

УДК 678.01 : 537.6

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНЫМИ МЕТОДАМИ

Журавлева Т. С.

Рассмотрены результаты исследования свойств полиацетилена (ПА) магнитно-резонансными методами. Обсуждены структура и свойства парамагнитных центров ПА, а также структура и химический состав чистого и допированного ПА (с примесями доноров и акцепторов электронов). Библиография — 116 ссылок.

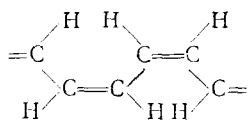
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	128
II. Парамагнитная восприимчивость чистого ПА	129
III. Типы парамагнитных дефектов в чистом ПА	131
IV. Область делокализации неспаренного электрона и спиновые плотности в чистом ПА	132
V. Представления о движении парамагнитного дефекта в ПА	134
VI. Количественные характеристики подвижного парамагнитного дефекта	135
VII. Свойства парамагнитных центров чистого ПА из анализа формы линии ЭПР	138
VIII. Характеристики допированного ПА по измерениям парамагнитной восприимчивости и спектрам ЭПР	140
IX. Структурные характеристики чистого и допированного ПА по данным ЯМР ^{13}C	143

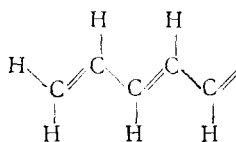
I. ВВЕДЕНИЕ

Полиацетилен (ПА) в последние годы привлекает большое внимание исследователей из-за необычности своих электрических свойств. Обнаружено возрастание его электропроводности на $10 \div 12$ порядков при введении донорных или акцепторных добавок (см. [1]) и переход из диэлектрика в «органический металл» с проводимостью $\sigma \approx 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. По своему химическому составу полиацетилен $(\text{CH})_x$ — самый простой из полимеров с сопряженными связями, проводимость которых меняется под влиянием добавок; поэтому прилагается много усилий, чтобы на примере ПА исследовать природу такого необычного усиления. Возможно, закономерности, обнаруженные при изучении ПА, носят общий характер и присущи многим сопряженным системам. Как следствие этого, концепции и гипотезы, выдвинутые при объяснении свойств ПА, могут оказаться применимыми и к другим полимерам с сопряженными связями. Хотя среди полимеров с сопряженными связями ПА занимает первое место по количеству посвященных ему публикаций, в последние годы начали появляться работы и по другим подобным системам — полифенилену и его производным, полипирролу и т. д. Эти исследования не являются столь обширными и полными, как по ПА и на их основе пока нельзя воссоздать полную картину физических, химических и физико-химических изменений, обусловленных введением в полимер добавок. Интерес к исследованиям полимеров с сопряженными связями в настоящее время обусловлен прежде всего большими успехами в области синтеза и возможностью получения полимеров с воспроизводимыми физико-химическими свойствами.

Известно [2—4], что ПА характеризуется следующей структурой: полимерные цепи в *цис*- или *транс*-форме



цис-форма



транс-форма

располагаются параллельно друг другу, образуя волокно (или фибриллу) толщиной в несколько сотен и длиной в несколько тысяч ангстрем. Продольные оси таких фибрилл расположены хаотически, но при растяжении образца они могут быть частично ориентированы. В каждой фибрилле полимерные цепи довольно плотно упакованы и обнаруживают кристаллическую структуру [2, 3]. Таким образом, ПА является своеобразным поликристаллом, состоящим из «кристаллических фибрилл».

В настоящем обзоре рассмотрены свойства ПА, полученного по методу Ширикавы [4]. В этом методе струя газообразного ацетилена направляется на тонкий слой раствора с циглер-наттовским катализатором, который находится при температуре 195 К. В результате получается тонкий слой полимерного вещества фибриллярной структуры. Существуют и другие способы получения ПА, например метод [5, 6], согласно которому сначала получают хорошо растворимый полимер-предшественник, а затем при нагревании образуется нерастворимый ПА. В таком ПА содержится мало дефектов, и он является в высокой степени аморфным материалом. Однако значительное число исследований проведено с ПА, полученным по методу Ширикавы [4].

Фибриллярная структура ПА облегчает его «допирование», которое состоит в следующем. Химические добавки («допанты»), например электроноакцепторные добавки I_2 и AsF_5 , проникают в фибриллы ПА через их поверхность и вступают во взаимодействие с полимерными цепями ПА и друг с другом. В результате из этих добавок образуются анионы I_3^- и AsF_6^- , а часть цепей ПА приобретает положительный заряд. Таким образом, допирование ПА только начинается с внедрения химических добавок, включает ряд химических превращений и завершается частичным превращением ПА в ион-радикальную соль, содержащую комплексы с переносом заряда.

Для исследования допированного и недопированного ПА широко применяют магнитно-резонансные методы ЭПР, ЯМР, двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), динамическую поляризацию ядер (ДПЯ), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР) и их разновидности с временным разрешением. Эти методы позволяют получить разнообразную и уникальную информацию о строении полимера (длине связей, размере областей сопряжения и т. д.), о природе и свойствах парамагнитных центров, степени и характере допирования, распределении зарядовой и спиновой плотности в полимерных цепях недопированного и допированного ПА. Настоящий обзор посвящен рассмотрению экспериментальных исследований структуры и свойств ПА магнитно-резонансными методами. Теоретические основы магнитно-резонансных методов и соответствующие экспериментальные установки описаны в ряде монографий [7—17], и здесь эти вопросы не рассматриваются. В литературе нет устоявшейся точки зрения относительно модели парамагнитного центра в ПА и, как следствие этого, отсутствует единая терминология. В обзоре использованы общие термины — «парамагнитный дефект», «неспаренный электрон» и т. п., и по возможности не употребляется термин «солитон», который используют некоторые авторы и который связан с определенной моделью дефектов в ПА.

II. ПАРАМАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ЧИСТОГО ПА

Полиацетилен, как и большинство сопряженных систем, обладает парамагнетизмом. Этот факт считается сейчас надежно установленным на основе исследований методами статической магнитной восприимчи-

ности (метод Фарадея) [11] и ЭПР [8, 10, 11]. Парамагнитная восприимчивость *транс*-ПА при комнатной температуре на порядок больше, чем *цис*-изомера, и в среднем соответствует одному парамагнитному центру на ~ 3000 СН-звеньев [1, 4, 18–25]. Молекулярный вес полимера составляет ~ 7000 , т. е. в цепи содержится около 400–500 СН-звеньев [26]. По-видимому, эта величина зависит от способа синтеза ПА. В итоге один парамагнитный центр приходится на 6–7 полимерных цепей.

В спектрах ЭПР *цис*- и *транс*-изомеров ПА наблюдается синглетная линия с g -фактором 2,003 [19]. Для *цис*-изомера, синтезированного при 195 К, сигнала ЭПР с $g=2,003$ не наблюдали [24, 25, 27, 28]. Такой сигнал появлялся только при повышении температуры, и при 300 К концентрация парамагнитных центров равнялась 10^{18} спин/г (т. е. 1 спин на 44 000 СН-звеньев). Если *цис*-изомер при 77 К облучить УФ-светом [28] или воздействовать на него кислородом [24, 25], то появляется такой же сигнал ЭПР, как при термическом нагреве. Если же подвергнуть воздействию кислорода образец, нагретый до комнатной температуры, то интенсивность сигнала ЭПР увеличится почти на порядок, а ширина линии (~ 8 Э) останется почти без изменений [24, 25, 27]. На *транс*-изомер УФ-облучение и кислород оказывают несколько иное влияние, чем на *цис*-изомер. При облучении *транс*-ПА УФ-светом интенсивность сигнала ЭПР не увеличивается [28]. При контакте с кислородом сигнал сначала возрастает, а потом уменьшается [24, 29, 30]. Ширина линии ЭПР при этом увеличивается [24, 29].

При нагреве ПА до 423 К наблюдается резкое увеличение количества парамагнитных центров (по данным ЭПР) [21, 27, 29]. Известно [31], что при 418 К в термограмме полиацетилена наблюдается экзотермический пик, который связывают с *цис-транс*-изомеризацией. При нагревании *цис*-ПА происходят два процесса: *цис-транс*-изомеризация и деструкция. По мнению авторов [32], область 413–423 К является оптимальной для получения *транс*-ПА, так как в этом температурном интервале скорость изомеризации максимальна, а деструкция еще мала.

Авторы работы [4] высказали предположение, что парамагнетизм ПА обусловлен наличием дефектов: *цис*-ПА обладает более совершенной структурой с минимальным количеством дефектов по сравнению с *транс*-ПА. При *цис-транс*-изомеризации дефектность полимера увеличивается и в соответствии с этим возрастает абсолютная величина парамагнитной восприимчивости. Такой же точки зрения придерживаются авторы более поздних работ (например [21, 27]). По мнению авторов [22, 24], наблюдаемый в *цис*-ПА при комнатной температуре сигнал ЭПР обусловлен содержанием в нем $\sim 5\%$ *транс*-ПА. Предполагается, что фрагменты *транс*-изомера локализуются на концах полимерной цепи, где легче всего протекает *цис-транс*-изомеризация. Авторы [28] сопоставили кривые накопления *транс*-изомеров, полученные на основании ИК-спектров, с кривыми накопления свободных радикалов в зависимости от температуры (рис. 1) и, исходя из симбатности этих зависимостей, высказали предположение, что в результате изомеризации происходит раскрытие двойных связей и образование участков с нечетным числом π -электронов.

В [33] предложена простая модель дефекта в *транс*-ПА: образование поперечных сшивок между цепями. При сшивке возникает фрагмент с нечетным числом атомов углерода, в котором имеется неспаренный электрон. Модель дефектов в виде поперечных сшивок рассмотрена в работе [34]. После сшивки в каждой из цепей возникает по одному радикалу; энергия такого бирадикального состояния рассчитана квантовохимическим методом ЧПДП. Авторы работ [27–29] придерживаются сходного мнения о причинах влияния кислорода на сигнал ЭПР в ПА. Кислород действует как катализатор процесса *цис-транс*-изомеризации ПА и инициирует химическое окисление ПА, т. е. выступает в роли допанта-акцептора. В то же время кислород вступает в химические реакции с ПА, что приводит к деструкции последнего.

В настоящее время в литературе отсутствуют детальные исследования воздействия кислорода на структуру и свойства ПА. Как правило, авторы приводят лишь качественную оценку влияния кислорода на результаты измерений (например, описывают зависимость каких-либо параметров от времени выдерживания на воздухе или в атмосфере кислорода). Между тем кислород оказывает большое влияние на парамагнетизм ПА. Наиболее четко это показано в работе [27]. В отсутствие кислорода авторы наблюдали в *цис*-ПА широкий сигнал от катализатора, имевшего концентрацию 0,2% относительно числа СН-групп. После контакта с кислородом этот сигнал полностью исчезал, и одновременно появлялся возрастающий по интенсивности узкий сигнал ЭПР, который обычно приписывают *транс*-ПА.

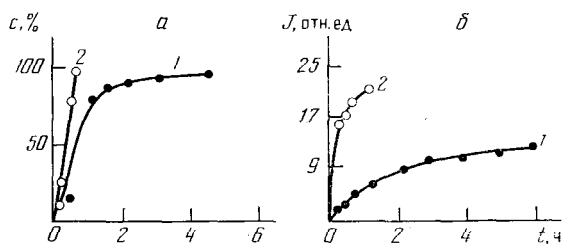


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации c *транс*-изомера ПА (по данным ИК) (а) и концентрации J свободных радикалов в ПА (по данным ЭПР) (б) в зависимости от времени t выдерживания образца при 383 К (1) и 493 К (2) [28]

Исследования парамагнитной восприимчивости χ *транс*-изомера в диапазоне температур 0,03–300 К позволили обнаружить наличие парамагнетизма Кюри: магнитная восприимчивость χ_c была пропорциональна $1/T$ [4, 16–18, 35–41]. В работах [4, 22, 23] парамагнетизм Кюри наблюдали и в *цис*-ПА в диапазоне 2–295 К. В то же время, согласно данным [18], в области 4–300 К магнитная восприимчивость *цис*-изомера не описывается законом Кюри. Причины такого расхождения результатов не ясны.

III. ТИПЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЧИСТОМ ПА

Совокупность экспериментальных данных, полученных методами ЭПР, ДЭЯР, ЯМР, однозначно показывает, что неспаренный электрон находится в π -системе. Тщательное измерение g -фактора в недопированном ПА, а также в *цис*- и *транс*-изомерах, допированных AsF_5 , показало [19], что во всех случаях $g = 2,002634 \pm 0,000015$, что немного больше g -фактора свободного электрона (2,0023). Такие значения g -фактора характерны для неспаренного электрона в π -системе [10, 11].

В идеально вытянутой пленке $(\text{CH})_x$ все оси фибрилл (ось y), а значит, и оси молекул полимера, ориентированы в направлении вытягивания. Частичную ориентацию фибрилл можно получить при вытягивании образца (пленки) в некотором направлении [42]. Появление анизотропии g -фактора в такой вытянутой пленке можно объяснить, исходя из природы $2p$ - π -орбитали парамагнитного дефекта. Это становится понятным при рассмотрении рис. 2: неспаренные π -электроны занимают атомные орбитали, перпендикулярные оси y (оси фибриллы). В работе [43] с помощью ЭПР миллиметрового диапазона с большой точностью определены g -тензоры для *цис*- и *транс*-изомеров в ориентированных и неориентированных образцах в диапазоне температур 4,2–300 К. Для *цис*-ПА $g_{\parallel} = 2,004$ и $g_{\perp} = 2,003$ (g_{\parallel} и g_{\perp} соответствуют параллельному и перпендикулярному направлениям магнитного поля относительно оси полимерной цепи). Эти значения компонент g -тензора находятся в согласии с данными [44].

Компоненты g -тензора также рассчитаны в [43] с помощью специального варианта метода молекулярных орбиталей [45]. Расчеты выполнены для *цис*- и *транс*-фрагментов $(CH)_n$, где n нечетно и равно $5 \div 15$. Оказалось, что для цепей с $n \geq 9$ величина g -фактора уже не зависит от n , и поэтому представляет собой g -фактор фрагмента большой длины. Были рассчитаны структуры со связями С—С одинаковой длины и структуры с чередованием одинарных и двойных связей. Рассчитанные g -тензоры для этих двух типов структур при $n \geq 9$ одинаковы и согласуются с экспериментальными значениями: согласно расчету, $g_{||} = 2,0034$ и $g_{\perp} = 2,0028$. Анизотропия g -фактора ($| \Delta g | = | g_{||} - g_{\perp} |$) для

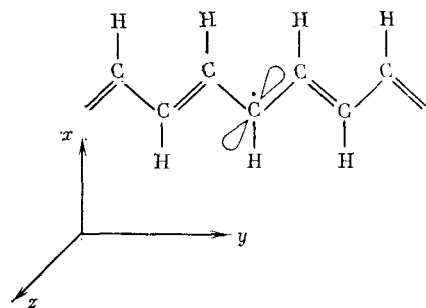


Рис. 2. Ориентация оси полимера по отношению к $2p$ - π -орбиталям парамагнитного дефекта в *транс*-ПА

$2p$ - π -электрона в малых молекулах с сопряженными связями обычно составляет $0,001 \div 0,002$ [46]. Наблюдаемая в эксперименте [43, 44] меньшая величина этой разности может быть обусловлена меньшей степенью ориентации полимерных цепей.

Компоненты тензоров сверхтонкого взаимодействия (СТВ) электрона с протонами и ядрами ^{13}C для *цис*-ПА (обогащенного ^{13}C на 99%) определены в работах [43, 47–49] методом ДЭЯР (подробнее об этом см. гл. IV). Симметрия тензоров и относительные величины изотропных и анизотропных компонент указывают на то, что не-

спаренный электрон занимает π -орбиталь. В полном согласии с этими данными находятся результаты, полученные в [50] методом ДЭЯР при 77 К на пленках *цис*-ПА, в которых полимерные цепи были ориентированы растяжением пленки.

Наличие неспаренного электрона в π -системе проявляется и в спектрах ЯМР, поскольку локальные электронные конфигурации создают локальные анизотропные поля, которые воздействуют на магнитные ядра. В [51] с использованием техники ЯМР высокого разрешения определены диагональные элементы тензора химического сдвига (σ_{11} , σ_{22} , σ_{33}) на ^{13}C для *цис*- и *транс*-изомеров. Величины компонент тензора для *цис*- и *транс*-ПА оказались типичными для сопряженных систем.

Авторы работ [52, 53] в результате исследования смеси изомеров ПА и чистого *транс*-ПА методом электронного спинового эха (ЭСЭ) пришли к заключению, что в ПА помимо делокализованных π -дефектов имеются еще локализованные дефекты, в качестве которых могут выступать σ -радикалы. Концентрация локализованных дефектов примерно в 100 раз меньше, чем делокализованных, так что магнитное поведение всей системы в основном определяется π -дефектами.

IV. ОБЛАСТЬ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ НЕСПАРЕННОГО ЭЛЕКТРОНА И СПИНОВЫЕ ПЛОТНОСТИ В ЧИСТОМ ПА

Детальное определение спиновых плотностей в твердом теле обычно производят по спектрам ДЭЯР. В работах [43, 47–49, 54] исследованы спектры ДЭЯР *цис*-ПА, на 99% обогащенного ^{13}C . В табл. 1 приведены компоненты тензоров СТВ, полученные из характерных частот ДЭЯР. Экспериментальный спектр ДЭЯР для 1H и ^{13}C описывается двумя параметрами тензоров (с индексами 1 и 2), которые соответствуют двум типам атомов углерода и водорода. Компоненты тензоров СТВ, приведенные в табл. 1, получены численным моделированием экспериментального спектра с учетом всех взаимодействий электронных и ядерных спинов во всех имеющихся в системе магнитных полях и с использованием соответствующих времен релаксации. Как видно из табл. 1, тензор СТВ для ^{13}C характеризуется аксиальной симметрией и малой величиной и тропных констант СТВ, что характерно для дефектов в π -системе. С

Таблица 1

Компоненты тензоров СТВ (в МГц) для ^1H и ^{13}C (обогащение 99%) в *цис*-ПА, рассчитанные на основании измерений при 136 К [47]

Индекс	^1H			^{13}C		
	A_x	A_y	A_z	A_x	A_y	A_z
1	-0,5	-2,1	-1,1	-1,3	-1,3	-2,1
2	-1,8	-7,0	-3,9	-3,1	-3,1	7,0

метрия и относительные величины диагональных элементов тензора СТВ с ядрами ^1H такие же, как для α -протонов [13]. Таким образом, симметрия и величины элементов тензоров для ^{13}C и ^1H однозначно указывают на наличие парамагнитного дефекта (неспаренного спина) на π -орбиталях и на существование двух типов атомов углерода с неспаренным электроном.

Из величин тензоров СТВ для ^{13}C (табл. 1) определены спиновые плотности неспаренного электрона на углероде: $|\rho(\text{C}_1)| = 0,06$ и $|\rho(\text{C}_2)| = 0,02$ [47]. Исследования по тройному электрон-электронно-ядерному резонансу [47] показали, что знаки спиновой плотности на этих двух типах атомов углерода различны, а именно, $\rho(\text{C}_1)$ положительна, $\rho(\text{C}_2)$ отрицательна, и эти плотности чередуются вдоль цепи полимера. Знаки и амплитуда спиновых плотностей указывают на значительную делокализацию π -орбиталей на участке длиной примерно в 47 СН-звеньев (т. е. ~ 100 Å). Оценка для полного числа атомов ($2n + 1 \approx 47$) в парамагнитном фрагменте получается из условия $n\rho(\text{C}_2) + (n+1)\rho(\text{C}_1) = 1$ [43]. По мнению авторов [55], взаимодействие парамагнитного дефекта с протонами в 70%-ном *цис*-ПА также характеризуется двумя наборами параметров СТВ, которые соответствуют двум различным по величине и противоположным по знаку значениям спиновых плотностей на атомах углерода. По оценкам [55], для 70%-ного *цис*-ПА область делокализации неспаренного электрона составляет 93 СН-звена, что вдвое больше величины, полученной в работах [43, 47].

В работе [43] выполнены расчеты спиновой плотности методами Хюккеля и Мак-Лачлана (последний дает отрицательную спиновую плотность в π -радикалах) для фрагментов $(\text{CH})_n$ с нечетными n при изменении n в пределах от 3 до 99. Авторы рассмотрели два вида структур: со связями равной длины и с чередованием длин связей. Лучшее согласие с экспериментом получено для фрагментов $(\text{CH})_n$ с одинаковыми длинами связей. Модель с чередующимися связями дает качественное согласие с экспериментом: получается только чередование знака спиновой плотности вдоль цепи, а абсолютные значения плотностей имеют широкое распределение, которое в противоречии с опытом не позволило бы получить разрешенный спектр ДЭЯР. Вывод об одинаковых длинах связей в нечетных фрагментах $(\text{CH})_n$ проверить каким-либо другим методом пока не представляется возможным. Действительно, если считать, что общее число углеродных атомов, которое приходится в *транс*-ПА на один спин, составляет ~ 3000 [22], то на долю 47 углеродных атомов, образующих участок с неспаренным электроном и одинаковыми длинами связей, приходится только 1,6% от общего числа атомов углерода всего образца [43]. В работе [50] выполнена оценка частот спектра ДЭЯР с использованием значений спиновых плотностей, полученных из теории солитона [56, 57]. Наилучшее согласие с экспериментом достигается при введении поправок на отрицательные спиновые плотности. Однако авторы [50] не смогли сделать какого-либо определенного вывода относительно распределения спиновых плотностей на основе полученных ими спектров ДЭЯР.

Спектр ДЭЯР *транс*-ПА, согласно [55] и [58], представляет собой пикет. По мнению авторов [55], делокализация парамагнитного дефекта в *транс*-ПА очень велика, т. е. на каждом атоме углерода (в пре-

делах участка делокализации) спиновая плотность очень мала. Поэтому сверхтонкая структура (СТС) оказывается неразрешенной даже при использовании метода ДЭЯР.

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДВИЖЕНИИ ПАРАМАГНИТНОГО ДЕФЕКТА В ПА

Для изучения статических и динамических характеристик неспаренных электронов в твердых телах широко применяют метод ДПЯ [12]. Впервые метод ДПЯ для исследования парамагнитных дефектов в ПА применили авторы работ [59–61]. Эксперимент состоял в наблюдении протонного сигнала ЯМР при насыщении СВЧ-перехода на частоте, близкой к резонансной частоте ЭПР ($\nu_e = 8190$ МГц). Возможны два предельных случая в зависимости от того, является ли электрон-ядерное взаимодействие статическим или динамическим [9]. При статическом взаимодействии неспаренные электроны «фиксированы» в пространстве (по крайней мере, частота их перескока меньше частоты ЯМР, ν_n) и под действием электромагнитного поля индуцируются запрещенные переходы на частоте $\nu_e \pm \nu_n$. Это так называемый солид-эффект. Если же неспаренные электроны подвижны (в масштабе частот ν_e), то возможно

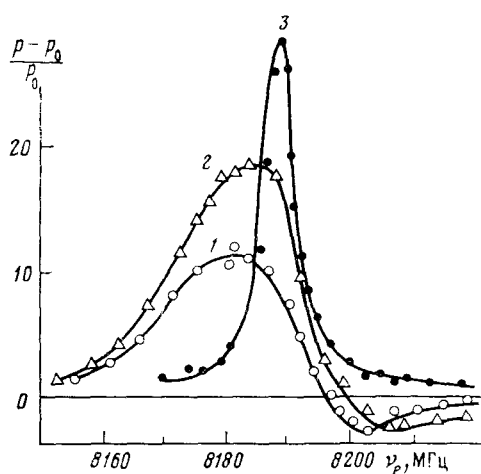


Рис. 3

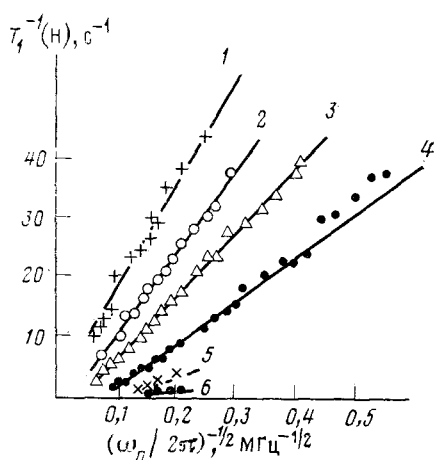


Рис. 4

Рис. 3. Увеличение амплитуды сигнала ЯМР ^1H в зависимости от частоты ν_e насыщающего излучения при содержании *транс*-фазы в недопиrowанном ПА, равном 50 (1), 65 (2) и 100% (3); $T = 300$ К (P_0 и P — сигналы ЯМР без микроволнового насыщения и с насыщением соответственно) [61]

Рис. 4. Скорость протонной релаксации T^{-1} (H) в *транс*-ПА в зависимости от $\omega_n^{-1/2}$ при 295 (1), 77 (2), 30 (3), 4,2 (4), 1 (5) и 0,45 К (6) [75]

увеличение интенсивности сигнала ЯМР на частоте ν_n (эффект Оверхаузера). Для чистого *транс*-ПА при 300 К авторы работы [61] наблюдали чистый эффект Оверхаузера, а для смеси *цис*- и *транс*-изомеров — суперпозицию эффекта Оверхаузера и солид-эффекта; в смешанных образцах доля эффекта Оверхаузера увеличивается при возрастании содержания *транс*-изомера (см. рис. 3). Авторы работы [62] для смеси изомеров получили такой же сигнал, как и в [61], однако для чистого *транс*-ПА наблюдался, кроме эффекта Оверхаузера, также слабый солид-эффект. Возможно, расхождение результатов работ [61] и [62] обусловлено некоторой примесью *цис*-ПА в последнем случае. Авторы [61] на основе полученных результатов сделали следующие заключения: 1) в *транс*-изомере неспаренные электроны подвижны, и нижний предел скорости их диффузии составляет $\sim 5 \cdot 10^{10}$ рад·с $^{-1}$ (что определяется рабочей частотой ЭПР ν_e); 2) в *цис*-ПА неспаренные электроны фиксированы; 3) в процессе *цис-транс*-изомеризации некоторые фиксированные ранее неспаренные электроны становятся подвижными.

При охлаждении *транс*-ПА сигнал ДПЯ изменяется: вместо сигнала, характерного для чистого эффекта Оверхаузера, который наблюдается при комнатной температуре, при 5,5 К появляется сигнал, отвечающий солид-эффекту [63, 64]. Подвижные при высокой температуре неспаренные электроны замедляются, и их характерная частота, обратно пропорциональная времени пребывания неспаренного электрона около ядра (характеристика скорости движения электрона) становится меньше частоты ЯМР, равной 10^7 с⁻¹. Авторы работы [65] наблюдали плавный переход от эффекта Оверхаузера к солид-эффекту при изменении температуры от 300 до 4 К (при 40–50 К оба эффекта соизмеримы). Контакт *транс*-ПА с кислородом оказывает такое же действие, как и охлаждение образца [60]: присутствие O₂ «замораживает» движение неспаренных электронов. Суперпозицию сигналов, отвечающих эффекту Оверхаузера и солид-эффекту, в присутствии воздуха наблюдали ранее [66] и для других сопряженных полимеров.

Исследования компонент *g*-тензоров (ЭПР миллиметрового диапазона) и тензоров СТВ (спектры ДЭЯР) для ПА в температурном диапазоне 4–300 К привели авторов [43, 47] к заключению о том, что парамагнитные центры в *транс*-изомере подвижны, а в *цис*-изомере фиксированы. Наличие подвижных парамагнитных центров в *транс*-ПА следует также из результатов измерений методом ЭСЭ на протонированных и дейтерированных образцах в температурном интервале 4–300 К [51–53, 67, 68]. Следует отметить, что авторы [69] на основе исследования кинетики затухания сигнала ЯМР ¹³C заключили, что в ПА вообще нет подвижных неспаренных электронов. Однако такой вывод, по мнению авторов работы [70], может быть справедлив только для специфических образцов ПА, исследованных в [69].

VI. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВИЖНОГО ПАРАМАГНИТНОГО ДЕФЕКТА

Для количественного описания движения парамагнитного центра в ПА по результатам измерений времен ядерной (T_{1n}) и электронной (T_{1e}) релаксации обычно используют формулы, соответствующие двум моделям движения — одномерной диффузии парамагнитного центра по полимерной цепи и трехмерной диффузии поляризации ядерных спинов к неподвижному парамагнитному центру. Для первой модели движения получено [71–73] следующее теоретическое выражение, ранее использованное при исследовании проводящей тетрацианхинодиметановой (ТЦХМ) соли [61]:

$$T_1^{-1}(n) = kT\chi \left[\frac{3}{5} d^2 f(\omega_n) + \left(a^2 + \frac{7}{5} d^2 \right) f(\omega_e) \right] \quad (1)$$

Здесь χ — нормализованная спиновая восприимчивость ($\chi = \chi_{\text{мол}}/v(g\mu_B)^2$, где v — концентрация парамагнитных центров); a и d — константы изотропного и дипольного электрон-протонного взаимодействия соответственно; $f(\omega)$ — функция спектральной плотности; ω_n , ω_e — ларморовские частоты ядерного и электронного спинов соответственно; μ_B — магнетон Бора.

Уравнение (1) справедливо, когда электронная и ядерная зеемановские энергии много меньше kT , т. е. для сравнительно высоких температур ($T > 4$ К). Для одномерной диффузии парамагнитного центра с учетом СТВ функция $f(\omega)$ имеет вид [74]:

$$f(\omega) = \frac{1}{(2W_{\parallel}\omega)^{1/2}} - C_L; \quad C_L \approx 0,37 \frac{L}{W_{\parallel}} \quad (2)$$

Здесь W_{\parallel} — скорость внутрицепочечной диффузии электрона, L — размер области делокализации.

Величина W_{\parallel} связана с константой диффузии D_{\parallel} соотношением

$$W_{\parallel} = D_{\parallel} b^{-2}$$

где b — расстояние между фрагментами СН вдоль цепи *транс*-ПА ($b = 2,46$ Å). При низкой частоте одномерная диффузия может нарушаться из-за межцепочечного перескока, и тогда система будет себя вести как двух- или трехмерная. Переход от одномерного движения к двух- или трехмерному происходит при частоте $\omega_c = W_{\perp}$, где W_{\perp} — скорость межцепочечной диффузии.

В случае модели диффузии поляризации ядерных спинов к неподвижному парамагнитному центру выражение для $T_1^{-1}(n)$ имеет вид [9]:

$$T_1^{-1}(n) = \frac{4}{3} \pi \rho T_{1e}^{-1/4} (\mu_B / \gamma_n)^{1/2} \bar{D}^{3/4} \omega_n^{-1/2} \quad (3)$$

Здесь \bar{D} — константа диффузии поляризации ядерных спинов, ρ — электронная спиновая плотность.

Из обычной модели диффузии поляризации ядерного спина [9] следует, что $T_1^{-1}(n)$ не зависит от напряженности магнитного поля при частоте ниже той, для которой $\tau_c < \omega_n^{-1}$, где τ_c — характерное время затухания z -компоненты намагниченности неспаренного электрона (в предположении, что затухание происходит по экспоненциальному закону), который расположен по соседству с релаксирующим ядром. Величина τ_c определяется временем электронной релаксации T_{1e} или временем электронного «флип-флоп»-перехода (точнее, меньшим из этих времен). При этом $T_1^{-1}(n)$ не должно зависеть от температуры в области слабых магнитных полей.

Поскольку все величины, входящие в формулы (1) и (3), известны из эксперимента, то измеряя $T_1^{-1}(n)$, можно определить \bar{D} или W_{\perp} . Такое определение коэффициентов диффузии электронной или ядерной поляризации становится некорректным, если систему ядерных спинов нельзя охарактеризовать единой спиновой температурой. Экспериментальные зависимости $T_1^{-1}(H)$ от ω_n при разных температурах для протонов *транс*-ПА получены в работах [61, 66, 71, 75, 76]. Как следует из рис. 4, в исследованном температурном интервале 0,45–295 К наблюдается линейная зависимость $T_1^{-1}(H)$ от $\omega_n^{-1/2}$, причем при комнатной температуре прямая проходит через начало координат, а при более низких температурах соответствующие прямые отсекают некоторый отрезок ($\simeq C_L$) на оси абсцисс [75]. Авторы [60, 61, 66, 71, 75, 77, 78] объясняли наблюдавшиеся экспериментальные зависимости $T_1^{-1}(H)$ от T и ω_n в рамках модели одномерной диффузии неспаренного электрона. Согласно [71, 75], даже при 4 К имеется 1,5% подвижных парамагнитных центров. По оценкам [71], при 300 К $W_{\perp} = 4 \cdot 10^{13}$ рад·с⁻¹, а $D_{\perp} = 4 \cdot 10^{-3}$ см²·с⁻¹. Такое значение коэффициента диффузии D_{\perp} является слишком высоким для диэлектриков, к которым относят полиацетилен, и сравнимо со значением D для металлических солей ТЦХМ [72].

Отметим, что найденное в [67, 68, 79] по спектрам ЭСЭ значение W_{\perp} оказалось на три порядка меньше приведенной выше величины. Причина такого расхождения не ясна, возможно, оно обусловлено несовершенством выбранной модели одномерной диффузии. В работах [71, 75] определяли зависимость $W_{\perp}(T)$, используя экспериментальные данные по зависимостям $T_1^{-1}(H)$ от ω_n при разных температурах и зависимость ширины линии ЭПР (ΔH) от T . Аналогичная зависимость $W_{\perp}(T)$, а именно, возрастание W_{\perp} с ростом T , получена также в работах [67, 68, 79] из анализа спектров ЭСЭ.

Авторы [65] объяснили результаты, полученные ими при изучении влияния на $T_1^{-1}(n)$ изотопного замещения водорода дейтерием при 4,2 К с помощью модели диффузии поляризации ядерных спинов к неподвижному неспаренному электрону. По оценкам [65], пороговое значение напряженности магнитного поля, при котором происходит нарушение закона $T_1^{-1}(n) \sim \omega^{-1/2}$, характерного для одномерной диффузии, и появляется участок с выходом на константу зависимости $T_1^{-1}(n)$ от напряженности магнитного поля, составляет ~ 3 Э, что близко к экспериментальному значению 20 Э. В табл. 2 приведены результаты более поздних исследований [80] дейтерированных и обогащенных ¹³С пленок

Значения $T_1^{-1}(n)$ для трех образцов *транс*-ПА разного изотопного состава [80]

Образец	Содержание изотопов		ν , МГц	$T_1^{-1}(\text{H})$, с^{-1}	$T_1^{-1}(^{13}\text{C})$, с^{-1}
	[^1H], %	[^{13}C], %			
1	100	98	90	18 ± 1	—
1	100	98	23	$37,3 \pm 2$	$1,9 \pm 0,1$
1	100	98	11,5	45 ± 3	$1,9 \pm 0,1$
2	2	90	23	—	$2,6 \pm 0,2$
2	2	90	12	—	$2,6 \pm 0,1$
3	2	20	12	—	$0,9 \pm 0,2$
3	2	20	23	—	$0,9 \pm 0,2$

транс-ПА при комнатной температуре. Значения $T_1^{-1}(n)$ были измерены для трех образцов, отличающихся процентным содержанием ^1H и ^{13}C . Из табл. 2 следует, что в образце с большим содержанием магнитных ядер $T_1^{-1}(\text{H})$ превышает $T_1^{-1}(^{13}\text{C})$ более, чем на порядок. Такой же результат получен в [81], причем $T_1^{-1}(\text{H}) \sim \omega^{-1/2}$, а $T_1^{-1}(^{13}\text{C})$ не зависела от частоты. Для ядер ^{13}C в отличие от ^1H и ^2H наблюдалось неэкспоненциальное затухание; зависимость затухания от времени t приблизительно следует закону $t^{1/2}$. В [72] найдено, что ядро ^{13}C релаксирует с двумя характерными временами 0,3 и 1,5 с, так что есть как бы две различные скорости $T_1^{-1}(^{13}\text{C}) \simeq 3 \text{ с}^{-1}$ и $T_1^{-1}(^{13}\text{C}) \simeq 0,7 \text{ с}^{-1}$. Поэтому приведенные в табл. 2 величины $T_1^{-1}(^{13}\text{C})$ в лучшем случае являются средними из двух скоростей.

При постановке эксперимента на образцах, обогащенных ^{13}C , авторы [80] предполагали, что $T_1^{-1}(\text{H})$ и $T_1^{-1}(^{13}\text{C})$ будут иметь одинаковую частотную зависимость и абсолютную величину, поскольку константы СТВ неспаренного электрона ^1H и ^{13}C близки по величине [10, 48, 49, 68]. Это было бы так, если бы все процессы ядерной релаксации определялись только взаимодействием с подвижным неспаренным электроном. Из независимости $T_1^{-1}(^{13}\text{C})$ от частоты (см. табл. 2) следует, что результаты эксперимента с ^{13}C не описываются моделями диффузии поляризации электронов или ядер. Авторы [80] предложили следующую качественную модель релаксации для изотопных ядер в цепи полимера. Для ядер, которые находятся в полимерном фрагменте с подвижным парамагнитным дефектом, основной канал релаксации — СТВ. Равновесие этих ядер с остальными ядрами достигается за счет диффузии поляризации ядерных спинов; т. е. в рамках этой модели систему ядерных спинов уже нельзя охарактеризовать единой спиновой температурой. Очевидно, что для количественного описания экспериментов с ^{13}C нужна дальнейшая теоретическая разработка модели диффузии неспаренного электрона¹. По мнению авторов работы [65], идеи, высказанные в [80], наиболее перспективны для объяснения совокупности имеющихся экспериментальных данных $T_1^{-1}(n)$.

В работе [84] впервые исследованы скорости электронной спин-решеточной релаксации T_{1e}^{-1} в *транс*-ПА в частотном диапазоне 5–450 МГц при комнатной температуре. Для протонированных и дейтерированных образцов значения T_{1e}^{-1} при частотах ≥ 20 МГц хорошо описываются зависимостью $T_{1e}^{-1} \sim \omega^{-1/2}$, ранее установленной для скоростей протонной релаксации [61, 66, 71, 75, 76]. Такая же зависимость наблюдалась другими авторами [68, 82, 83] в области высоких частот (9–17) ГГц. При частоте ~ 20 МГц (поле ~ 6 Э) в [84] наблюдалось отклонение от этой зависимости, а при частотах < 10 МГц T_{1e}^{-1} уже не зависела от частоты. Значения T_{1e}^{-1} для дейтерированных образцов ПА несколько меньше (на

¹ Теоретическая разработка этой модели выполнена в работе Kahol P. K., Meh-ring M., Wu X. J. Phys. (Paris), 1985, v. 46, p. 1683.

$\sim 50\%$), чем для протонированных. Наблюдаемую частотную зависимость $T_{1e}^{-1}(\omega)$ авторы [84] связывают с одномерной диффузией неспаренного электрона вдоль цепи полимера, а частоту 10 МГц (3 Э) соотносят с частотой междоцепочечного перескока.

Как указано выше из измерений $T_1^{-1}(H)$ было сделано заключение о нарушении одномерности диффузии при напряженности поля ~ 20 Э, что близко к значению, полученному на основании данных о T_{1e}^{-1} . Авторы [84] изучали зависимость T_{1e}^{-1} от концентрации парамагнитных центров в ПА и пришли к выводу, что значение T_{1e}^{-1} определяется дипольным и сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с протонами. В [84] определены также коэффициенты и константы скорости диффузии неспаренного электрона, которые оказались близкими к соответствующим значениям, определенным из измерений $T_1^{-1}(H)$ [60, 61, 71]. Отметим, что интерпретация данных по T_{1e}^{-1} более однозначна, чем по $T_1^{-1}(n)$, так как скорость релаксации T_{1e}^{-1} связана только с диффузией неспаренного электрона.

Введение допантов Bg_2 , I_2 , AsF_5 в ПА не изменяет частотную зависимость скорости протонной релаксации $T_1^{-1}(H) \sim \omega_n^{-1/2}$ [61, 77, 78], но уменьшает скорости релаксации $T_1^{-1}(H)$ и $T_1^{-1}(^{13}C)$ по сравнению с чистым ПА [1, 67, 69, 77, 78, 85]. Более значительное уменьшение этих величин наблюдается при использовании AsF_5 ; I_2 и Bg_2 оказывают примерно одинаковое и почти на порядок более слабое влияние. По оценкам [61], для ПА с AsF_5 получено $W_{||} = 1,7 \cdot 10^{17}$ рад \cdot с $^{-1}$, что более чем в 10^3 превышает аналогичное значение для недопированного ПА. Величина анизотропии ($W_{||}/W_{\perp}$) такая же, как в недопированном полимере, т. е. $\sim 10^6$.

VII. СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ЧИСТОГО ПА ИЗ АНАЛИЗА ФОРМЫ ЛИНИИ ЭПР

Форма линии ЭПР зависит от свойств парамагнитных центров в ПА, но ее анализ дает мало количественной информации². Ранние работы по использованию ЭПР для изучения ПА интересны скорее в историческом плане, а также тем, что они стимулировали исследования ПА более сложными методами: ЭСЭ, ДЭЯР, ДПЯ.

Сигнал ЭПР в *цис*- и *транс*-ПА представляет собой синглет с $g = 2,0036$ (об определении g -фактора и g -тензора см. гл. III). Существуют большие расхождения в определении ширины линии (ΔH) по данным разных авторов: от 7 до 9,5 Э для *цис*-изомера [4, 23, 24, 28, 59] и от 0,28 до 5 Э для *транс*-изомера [60], т. е. особенно большой разброс в значениях ΔH наблюдается в случае *транс*-ПА. Это, по-видимому, является следствием различия в технологии приготовления образцов в разных работах, поскольку величина ΔH зависит от длительности и температуры процесса *цис-транс*-изомеризации, от присутствия кислорода и т. д.

По мнению авторов [60], которые специально изучали причины разброса измеренных значений ΔH , неконтролируемое присутствие кислорода в системе является основной причиной несоответствия данных разных авторов. Наименьшая ширина линии ЭПР, полученная в работе [60] с соблюдением всех мер предосторожности против попадания кислорода в систему на всех стадиях приготовления и измерения образцов, была равна 0,44 Э. Это несколько больше значения $\Delta H = 0,28$ Э, приведенного в работе [86]. По оценкам авторов [60], ширина линии $\Delta H = 1$ Э в спектре *транс*-ПА соответствует содержанию 50 м. д. кислорода.

² Такой же точки зрения придерживаются авторы теоретической работы Kahol P. K., Mehring M. J. Phys. C, Solid State Phys., 1986, v. 19, p. 1045, которая была специально поставлена с целью показать непригодность метода ЭПР для определения спиновых плотностей и области делокализации неспаренного электрона из анализа формы линии ЭПР.

Нужны специальные меры предосторожности, чтобы избавиться от такой малой примеси.

В работах [21, 22, 40] при переходе от протонированного к дейтерированному ПА обнаружено значительное сужение сигнала ЭПР, а в работе [24] — уширение линии ЭПР за счет обогащения образцов *цис*- и *транс*-изомеров углеродом ^{13}C . Неодинаковое изменение ΔH при изотопном замещении связано с разными значениями магнитных моментов ядер ^1H , ^2H , ^{13}C и указывает на существование неразрешенной СТС. Отсутствие разрешенной СТС в ПА первоначально объясняли наличием обменного сужения сигнала (см. например [18, 19, 29, 40]). Однако исследования показали сильную зависимость ΔH от T , которая не должна быть столь значительной в случае обменного механизма сужения [22, 24, 40, 87]. В работах [22, 40, 60, 63, 87] высказано предположение, что сужение линии ЭПР происходит из-за быстрого одномерного движения парамагнитных центров.

Линия ЭПР для *цис*-ПА имеет гауссову форму [1]. Для *транс*-изомера в диапазоне температур 9–296 К наблюдалась лоренцева форма линии, характерная для обменного взаимодействия; впервые об этом сообщили авторы [19]. В [87] наблюдали лоренцеву форму линии при понижении температуры до 2 К. Позднее были обнаружены отклонения от этой формы. Авторы [22, 56, 60, 63] пытались смоделировать экспериментальный спектр, учитывая диполь-дипольное и сверхтонкие взаимодействия, отталкивание между электронами, а также одномерную диффузию неспаренного электрона по цепи. Модель [60] наилучшим образом описывала эксперимент. Анализ экспериментальной линии на основе этой модели показал [60, 63], что форма линии ЭПР различна для разных образцов, она изменяется в зависимости от температуры и присутствия кислорода. Иными словами выяснилось, что форма линии ЭПР не является характеристикой ПА как материала. Точного расчета ширины линии ЭПР авторы [60] не сделали, но они оценили ширину линии, обусловленную движением неспаренного электрона ($\Delta H = 0,15 \text{ Э}$) и, соответственно, скорость диффузии вдоль цепи $W_p = 8 \cdot 10^{12} \div 8 \cdot 10^{13} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение W_p хорошо согласуется с величиной $6 \cdot 10^{13} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$, определенной из измерения $T_1^{-1}(\text{H})$ [59].

Работа [60] является единственной, в которой авторам удалось добиться хорошего соответствия величин скорости диффузии W_p , измеренной методами ЭПР и ЯМР. Обычно значения величин W_p , найденных разными методами, отличаются в $10 \div 10^3$ раз [60, 88]. Для *цис*-ПА по оценкам [22], сделанным на основе анализа формы линии ЭПР ($\Delta H = 4 \text{ Э}$), область делокализации парамагнитного центра достигает ~ 14 СН-звеньев. Для *транс*-ПА, согласно исследованию второго момента M_{2e} линии ЭПР [71], область делокализации соответствует ~ 10 СН-звеньям для модели распределения спиновой плотности на основе теории солитона [56, 89] или ~ 7 СН-звеньям (если предположить постоянное значение спиновой плотности в пределах области ее делокализации). В то же время, если использовать для спиновой плотности значения, полученные в [43] методом ДЭЯР (см. гл. IV), которым отвечает область делокализации длиной ~ 50 СН-звеньев, то тоже достигается хорошее соответствие между экспериментом и расчетом для M_{2e} в протонированном и полностью дейтерированном ПА. Оценка величины ΔM_{2e} по формуле (4) [71]

$$\Delta M_{2e} = M_{2e} - M_{2e}^* = 140 \Sigma \rho_i^2 \quad (4)$$

где M_{2e} и M_{2e}^* — вторые моменты линии ЭПР для протонированного и дейтерированного ПА соответственно, дает близкие значения для сильно отличающихся распределений спиновых плотностей. Именно, $\Delta M_{2e} = 20 \text{ Э}^2$ при постоянном значении ρ_i в пределах фрагмента из 7 СН-звеньев, и $\Delta M_{2e} = 14 \text{ Э}^2$ для модели распределения ρ_i (с чередованием знака) по 47 СН-звеньям [43]. Экспериментальное значение $\Delta M_{2e} = 20 \pm 4 \text{ Э}^2$ [80].

VIII. ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОПИРОВАННОГО ПА ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ПАРАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И ЭПР

После введения в ПА допанта Z с концентрацией ³ y допированный ПА состава $(\text{CHZ}_y)_x$ приобретает некоторые свойства металла, включая электропроводность. В соответствии с общими теоретическими представлениями Дайсона [90] о парамагнитных примесях в металлах, форма линии ЭПР для $(\text{CHZ}_y)_x$ с ростом y может изменяться от симметричной до асимметричной. В достаточно массивных образцах допированного ПА, когда толщина образца больше глубины скин-слоя на частоте ЭПР, наблюдается типично дайсоновская (асимметричная) форма линии ЭПР (см. рис. 5) [83, 86, 91–95]. Если слой ПА тоньше скин-слоя, то даже при больших y форма линий симметрична [96–99]. В работах [3, 96, 97] для ПА, допированного Li, Na, Br₂, наблюдали только одну линию ЭПР. В работах [84, 86, 91, 95, 98] для допантов p - и n -типа при

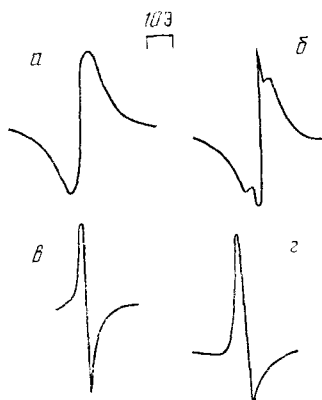


Рис. 5. Спектры ЭПР $\text{cis-}[\text{CH}(\text{AsF}_6)_y]_x$ при комнатной температуре и разных концентрациях допанта: a — чистый ПА, $б$ — $y=5 \cdot 10^{-4}$, $в$ — $8 \cdot 10^{-3} \leq y \leq 2 \cdot 10^{-2}$, $г$ — $y=0,08$ [95]

малых y в спектре обнаружены две линии с разной шириной и с g -фактором, равным g -фактору свободного электрона, а при высоких уровнях допирования ($y \geq 0,03$) наблюдали одну линию (рис. 5). Широкая и узкая линии характеризуются разными зависимостями интенсивности и формы от температуры, мощности СВЧ, введения добавок NH_3 . Авторы работ [86, 91, 95, 98] приписывают широкую линию *транс*-фрагменту в *цис*-ПА, а узкую линию — *транс*-ПА. По мнению авторов [86, 95, 97, 98] эволюция вида спектра ЭПР *цис*-ПА в зависимости от y указывает на большую неоднородность распределения допанта в полимере, причем в случае *цис*-ПА вообще нельзя добиться однородности допирования, так как в нем имеются сегменты *транс*-изомера. В этом смысле *транс*-ПА является более однородно допируемым материалом, но и для него речь может идти только о большей или меньшей степени однородности распределения допантов по образцу.

Согласно данным работы [42], парамагнитная восприимчивость Кюри χ_c очень чувствительна к степени неоднородности допирования: чем более однородно распределение допантов, тем меньше χ_c . Для увеличения однородности были предложены разные методики допирования: медленное допирование при пониженном давлении [36, 37], циклическое [95], модифицированное [3], электрохимическое допирование [96] и т. д. Структура допанта и его физико-химические свойства также влияют на однородность допирования [95] ⁴. Ион I_3^- представляет собой линейную цилиндрическую молекулу диаметром 3,37 Å и является слабым акцептором электронов. Молекулы AsF_5 , SbF_5 имеют октаэдрическую форму с наибольшим размером 6,24 Å и обладают большой окис-

³ Концентрация y определяется как число молекул допанта, приходящихся на одно CH -звено.

⁴ См. также Chien C. W., Warakowski J. M., Karasz F. E. J. Chem. Phys., 1985, v. 82, p. 2118.

лительной способностью. Такие свойства AsF_5 и SbF_5 препятствуют их проникновению внутрь фибрилл, и поэтому допирование иодом должно быть более однородным, чем в случае использования AsF_5 и SbF_5 . В [37] предполагается наличие градиента концентрации допанта внутри фибриллы; там же предложена простая модель распределения допанта и получено хорошее совпадение расчета с экспериментом по измерению магнитной восприимчивости.

Изучая изменения спектра ЭПР *цис*-ПА при допировании, авторы работ [86, 91, 95] пришли к заключению, что допирование инициирует *цис-транс*-изомеризацию, причем это является характерной чертой ПА. При электрохимическом допировании литием *цис*-ПА в [91, 96] не наблюдали какого-либо изменения интенсивности сигнала ЭПР. Допирование (как и изомеризация) на начальной стадии происходит на поверхности образца. Именно поэтому на начальных стадиях допирования можно наблюдать эффект компенсации сигнала по ЭПР⁵, небольшое разбухание полимера и незначительное (на $\sim 15\%$) изменение отношения изомеров *цис/транс* [86, 95]. При длительном допировании происходит диффузия допанта внутрь фибриллы [86, 91], которая является медленным процессом, и происходит *цис-транс*-изомеризация уже в объеме образца. На этой стадии допирования уже нельзя значительно уменьшить концентрацию дефектов путем компенсации [86].

Для того, чтобы началась изомеризация, нужна некоторая пороговая концентрация допантов [91, 96]; ее величина в значительной степени определяется техникой допирования.

Согласно данным работы [91], при большой скорости введения добавок пороговое значение y меньше, чем при малой скорости. Это обусловлено тем, что при больших скоростях на поверхности фибриллы за короткое время может быть достигнута большая концентрация допантов, достаточная для изомеризации. При малой скорости допирования имеется достаточно времени, чтобы допант мог продиффундировать внутрь фибриллы и достичь *транс*-сегмента. Поскольку окислительный потенциал (потенциал ионизации) у *транс*-ПА несколько ниже, чем у *цис*-ПА [96], то существует мнение, что происходит преимущественное допирование *транс*-сегмента. В образцах ПА с большим содержанием *цис*-изомера введение добавок сначала инициирует *цис-транс*-изомеризацию, а потом происходит допирование *транс*-сегментов. Некоторые расхождения в пороговых значениях концентраций допантов (y) у разных авторов могут быть связаны либо с различиями в изомерном составе исходного ПА, либо, согласно [91], с неодинаковой методикой допирования.

Следующим по времени процессом после изомеризации является перенос заряда на парамагнитный дефект и переход последнего в диамагнитное состояние. К такому выводу авторы [91] пришли на основании исследования эволюции спектра ЭПР после допирования. Если прервать процесс допирования на стадии появления суперпозиции двух синглетов, то через некоторое время (~ 1 ч) узкий синглет от *транс*-ПА исчезает и остается только сигнал от *цис*-ПА.

Методом ЭПР и балансным методом Фарадея показано, что введение допантов в *цис*- и *транс*-изомеры изменяет характер и величину парамагнетизма [18, 20, 35—39, 83, 86]. Так, согласно данным [36], при введении AsF_5 в *транс*-ПА величина χ_c уменьшается более чем в 400 раз при увеличении концентрации допанта от 0,001 до 0,05 [36]. На рис. 6 показано изменение концентрации спинов N_c , соответствующих парамагнитной восприимчивости Кюри, при малых концентрациях AsF_5 . Для *цис*-ПА, слабо допированного литием ($y < 0,003$), значение χ_c уменьшается с ростом y [91]. При этом не зависящий от температуры парамагнетизм Паули еще мал (парамагнитная восприимчивость Паули

⁵ Явление компенсации состоит в том, что при малых уровнях допирования эффекты от донорных акцепторных добавок исчезают при последующем введении «противоположных» по действию, т. е. акцепторных (донорных) добавок.

$\chi_P \leq 5 \cdot 10^{-8}$ см³/моль). Для образцов ПА с большой концентрацией AsF₅ в работах [18—20, 23, 25, 35—37, 83, 86, 93] наблюдали только парамагнетизм Паули ($\chi_P \sim 10^{-6}$ см³/моль). При допировании подом [38, 39, 99] не обнаружено парамагнетизма Паули даже в случае больших концентраций допанта. При использовании в качестве допантов AsF₅ [20, 36], I₂ [37] и Na [97] величина χ_P возрастает скачкообразно в области концентраций 0,04÷0,07. На рис. 7 приведена зависимость χ_P от y [100] для допантов I₂ и AsF₅, а так же зависимость проводимости σ от y . Как видно из рис. 7, имеется область концентраций ($y < 0,05$), где значение χ_P еще мало ($< 10^{-8}$ см³/моль), а σ уже приближается к значению, соответствующему металлическому состоянию. В отличие от этого авторы работы [35] наблюдали парамагнетизм Паули при очень малых концентрациях AsF₅ ($y \approx 0,005$) и плавное увеличение χ_P с ростом y . Позднее [101] была установлена причина такого расхождения экспериментальных результатов. В [35] определяли концентрацию парамагнитных центров методом ЭПР, который из-за большой асимметрии линии дает большую ошибку при двойном интегрировании. В работах [36, 100] использовали метод Шумахера — Сликтера [102, 103], позволяющий определить абсолютную величину парамагнетизма с меньшей ошибкой, чем методом ЭПР.

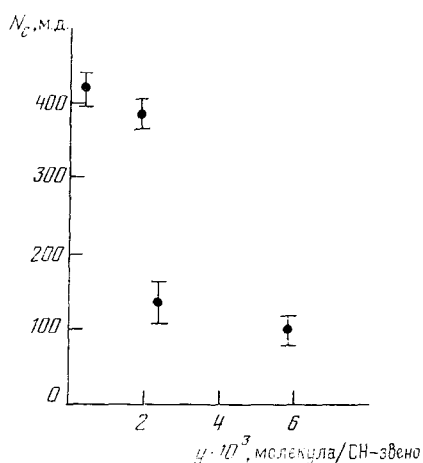


Рис. 6

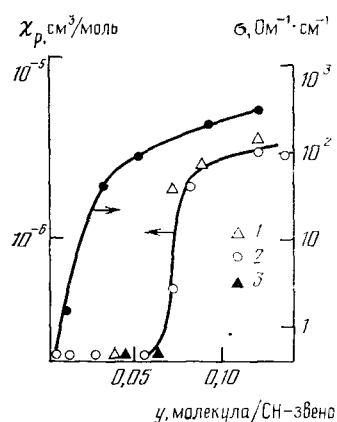


Рис. 7

Рис. 6. Изменение концентрации спинов Кюри N_C в зависимости от концентрации AsF₅ (y) в транс-ПА [36]

Рис. 7. Зависимость магнитной восприимчивости Паули χ_P и проводимости σ от концентрации допантов AsF₅ и I₂ [100]. Определение χ_P для AsF₅ выполнено по методу Фарадея (1) и по данным ЭПР (2), для I₂ — по методу Фарадея (3)

Авторы работы [4] высказали предположение, что носители заряда и парамагнетизма в ПА имеют разную природу, поскольку для проводимости и магнитной восприимчивости наблюдается разная температурная зависимость: $\sigma \sim \exp(-AT^{-1})$, $\chi_C \sim T^{-1}$. К такому же выводу пришли авторы работы [19]. В работе [20] не наблюдалось корреляции между увеличением спиновой магнитной восприимчивости и возрастанием σ при введении малого количества AsF₅ в транс-ПА (см. также рис. 7). В настоящее время нет единой точки зрения, объясняющей такое поведение электрических и магнитных характеристик допированного полиацетилена.

Некоторые авторы [19, 20, 36, 37] результаты своих экспериментов по измерению магнитной восприимчивости слабо допированного ПА объясняют с помощью модели нейтрального солитона [56, 89]. Однако детальное рассмотрение экспериментальных данных с этих позиций наталкивается на ряд противоречий (см. например [20, 54]). Кроме того, результаты экспериментов с сильно допированным ПА и наличие переход-

ной области на зависимости $\chi_p(y)$ также нельзя объяснить солитонной моделью.

Авторы работ [18, 35] предложили модель образования металлоподобных областей, аналогичных гранулам металла в диэлектрике. Однако существуют определенные трудности при использовании и этой модели.

IX. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧИСТОГО И ДОПИРОВАННОГО ПА ПО ДАННЫМ ЯМР ^{13}C

Сигнал ЯМР от ядер ^{13}C (при их естественном содержании или при 6%-ном обогащении) для чистого ПА при использовании техники вращения под «магическим углом» представляет собой узкую линию, расположенную при 127 м.д. для *цис*-ПА и при 137,4 м.д. для *транс*-ПА (относительно Me_2Si) [51, 52, 104]. Для образцов *транс*-ПА при 30%-ном обогащении ^{13}C наблюдается также дополнительный слабый пик (интенсивностью 3,4% от основного пика) при 47 м.д. Авторы [104] приписывают его атомам углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, а именно атомам углерода метиленовых групп. Эти группы прерывают сплошное сопряжение полимерной цепи, так что средняя длина участков сплошного сопряжения в *транс*-ПА по этим данным оценивается примерно в 30 СН-групп. Содержание метиленовых групп, равное 3,4%, подтверждается элементным анализом, согласно которому более точная формула ПА имеет вид $(\text{C}_{1,00}\text{H}_{1,03})_x$, а не $(\text{CH})_x$.

В [104] исследовано изменение интенсивности, формы и положения двух пиков ЯМР ^{13}C (127 и 137 м.д.) при нагревании чистого *цис*-ПА в процессе *цис-транс*-изомеризации. Линия *цис*-ПА при нагревании уменьшается по интенсивности, но не меняет своей ширины и положения. Линия *транс*-ПА по мере накопления *транс*-изомера изменяет свою ширину и несколько сдвигается (на ~ 1 м.д.). По мнению авторов [104], это указывает на то, что 1) структура частично изомеризованного *транс*-ПА отличается от структуры чистого *транс*-ПА и очень неоднородна, 2) *цис*-изомер обладает упорядоченной структурой.

Нутационный ЯМР [105] на чистом ПА, полученном из ацетилена, обогащенного ^{13}C (исходный ацетилен содержал 6% молекул $\text{H}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CH}$), показал, что в *транс*-ПА существуют два типа связей с длинами 1,37 и 1,43 Å⁶. Величина расщепления в спектре нутационного ЯМР двух пиков, отвечающих этим длинам связи, составляет ~ 300 Гц. Если бы происходило быстрое взаимопревращение связей обоих типов (как это предполагает модель солитона), то вместо двух пиков наблюдался бы один. Следовательно, таких взаимообменов нет, либо они происходят медленно, с частотой гораздо меньше 300 Гц.

На основании измерений второго момента протонной линии ЯМР ^1H авторы [106] пришли к выводу, что уже небольшое содержание I_2 ($y \sim 0,05$) вызывает почти полную *цис-транс*-изомеризацию, тогда как по данным ЯМР ^{13}C она не является полной и при более высоких уровнях допирования [107—111]. Это различие может быть обусловлено разной методикой допирования (см. гл. VIII).

В работе [108] при изучении спектров ЯМР ^{13}C образцов состава *транс*- $[\text{CH}(\text{AsF}_6)_{0,07}]_x$ и *транс*- $[\text{CHK}_{0,09}]_x$ найдено, что наблюдаемые при допировании сдвиги линий в сторону низких полей (+9 м.д.), для AsF_6 и высоких полей (—12 м.д.) для K относительно линии чистого *транс*-ПА, являются химическими сдвигами (в согласии с работой [109]). В более ранних исследованиях [100, 110] предполагалась иная природа этих сдвигов, а именно, найтовский сдвиг; однако найтовский сдвиг по оценкам [108] для используемых концентраций был бы равен только +2 м.д. Таким образом, при допировании происходит изменение π -электронной плотности на атомах углерода. С уменьшением (увеличением) π -электронной плотности в расчете на один электрон сдвиг линий ЯМР

⁶ Подобные значения для длин C—C-связей получены в работе Duijvestijn M. J., Manenchijs A., Smidt J., Wind R. A. J. *Magnet. Reson.*, 1985, v. 64, p. 461.

^{13}C в низкие (высокие) поля равен ~ 160 м.д. Полученные в [108] значения химических сдвигов хорошо согласуются с теоретическими оценками ($+12$ и -14 м.д.) для использованных концентраций AsF_5 и K соответственно.

Анализ спектра ЯМР ^{13}C образца *транс*-($\text{CHI}_{0,08}$) $_x$ показал [108] (при учете, что фактический допант — анион I_3^-), что, во-первых, почти все атомы иода переходят в состояние I_3^- и участвуют в переносе заряда и, во-вторых, пик при 47 м.д. от sp^3 -гибридизованных атомов углерода несколько интенсивнее, чем для чистого ПА. Последнее указывает на очень малую степень химического присоединения иода к полимеру с образованием фрагмента $-\text{CHI}-$. Объем недопированной области оценен авторами [108] в 50%, так что в допированной области концентрация допанта вдвое выше средней.

Спектры ЯМР ^{13}C для *транс*-(CHBr_y) $_x$ при $y=0,661$ и $y=0,103$ включают интенсивные пики в области 50 м.д. Это указывает не только на большую степень химического присоединения брома к полимеру (образование фрагмента $-\text{CHBr}-$), но и на образование сшивок между соседними полиацетиленовыми цепями (атомы C в области сшивок тоже находятся в состоянии sp^3 -гибридизации) [108].

* *

*

Данные магнитно-резонансных исследований позволили получить важную информацию о структуре и свойствах чистого и допированного ПА. Была оценена средняя длина сплошного сопряжения в полимерных цепях (она оказалась порядка 30 СН-звеньев) и подтверждено чередование длин связей в цепи. Установлено, что парамагнитным центром или дефектом, который обуславливает в основном все магнитные свойства ПА, является π -электрон. Область делокализации парамагнитного π -дефекта оценивается от 7 до 93 СН-звеньев. В *цис*-изомере парамагнитные дефекты неподвижны, а в *транс*-изомере они подвижны при $T \gtrsim 50$ К и неподвижны при $T \lesssim 50$ К. При допировании в ПА происходят различные структурные и химические превращения (*цис-транс*-изомеризация ПА, химические превращения добавок-допантов и их присоединение к полимеру и т. д.). В настоящее время не существует модели, которая бы описывала всю совокупность данных, полученных для ПА магнитно-резонансными методами (нет единой точки зрения на механизмы электронной и ядерной релаксации; существуют расхождения в оценке размера области делокализации неспаренного π -электрона; нет модели парамагнитного дефекта, которая объяснила бы всю совокупность данных по магнитным измерениям и согласовала бы их с результатами электрических измерений). Наиболее плодотворным при структурных исследованиях ПА оказался метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения и различные его модификации.

За время подготовки обзора к печати были опубликованы [112—114] труды Международных конференций и Международной школы по исследованию органических проводящих материалов, включая ПА. На этих конференциях были представлены в основном работы, которые развивают ранее высказанные идеи и не меняют выводов настоящего обзора о свойствах и структуре ПА. Следует отметить лишь две работы [115, 116], новые как в идейном плане, так и в отношении постановки эксперимента.

Авторы [115] предложили объяснить многие наблюдаемые в *транс*-ПА эффекты влиянием поверхности, что связано со спецификой морфологии полимера. Оценки показывают, что для синтезированного по методу Ширакавы ПА с удельной поверхностью $10\text{--}100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, цепи, связанные с поверхностью, составляют $\sim 20\%$ всех цепей ($1/5$ общего объема), в то время как в обычном твердом теле доля атомов, находящихся в первом поверхностном слое, равна $\sim 10^{-8}$.

В [116] методом ЭПР исследовано влияние молекулярной массы (ММ) ПА на магнитные свойства. Найдено, что многие характеристики ПА (концентрация парамагнитных центров в недопированном и в допированном ПА, времена релаксации T_{1e} и T_{2e} в допированных изомерах) не чувствительны к изменению ММ в пределах 500—870000. Однако в недопированном ПА время T_{1e} уменьшается с ростом ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baeriswyl D., Harbeke G., Kiess H., Meyer W. In: Electronic Properties of Polymers / Ed. by Mort J., Pfister G. N. Y.: Wiley, 1982, p. 336.
2. Fincher C. R., Chen C. E., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Phys. Rev. Letters, 1982, v. 48, p. 100.
3. Shimamura K. Makromol. Chem. Rapid Commun., 1982, B. 3, S. 655.
4. Shirakawa H., Ito T., Ikeda S. Makromol. Chem., 1978, B. 179, S. 1565.
5. Bott B. C., Chai C. K., Edwards J. H., Feast W. J., Friend R. H., Horton M. E. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C 3, v. 44, p. 143.
6. Edwards J. H., Feast W. J. Polymer, 1980, v. 21, p. 595.
7. Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д. Электронное спиновое эхо и его применения. Новосибирск: Наука, 1976.
8. Абрагам А., Блани Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972, т. 1.
9. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
11. Инграм Д. Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
12. Ацаркин В. А. Динамическая поляризация ядер в твердых диэлектриках. М.: Наука, 1980.
13. Вертиц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
14. Полл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
15. Леве А. Ядерная индукция. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
16. Levy G. C., Lichter R. L., Nelson G. L. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. N. Y.: Wiley Intersci., 1980, p. 338.
17. Mehring M. Principles of High-Resolution NMR in Solids. Berlin: Springer, 1983, p. 325.
18. Tomkiewicz Y., Schultz T. D., Broom H. B., Clarke T. C., Street G. B. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 43, p. 1532.
19. Goldberg I. B., Crowe H. R., Newman P. R., Heeger A. I., MacDiarmid A. G. J. Chem. Phys., 1979, v. 70, p. 1132.
20. MacDiarmid A. G. Phys. Rev., 1979, v. B20, p. 223.
21. Snow A., Brant P., Weber D., Jang N. L. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1979, v. 17, p. 263.
22. Weinberger B. R., Ehrenfreund E., Pron A., Heeger A. I., MacDiarmid A. G. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4749.
23. Bernier P., Rolland M., Linaya C., Disi M., Siedz I., Schue F., Fabre I. M., Giral L. J. Phys. (Paris) Letters, 1979, v. 40, L297.
24. Bernier P., Linaya C., Disi M., Siedz I., Fabre I. M., Schue F., Giral L. Polym. J., 1981, v. 13, p. 201.
25. Chien J. C. W., Karasz F. E., Wnek G. E., MacDiarmid A. G., Heeger A. I. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1980, v. 18, p. 45.
26. Wegner G. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1981, v. 20, p. 361.
27. Bernier P., Rolland M., Linaya C., Disi M. Polymer, 1980, v. 21, p. 7.
28. Zanobi A., D'Iorio L. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C 3, v. 44, p. 309.
29. Kinoshita N., Tokumoto M., Shirakawa H. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 83, p. 1099.
30. Genoud F., Devreux F., Nechtschein M., Travers I. P. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C 3, v. 44, p. 291.
31. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed., 1975, v. 13, p. 1943.
32. Bernier P., Linaya C., Rolland M., Aldissi M. J. Phys. (Paris) Letters, 1981, v. 42, p. L295.
33. Bernier P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 83, p. 57.
34. White C. T., Brant P., Elert M. L. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C 3, v. 44, p. 443.
35. Tomkiewicz J., Schultz T. D., Brom H. B., Taranko A. R., Clarke T. C., Street G. B. Phys. Rev., 1981, v. B24, p. 4348.
36. Ikehata S., Kaufer J., Pron A., Druy M. A., Sivak A., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 45, p. 1123.
37. Epstein A. J., Rommelmann H., Druy M. A., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Solid State Commun., 1981, v. 38, p. 683.
38. Peo M., Roth S., Dransfeld K., Hocker J. In: Physics in One Dimension / Ed. by Bernasconi J., Schneider T. N. Y.: Springer, 1981, p. 218.
39. Peo M., Roth S., Hocker J. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 133.
40. Schwoerer M., Lauterbach U., Müller W., Wegner G. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 69, p. 359.

41. Murayama C. T., Sanny P., Clark W. G. Theses Conf. Int. sur la physique et la chimie des polymers conducteurs. Les Arcs Bourg Saint Maurice, Savoie, France, 1982, p. 27.
42. Shirakawa H., Ikeda S. Synth. Met., 1980, v. 1, p. 175.
43. Jones M. T., Thomann H., Kim H., Dalton L. R., Robinson B. H., Tomkiewicz Y. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 455.
44. Kuroda S., Tokumoto M., Kinoschita N., Shirakawa H. J. Phys. Soc. Japan, 1982, v. 51, p. 693.
45. Jones M. T., de Boer E. Mol. Phys., 1982, v. 47, p. 487.
46. Box H. C. Radiation Effects: ESR and ENDOR analysis. N. Y.: Acad. Press, 1977, p. 280.
47. Dalton L. R., Thomann H., Morrobel-Sosa A., Chin C., Galvin M. E., Wnek G. E., Tomkiewicz J., Shiren N. S., Robinson B. H., Kwiram A. L. J. Appl. Phys., 1983, v. 54, p. 5583.
48. Thomann H., Dalton L. R., Tomkiewicz Y., Shiren N. S., Clarke T. C. Phys. Rev. Letters, 1983, v. 50, p. 533.
49. Dalton L. R., Thomann H., Kim M., Tomkiewicz Y., Shiren N. S., Clarke T. C. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 229.
50. Kuroda S., Shirakawa H. Solid State Communs., 1982, v. 43, p. 591.
51. Mehring M., Weber H., Müller W., Wegner G. Ibid., 1983, v. 45, p. 1079.
52. Mehring M., Seidel H., Weber H., Wegner G. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 217.
53. Mehring M., Weber H., Müller W., Wegner G. Solid State Communs., 1983, v. 45, p. 1075.
54. Thomann H., Dalton L. R., Galvin M. E., Wnek G. E., Tomkiewicz Y. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 313.
55. Baker G. J., Raynor J. B., Pron A. J. Chem. Phys., 1984, v. 80, p. 5250.
56. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Phys. Rev., 1980, v. B22, p. 2099.
57. Subbaswamy K. R., Grabowski M. Ibid., 1981, v. B24, p. 2168.
58. Thomann H., Dalton L. R., Tomkiewicz Y., Shiren N. S., Clarke T. C. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 83, p. 1065.
59. Holczer K., Boucher J. R., Devreux F., Nechtschein M. Chem. Scripta, 1981, v. 17, p. 169.
60. Holczer K., Boucher J. R., Devreux F., Nechtschein M. Phys. Rev., 1981, v. B23, p. 1051.
61. Nechtschein M., Devreux F., Greene R. L., Clark T. C., Street G. B. Phys. Rev. Letters, 1980, v. 44, p. 356.
62. Alizon J., Berthet G., Blanc J. P., Gallice J., Robert H., Thibaud C., Shue F. S. Compt. rend. B, 1979, № 289, p. 209.
63. Holczer K., Devreux F., Nechtschein M., Travers J. P. Solid State Communs, 1981, v. 39, p. 881.
64. Devreux F., Genoud F., Holczer K., Nechtschein M., Travers J. P. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 77, p. 97.
65. Murayama C. T., Clark W. G., Sanny J., Etemad S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1983, v. 28, p. 319.
66. Alizon J., Blanc J. P., Gallice J., Robert H., Thibaud C., Giral L., Aldissi M., Schue F. Solid State Communs, 1981, v. 39, p. 169.
67. Shiren N. S., Tomkiewicz Y., Kazyaka T. G., Taranko A. R., Thomann H., Dalton L., Clarke T. C. Ibid., 1982, v. 44, p. 1157.
68. Shiren N. S., Tomkiewicz Y., Thomann H., Dalton L., Clarke T. C. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 223.
69. Masin F., Gusman G., Deltour R. Solid State Communs, 1981, v. 40, p. 415.
70. Ziliox M., Spegt P., Mathis C., François B., Weill G. Ibid., 1984, v. 51, p. 393.
71. Nechtschein M., Devreux F., Genoud F., Guglielmi M., Holczer K. Phys. Rev., 1983, v. B27, p. 61.
72. Devreux F. Ibid., 1976, v. B13, p. 4651.
73. Devreux F., Boucher J.-P., Nechtschein M. J. Phys. (Paris), 1974, v. 35, p. 271.
74. Devreux F. Phys. Rev., 1982, v. B25, p. 6609.
75. Nechtschein M., Devreux F., Genoud F., Guglielmi M., Holczer K. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 209.
76. Sokol P. E., Gaines J. R., Cho S. I., Tanner D. B., Gibson H. W., Epstein A. J. Ibid., p. 349.
77. Masin F., Gusman G., Deltour R. Solid State Communs, 1981, v. 40, p. 513.
78. Kume K., Mizuno K., Miziguchi K., Nomura K. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 83, p. 1081.
79. Tomkiewicz Y., Shiren N. S., Schultz T. D., Thomann H., Dalton L. R., Zettl A., Gruner G., Clarke T. C. Ibid., 1982, v. 83, p. 1049.
80. Scott J. C., Clarke T. C. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 365.
81. Masin F., Gusman G., Deltour R. Solid State Communs, 1981, v. 39, p. 505.
82. Dalton L. R., Thomann H., Tomkiewicz Y., Shiren N. S., Clarke T. C. Polym. Preprints 1982, v. 23, № 1, p. 86.
83. Chien J. C. W., Wnek G. E., Karasz F. E., Warakowski J. M., Dickinson L. C., Heeger A. J., MacDiarmid A. J. Macromolecules, 1982, v. 15, p. 614.
84. Mizoguchi K., Kume K., Shirakawa H. Solid State Communs, 1984, v. 50, p. 213.
85. Kume K., Mizuno K., Mizoguchi K., Nomura K., Takayama H., Ishihara S., Tanaka J., Tanaka M., Fujimoto H., Shirakawa H. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 353.

86. Francois B., Bernard M., Andre J. J. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4142.
87. Kinoshita N., Tokumoto M. J. Phys. Soc. Japan, 1981, v. 50, p. 2779.
88. Kletter M. J., MacDiarmid A. G., Heeger A. J., Faulques E., Seifrant S., Bernier P. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1982, v. 20, p. 211.
89. Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Phys. Rev. Letters, 1979, v. 42, p. 1698.
90. Dyson F. J. Phys. Rev., 1955, v. 98, p. 349.
91. El-Khodary A., Bernier P. J. Phys. Letters (Paris), 1984, v. 45, p. L551.
92. Ahlgren G., Kriche B., Pron A., Zagorska M. J. Polym. Sci. Polym. Letters Ed., 1984, v. 22, p. 173.
93. Chung T. C., Feldblum A., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 5504.
94. Kispert L. D., Joseph J., Jayarman T. V., Schacklette L. W., Baughman R. H. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 317.
95. Chien J. C. W., Warakowski J. M., Karasz F. E., Chia W. L., Lillja C. P. Phys. Rev., 1983, v. B28, p. 6937.
96. Bernier P., El-Khodary A., Rachdi F. Ibid., 1983, v. B28, p. 307.
97. Chung T. C., Moraes F., Flood J. D., Heeger A. J. Ibid., 1984, v. B29, p. 2341.
98. Davidov D., Roth S., Neumann W. Ibid., 1984, v. B29, p. 295.
99. Ishiguro T., Shirakawa H. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 303.
100. Peo M., Forster H., Menke K., Hocker J., Gardner J. A., Roth S., Dranfeld K. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 77, p. 103.
101. Heeger A. J., MacDiarmid A. J. Ibid., p. 1.
102. Schumacher R. T., Slichter C. P. Phys. Rev., 1956, v. 101, p. 58.
103. Weinberger B. R., Kaufer J., Heeger A. J., Fischer J. E., Moran M., Holzwarth N. A. W. Phys. Rev. Letters, 1978, v. 41, p. 1417.
104. Terao T., Maeda S., Yamabe T., Akagi K., Shirakawa H. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 103, p. 347.
105. Yannoni C. S., Clarke T. C. Phys. Rev. Letters, 1983, v. 51, p. 1191.
106. Mihaly L., Pekker S., Janossy A. Synth. Metals, 1980, v. 1, p. 349.
107. Heinmaa I., Alla M., Vainrub A., Lipmaa E., Khidekel M. L., Kotov A. I., Kozub G. I. J. Phys. (Paris), 1983, Coll. C3, v. 44, p. 357.
108. Terao T., Maeda S., Yamabe T., Akagi K., Shirakawa H. Solid State Commun., 1984, v. 49, p. 829.
109. Clarke T. C., Scott J. C. Ibid., 1982, v. 41, p. 389.
110. Peo M., Forster H., Menke K., Gardner J. A., Roth S., Dranfeld K. Ibid., 1981, v. 38, p. 467.
111. Clarke T. C., Scott J. C., Yannoni C. S. Polym. Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 77.
112. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, v. v. 117—121.
113. Electronic Properties of Polymers and Related Compounds/Ed. by Kuzmany H., Mehring M., Roth S. Berlin: Springer, 1985.
114. Abstracts of International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals — ICSM 86 (Kyoto, Japan). Kyoto; International Conference Hall, Kyoto, 1986.
115. Holczer K., Mathis C., Ziliox M. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, v. 117, p. 431.
116. Chien J. C. W., Schen M. A. Macromol., 1986, v. 19, p. 1042.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР,
Москва