаш, Я. М. Паушкин, В. Ф. Белов, Т. П. Вишнякова, А. М. Нечушкин, Т. А. Соколинская, Ф. Ф. Мачус, Сб. Нефтехимия, нефтехимич. процессы и нефтепереработка (Тр. ин-та им. Губкина, вып. 51), «Химия», 1964, стр. 48.
245. А. А. Берлин, Т. В. Кострома, Высокомол. соед., Сб. Гетероцепные высококомол. соед., 1963, стр. 53.
246. А. А. Берлин, Б. И. Лягоцкий, В. П. Париши, Высокомол. соед., **5**, 330 (1963).
247. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, И. И. Паталах, Т. А. Соколинская, ДАН, **149**, 856 (1963).
248. Я. М. Паушкин, Л. С. Полак, Т. П. Вишнякова, И. И. Паталах, Ф. Ф. Мачус, Т. А. Соколинская, Высокомол. соед., **6**, 545 (1964).
249. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, Там же, **5**, 1441 (1963).
250. Н. К. Бельский, В. Н. Цикунов, ДАН, **142**, 380 (1962).
251. Н. К. Бельский, В. Н. Цикунов, Высокомол. соед., **5**, 754 (1963).
252. В. В. Коршак, А. А. Слинкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчин-цер, Там же, **3**, 1624 (1961).
253. В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Е. Г. Рухадзе, Г. С. Жданов, В. П. Глушкова, ДАН, **143**, 1131 (1962).
254. А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, В. М. Возженников, З. В. Звонкова, Н. С. Оболадзе, И. Г. Мочалина, ДАН, **147**, 1094 (1962).
255. В. В. Родэ, Л. И. Некрасов, А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Высокомол. соед., **4**, 13 (1962).
256. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Там же, **4**, 91 (1962).
257. Е. А. Шугам, Л. И. Бергер, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова, ЖФХ, **39**, 481 (1965).
258. Э. Е. Вайнштейн, Р. Г. Аюнджанов, Л. М. Кефели, Н. П. Кейер, Сб. Методы исследования катализаторов и каталитич. реакций, Новосибирск, 1965, т. 3, стр. 247, 254, 262.
259. В. С. Мыльников, ДАН, **164**, 622 (1965).
260. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомол. соед., **4**, 1005 (1962).
261. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Там же, **5**, 1658 (1963).
262. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Там же, **5**, 1666 (1963).
263. А. П. Терентьев, Г. В. Панова, Д. Н. Шигорин, Е. Г. Рухадзе, ДАН, **156**, 1174 (1964).
264. А. П. Терентьев, И. Г. Мочалина, Е. Г. Рухадзе, Е. М. Полоцкая, Высокомол. соед., **6**, 1267 (1964).
265. Болто, Вейс, Хим. и технол. полимеров, **7**, № 11, 38 (1963).
266. M. J. S. Dewar, A. M. Talati, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1874 (1963).
267. Н. Иноэ, S. Hayashi, T. Takiuchi, E. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **65**, 1622 (1962).
268. S. Kanda, S. Kawaguchi, J. Chem. Phys., **34**, 1070 (1961).
269. Н. А. Бах, В. Д. Битюков, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, ДАН, **144**, 135 (1962).
270. А. В. Ванников, Н. А. Бах, ДАН, **149**, 357 (1963).
271. А. В. Ванников, ДАН **152**, 905 (1963).
272. А. В. Ванников, В. Д. Битюков, Н. А. Бах, Высокомол. соед., Сб. Химич. св-ва и модифик. полимеров, 1964, стр. 41.
273. А. Д. Гришина, А. В. Ванников, ДАН, **156**, 647 (1964).
274. A. J. Wintle, Polymer, **2**, 444 (1961).
275. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Ж. структ. химии, **6**, 198, 204 (1965).
276. А. В. Ванников, Г. Н. Демидова, Л. Д. Розенштейн, Н. А. Бах, ДАН, **160**, 635 (1965).
277. А. В. Ванников, Н. А. Бах, Электрохимия, **1**, 617 (1965).
278. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, С. В. Нижний, Усп. химии, **34**, 1733 (1965).
279. А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Высокомол. соед., **7**, 1698 (1965).
280. А. В. Власов, П. Я. Глазупов, Ю. Л. Морозов, И. И. Паталах, Л. С. Полак, С. Р. Рафиков, Б. Л. Цейтлин, ДАН, **158**, 141 (1964).
281. В. Е. Гуль, ЖВХО им. Менделеева, **7**, 200 (1962).

282. В. Е. Гуль, Н. С. Майзель, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, *Высокомолекулярное соед.*, **4**, 642 (1962).
283. В. Е. Гуль, Г. А. Луцкейкин, Б. А. Догадкин, *ДАН*, **149**, 302 (1963).
284. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, Н. А. Платэ, *ДАН*, **132**, 1140 (1960).
285. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. В. Ванников, *ДАН*, **141**, 662 (1961).
286. С. Д. Левина, К. П. Лобанова, А. А. Берлин, А. И. Шерле, *ДАН*, **145**, 602, (1962).
287. А. М. Смирнова, Л. В. Певзнер, Т. В. Райкова, В. И. Лихтман, *ДАН*, **135**, 663 (1960).
288. В. Е. Гуль, в сб. *Полимеры*, изд. МГУ, 1965, стр. 357.
289. В. А. Bolto, D. E. Weiss, *Austral. J. Chem.*, **16**, 1076 (1963).
290. Н. Иноуэ, К. Noda, T. Takiuchi, E. Imoto, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **65**, 1286, (1962).
291. S. V. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2206 (1964).
292. Ю. И. Василенок, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Б. И. Сажин, *Высокомолекулярное соед.*, **7**, 626 (1965).
293. Г. П. Карпачева, *ЖФХ*, **39**, 3015 (1965).
294. Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, *Электрохимия*, **2**, 2012 (1966).
295. Слоуг, *Химия и технол. полимеров*, **7**, № 8, 3 (1963).
296. T. J. Schaafsma, J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.*, **42**, 438 (1965).
297. А. Taniguchi, S. Kanda, T. Nogaito, S. Kusabayashi, H. Mikawa, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1386 (1964).
298. Янг, Гаони, *Химия и технол. полимеров*, **9**, № 6, 35 (1965).
299. Грасси, Хэй, *Там же*, **5**, № 3, 154 (1961).
300. N. Grassie, J. N. Hay, *Makromolek. Chem.*, **64**, 82 (1963).
301. T. Takata, I. Nihoi, M. Taniyama, *J. Polymer Sci.*, **24**, 1567 (1964).
302. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, *Высокомолекулярное соед.*, **3**, 1669 (1961).
303. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, *Там же*, **4**, 1240 (1962).
304. В. Ф. Гачковский, *ДАН*, **133**, 1358 (1960).
305. В. Ф. Гачковский, *Ж. структ. химии*, **4**, 424 (1963).
306. Б. И. Сухоруков, В. А. Кузьменко, Л. А. Блюменфельд, *Высокомолекулярное соед. Сб. Гетероцепн. высокомолек. соед.*, 1963, стр. 145.
307. В. Г. Левич, В. С. Маркин, Ю. Г. Чирков, *ДАН*, **149**, 894 (1963).
308. H. Tani, S. Tanaka, F. Toda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1267 (1963).
309. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Го Минь-гао, *Высокомолекулярное соед.*, **5**, 368 (1963).
310. Сакурада, *Химия и технол. полимеров*, **8**, № 10, 80 (1964).
311. Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Е. Е. Рылов, *Высокомолекулярное соед.*, **4**, 935 (1962).
312. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Слинкин, А. Э. Калмансон, *Ж. структ. химии*, **1**, 103 (1960).
313. C. Desoene, Ph. Teuysie, *J. Polymer Sci.*, **57**, 121 (1962).
314. В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, З. С. Смуткина, Ю. Г. Асеев, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 1003.
315. G. M. Badger, J. K. Donnelly, T. M. Spotswood, *Austral. J. Chem.*, **17**, 1138, 1147 (1964).
316. L. A. Egrede, R. S. Gregorian, *J. Polymer Sci.*, **60**, 21 (1962).
317. В. И. Касаточкин, О. И. Егорова, Ю. Г. Асеев, *ДАН*, **151**, 125 (1963).
318. А. В. Айрапетянц, Р. М. Власова, *Электрохимия*, **1**, 1401 (1965).
319. Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1963**, 2124.
320. Adany, см.¹⁶, стр. 1256.
321. D. D. Eley, G. D. Parfitt, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1529 (1955).
322. H. Meier, *Ztschr. phys. Chem.*, **208**, 325 (1958); **212**, 73 (1960).
323. В. П. Парини, Е. Л. Франкевич, М. В. Дейчмейстер, *Изв. АН СССР, сер. хим.* **1964**, 576.
324. L. E. Amborski, *J. Polymer Sci.*, **62**, 331 (1962).
325. H. Schmidt, C. Hamann, *Ber. Bunsengesell.*, **69**, 391 (1965).
326. L. K. M. Van Beek, W. Drenth, *Rec. trav. chim., Pays — Bas*, **84**, 118 (1965).
327. А. Т. Варганян, *ДАН*, **160**, 638 (1965).
328. А. Ф. Иоффе, *Физика полупроводников*, Изд. АН СССР, 1957.
329. R. C. Nelson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 890 (1954).
330. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **134A**, 1416 (1964); *Усп. физ. наук*, **86**, 315 (1965).
331. В. С. Мыльников, А. Н. Теренин, *ДАН*, **153**, 1381 (1963).
332. В. С. Мыльников, А. Н. Теренин, *ДАН*, **155**, 1167 (1964).
333. A. Bradley, J. P. Hammes, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 15 (1963).

334. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, ДАН, **135**, 1450 (1960).
335. В. Л. Тальрозе, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **4**, 1282 (1962).
336. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, ДАН, **148**, 627 (1963).
337. R. W. Warfield, M. C. Petree, Makromolek. Chem., **58**, 139 (1962).
338. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, ДАН, **133**, 1451 (1960).
339. А. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, Г. Л. Слонимский, А. А. Слинкин, Н. С. Кочеткова, Р. Б. Материкова, ДАН, **138**, 125 (1961).
340. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Высокомол. соед., **2**, 526 (1960).
341. Ф. П. Черняковский, К. А. Мачтина, Ю. С. Мусабеков, ЖФХ, **36**, 865 (1962).
342. А. Н. Несмеянов, В. В. Коршак, В. В. Воеводский, Н. С. Кочеткова, С. Л. Сосин, Р. Б. Материкова, Т. Н. Болотникова, В. М. Чибрикин, Н. М. Бажин, ДАН, **137**, 1370 (1961).
343. Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Шэн Пэй-гэнь, ДАН, **124**, 1144 (1959).
344. Л. А. Блюменфельд, Биофизика, **4**, 515 (1959).
345. Я. Г. Дорфман, ДАН, **142**, 815 (1962).
346. Я. Г. Дорфман, Ж. Структ. химии, **4**, 624 (1963).
347. Ю. С. Каримов, И. Ф. Щеголев, ДАН, **146**, 1370 (1962).
348. А. А. Александров, В. Ю. Гаврилов, А. Г. Киселев, Ю. С. Лазуркин, М. А. Мокульский, ДАН, **141**, 1483 (1962).
349. Л. А. Блюменфельд, ДАН, **148**, 361 (1963).
350. Ф. П. Черняковский, К. А. Мачтина, Ю. С. Мусабеков, ЖФХ, **36**, 865 (1962).
351. А. С. Фиаков, Я. Г. Давидович, П. А. Пшеничкин, Г. С. Галеев, Л. С. Тянь, ЖФХ, **39**, 958 (1965).
352. Ю. Н. Недошивин, В. И. Касаточкин, ЖФХ, **37**, 1162 (1963).
353. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1312.
354. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1720.
355. А. А. Берлин, Там же, **1965**, 59.
356. Х. М. Гафуров, В. Ф. Муликов, В. Ф. Гачковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, **6**, 649 (1965).
357. Д. Инграм, Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах, М., ИЛ, 1959.
358. F. W. Lancaster, W. Gordy, J. Chem. Phys., **19**, 1181 (1951).
359. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, сер. хим. **1964**, 1184.
360. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, ДАН, **144**, 813 (1962).
361. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Ж. структ. химии, **4**, 405 (1963).
362. Э. Г. Шароян, Н. Н. Тихомирова, Л. А. Блюменфельд, Там же, **5**, 697 (1964).
363. Э. Г. Шароян, Ю. Н. Дубров, Н. Н. Тихомирова, Л. А. Блюменфельд, Теоретич. и эксперим. химия, **1**, 519 (1965).
364. H. Kuroda, E. A. Flood, J. Chem. Phys., **33**, 952 (1960).
365. J. M. Assouf, S. A. Harrison, J. Phys. Chem., **64**, 872 (1964).
366. W. J. Aalbersberg, J. Gaaf, E. L. Maskor, J. Chem. Soc., **1961**, 905.
367. Л. А. Игонин, Ю. А. Елисеев, О. А. Дюргеров, Н. А. Красулина, Высокомол. соед., **2**, 1167 (1960).
368. L. S. Singer, J. Commandeur, J. Chem. Phys., **34**, 133 (1961).
369. T. Uchida, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 981 (1962).
370. R. G. Kerler, J. Chem. Phys., **39**, 3528 (1963).
371. В. А. Бендерский, Б. Я. Коган, Ю. Ю. Абрамов, Л. Е. Капранова, ДАН, **156**, 897 (1964).
372. M. C. Tobin, J. Chem. Phys., **37**, 1156 (1962).
373. H. A. Pohl, J. P. Laherregere, Proc. 4th Confer. on Carbon, Pergamon Press, 1960, стр. 259.
374. М. И. Клингер, ДАН, **142**, 1065 (1962); **165**, 520 (1965); Физ. тв. тела, **4**, 3075, 3086 (1962).
375. И. Г. Ланг, Ю. А. Фирсов, ЖЭТФ, **43**, 1843 (1962).
376. О. Х. Ле-Блан, мл., см.¹³, стр. 38.
377. А. Б. Алмазов, ДАН, **138**, 863 (1961).
378. А. И. Губанов, Ж. техн. физ., **27**, 2510 (1957).
379. В. П. Жузе, А. И. Шельх, Физ. тв. тела, **5**, 1756 (1963).
380. А. И. Шельх, К. С. Артемов, В. Е. Швайко-Швайковский, Там же, **8**, 883 (1966).
381. Ф. Морин, см.⁵, гл. XIV.
382. С. И. Кубарев, И. Д. Михайлов, Теор. и exper. химия, **1**, 229, 488 (1965).

383. F. Gutmann, A. Netschey, *Revs. Pure Appl. Chem.*, **12**, (1962).
384. M. J. Danzig, C. Y. Liang, E. Passaglia, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 668 (1963).
385. В. Ф. Муликов, Х. М. Гафуров, В. Ф. Гачковский, В. П. Парини, Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 902.
386. L. S. Singer, G. Wagoner, *Proc. 5th Confer. on Carbon*, Vol. 2, Pergamon Press, 1963, стр. 65.
387. В. А. Бендерский, *Ж. структ. химии*, **4**, 415 (1963).
388. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, И. Б. Шевченко, Т. С. Альтшулер, *Физ. тв. тела*, **6**, 1542 (1964).
389. W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, R. G. Kerler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 3523 (1963).
390. M. M. Labes, R. Sehr, M. Bose, Там же, **32**, 1570 (1960).
391. Л. Лайонс, см.⁶, стр. 111.
392. А. А. Берлин, В. П. Парини, *Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол.*, **1958**, № 4, 122.
393. А. А. Берлин, В. П. Парини, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1674.

Институт органической химии
АН СССР им. Н. Д. Зелинского,
Москва