

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛАХ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А.Н. Чувывров, Г.И. Юсупова

Исследуются локализованные электронные состояния в индивидуальных полиеновых молекулах в растворе методом электронного парамагнитного резонанса. Обнаружен гистерезис парамагнитной восприимчивости, связанный с сохранением части устойчивых локализованных спиновых состояний при допинге  $p$ -типа. Анализируется различие форм сигналов ЭПР при поляризующем напряжении и при его отсутствии.

Устойчивый интерес к одномерным проводящим системам типа полиацетилена  $(\sim \text{CH} \sim)_n$ ,  $n \gg 1$  связан с поиском в них солитоноподобных состояний и квазичастиц с необычными соотношениями спина и заряда. Значительная часть теоретических работ выполнена в приближении молекулярного поля для одиночной цепочки полиена  $(\sim \text{CH} \sim)_n$ <sup>1-4</sup>. Учет кристаллического поля в рамках континуальной модели приведен в работах Бразовского<sup>5-6</sup>. Экспериментальные исследования в основном проводились на аморфном или частично кристаллическом ПА, макроскопические свойства которых зависят от пространственной укладки цепочек. Цель настоящей работы — исследование локализованных электронных состояний в индивидуальных молекулах полиенов  $(\sim \text{CH} \sim)_n$  с  $n \gg 100$ . На сегодняшний день известны только работы по изучению оптических свойств полиенов отдельных молекул в растворах<sup>7</sup>.

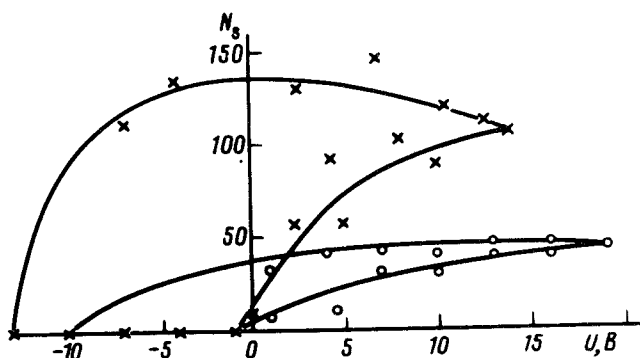


Рис. 1. Зависимость количества парамагнитных центров  $N_s$  от разности потенциалов на электродах  $\varphi_A - \varphi_B$ ; соответствующая  $N_s$  парамагнитная восприимчивость образцов;  $\chi \approx 2S/\pi\omega_0$ ,  $S$  — интегральная интенсивность резонансного поглощения,  $\omega_0$  — резонансная частота. Кривые получены после 4-х кратного циклирования.

Ранее уже был описан способ получения кристаллического ПА на границе раздела фаз неорганическая фаза — раствор поливинилхлорида (ПВХ)<sup>8</sup>. Процесс образования кристаллов здесь — типичный фазовый переход первого рода по концентрации полиеновых молекул. В связи с этим открывается уникальная возможность изучения свойств индивидуальных полиеновых молекул, когда условия кристаллизации еще не выполняются, т.е. при концентрациях ниже критической. Это достигается использованием для синтеза ПА раствора ПВХ очень малых концентраций. Ниже остановимся только на экспериментах, где в качестве растворителя при синтезе был взят нитробензол, критические концентрации при этом соответствовали  $\sim 1,5\%$ .

Рабочая ячейка представляла собой цилиндрический капилляр с электродами из Pt для допирования молекул ПА на границе раздела фаз электрохимическим способом и в которой электрическое поле было направлено вдоль оси капилляра. Нижняя часть ячейки заполнялась раствором KCl в воде (~ 50%), а верхняя — раствором нитробензола и индивидуальных полиеновых молекул. Исследовалось влияние поля на сквозную электропроводность таких растворов и число парамагнитных центров в зависимости от разности потенциалов. Концентрация ЭПР центров оценивалась из величины сигналов парамагнитного резонанса на спектрометре РЭ 1306 с длиной волны  $\lambda \sim 3$  см по стандартной методике<sup>9</sup>. Параллельно проводились измерения вольтамперных характеристик растворов. Наличие в растворе ионов  $K^+$  и  $Cl^-$  позволяло простым изменением полярности приложенного напряжения проводить допирование *n*- или *p*-типа.

Рассмотрим свойства индивидуальных полиеновых молекул при их допировании на границе органическая фаза — неорганическая фаза. Прежде всего нас интересует появление локализованных спиновых состояний и их связь с числом носителей тока. В исходном растворе при отсутствии поляризирующего напряжения число их равно нулю. С ростом напряжения и приложении положительного потенциала к раствору KCl в воде на границе раздела фаз идет электрохимическая реакция с восстановлением  $K^+$  и окисления полиацетилена, приводящая к генерации спиновых состояний. Зависимость числа спиновых состояний  $N_s$  от разности потенциалов на электроде показана на рис. 1, из которого следует, что спиновые состояния появляются выше некоторого равновесного потенциала  $\varphi_{равн} \sim (-1,0) \div (-1,2)$  В и, далее,  $N_s$  достигает насыщения при разности потенциалов  $\sim 8-10$  В. Сравнение этой кривой с вольт-амперной характеристикой раствора показывает полное совпадение режимов протекания тока через ячейку и режимов накопления спиновых состояний в индивидуальных полиеновых молекулах: совпадение равновесного потенциала и режима диффузной кинетики при 8–10 В (или режима предельного тока). При переполаризации ячейки число спиновых состояний конечно даже в отсутствие разности потенциалов и равно нулю, когда происходит смена полярности. Появление такого гистерезиса парамагнитной восприимчивости, по-видимому, связано с сохранением части устойчивых локализованных спиновых состояний в объеме раствора. Отсюда другой важный вывод: спиновые состояния в индивидуальных полиеновых молекулах генерируются только допантом *p*-типа, которым в данной ситуации является  $K^+$ . Действительная электрохимическая реакция на границе растворов в этом случае имеет вид  $(\sim CH \sim) + K^+ \rightarrow (\sim CH \sim)_n^- + K$ . Фактически эта реакция приводит к образованию в молекулах ПА либо связанной пары спин-заряд, т.е. положительного полярона, либо солитона со спином  $S = 1/2$  и нулевым зарядом и положительного солитона с  $q = -e$  и  $S = 0$ . Ответ на этот вопрос заключает в себе ширина линии ЭПР: наблюдаемые линии имеют ширину  $\sim 1,6-2$  Э (рис. 3). Учитывая, что сверхтонкая структура из-за взаимодействия с протоном для спина неподвижного электрона равна 23 Э, то это дает оценку степени делокализации спинов на величины  $\sim 100-150$  узлов. Такие значения соответствуют солитонам со спином  $S = 1/2$  и нулевым зарядом, т.к. положительный полярон является строго локализованным состоянием, удерживаемым конфаинментом  $\pi$ -связей<sup>10</sup>.

Отметим различие сигналов ЭПР при поляризирующем напряжении и при его отсутствии (см. рис. 3). Оно связано с появлением асимметрии сигнала, которое может быть легко связано с вырождением тонкой структуры линий при строгой фиксированной ориентации спина на цепочке при движении солитона. Такой вывод основывается на следующих соображениях. Проводящие цепочки с длиной транс-изомеров 100–150 атомов хорошо ориентируются в электрическом поле, т.к. диэлектрические восприимчивости вдоль цепи  $\epsilon_{\parallel}$  и поперек нее  $\epsilon_{\perp}$  различаются, причем  $\epsilon_{\parallel} \gg \epsilon_{\perp}$ ,  $\epsilon_{\parallel} \gg 1$ . Так как стабилизирующий момент  $\sim \epsilon_{\parallel} E^2$ , возникает индуцированная нематическая жидкокристаллическая фаза со степенью порядка  $S \sim \epsilon_{\parallel} E^2$ <sup>11</sup>. Тогда форма сигнала ЭПР определяется только величиной *g*-фактора, перпендикулярного оси цепочки —  $g_{\perp}$ . При  $g_{\parallel} \sim 0$  и отсутствии ориентирующего электрического поля имеет мес-

то усреднение поглощения при полях  $H \gg H_0$ , дающее асимметричный дифференциальный сигнал типа, приведенного на рис. 3.

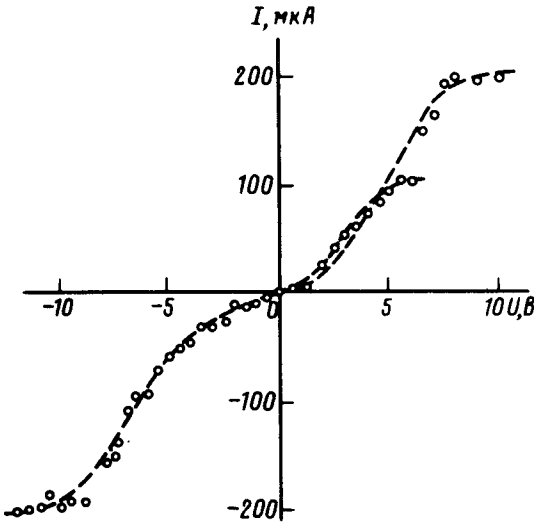


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика раствора молекул  $(\sim \text{CH} \sim)_n^e$ . Первое плато при  $u > 0$ , по-видимому, соответствует предельному току ионов  $(\sim \text{CH} \sim)_x^e$ , второе – проводимости за счет ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$

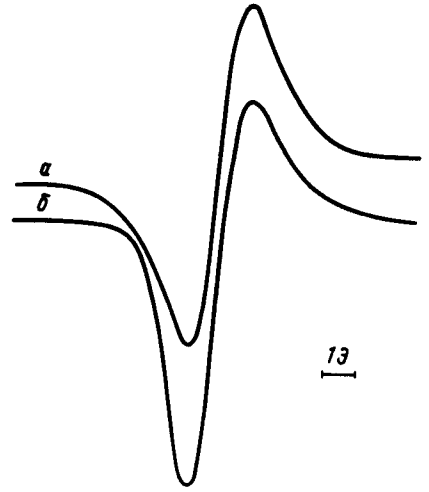


Рис. 3. Форма и ширина линий: а)  $-u = 15 \text{ В}$ , б)  $u = 0 \text{ В}$

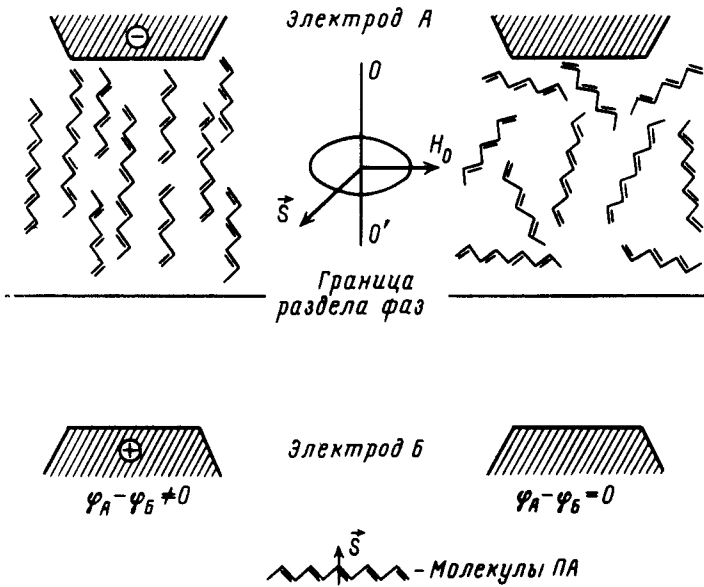


Рис. 4. Ориентация молекул полиенов  $(\sim \text{CH} \sim)_n^e$  в электрическом поле. Справа изображена ситуация при отсутствии электрического поля. На вставке показана ориентация спина  $S$  относительно оси молекулы;  $00'$  – ось молекулы ПА,  $H_0$  – магнитное поле

Рассмотрим теперь допинг  $n$ -типа ионами  $\text{Cl}^-$ . В данном случае, видимо, идет образование бесспиновых заряженных солитонных состояний с  $q = e$  и  $S = 0$ . Однако степень его делокализации в данных экспериментах не обнаруживается.

В заключение укажем на отличие свойств изолированных цепочек от свойств конденсированной фазы. В последней, за исключением моноклинной модификации ПА<sup>12</sup>, солитоны неподвижны. Другой удивительный результат, описанный выше, – сохранение линейной геометрии индивидуальных полиенов в растворах на длины  $\sim 250\text{--}300 \text{ \AA}$ , что следует из ширины линии ЭПР. Наличие складок и изгибов цепей означало бы физическое ограничение области движения солитона с  $q = 0$  и  $S = 1/2$ . Отсюда ясен механизм образования кристаллов молекулами полиенов выше критической концентрации, который легко может быть понят в рамках двумерной решеточной модели Флори для длинных стержней<sup>13</sup>.

В заключение авторы выражают признательность Г.В.Леплянину за обсуждение результатов.

#### Литература

1. *Su W.P. et al.* Phys. Rev. Lett., 1979, 42, 1698.
2. *Su W.P. et al.* Phys. Rev. Lett. B, 1980, 22, 2099.
3. *Takayama H. et al.* Phys. Rev., 1980, 21, 2388.
4. *Tavan P., Schulten K.* Phys. Rev., 1987, 36, 4337.
5. *Бразовский С.А.* Диссертация Докт. М., 1983.
6. *Бразовский С.А., Кирова Н.Н.* Письма в ЖЭТФ, 1981, 33, 6.
7. *Кобрянский В.М. и др.* Высокомолекулярные соединения, 1987, ХХІХ (серия Б), с. 625.
8. *Чувывров А.Н. и др.* ЖЭТФ, 1986, 90, 276.
9. *Пул Ч.* Техника ЭПР – спектроскопии. Пер. с англ. М., 1970.
10. *Бразовский С.А.* ЖЭТФ, 1980, 78, 677.
11. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. М.-Л., 1959.
12. *Косых Л.А. и др.* ЖЭТФ, 1989, 96, 214.
13. *Flory P.A.* Proc. Roy. Soc. A, 1956, 234, 73.

Отдел физики Башкирского научного центра  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
26 сентября 1989 г.