

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, В. С. МАРКИН, Ю. Г. ЧИРКОВ

ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И СИГНАЛЕ Э.П.Р. В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ПОСТРОЕННЫХ ИЗ МОЛЕКУЛ С ДВОЙНЫМИ СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

В многочисленных экспериментальных работах установлено, что образцы из полимеров, построенных из молекул с двойными сопряженными связями, обнаруживают следующие замечательные свойства:

1) Они обладают электропроводностью на несколько порядков превышающей электропроводность органических диэлектриков и в ряде случаев сравнимой с электропроводностью обычных полупроводников. Электропроводность образцов обычно зависит от температуры по закону $\exp(-E/kT)$, где величина E составляет 1—10 эв (¹), в некоторых случаях она, видимо, не зависит от температуры.

2) У подобных веществ наблюдается узкая линия сигнала электронного парамагнитного резонанса (э.п.р.), обычно без сверхтонкой структуры и с g -фактором, близким к 2 (^{1, 2}). Сигнал э.п.р. отвечает эффективному числу неспаренных электронов (свободных спинов), варьирующемуся в очень широких пределах, достигающих в некоторых случаях 10^{18} — 10^{17} на 1 г вещества.

В настоящее время имеется недостаточно систематических измерений электропроводности и особенно подвижности носителей и свойств сигнала э.п.р. у одних и тех же образцов. Поэтому нельзя утверждать, что свободные спины идентичны электронам, перемещающимся по молекулам образца и являющимся носителями тока.

Представляется, однако, целесообразным исследовать свойства модели вещества, в основу которой положены следующие допущения: 1) достаточно длинные полимерные молекулы с сопряженными двойными связями обладают энергетическим спектром с полосами дозволенных энергий; 2) в полосе дозволенных энергий имеются квазисвободные электроны (или дырки), образующие вырожденный газ.

Сходные «металлические» модели молекул были успешно применены к рассмотрению спектров молекул полиенов (³). Поскольку электронный газ в рамках данной модели является одномерным, условие вырождения газа имеет вид $n \gg 2(2mkT)^{1/2}/\pi\hbar$, где n — число электронов на 1 линейный сантиметр проводящей молекулы. Это условие удовлетворяется при наличии одного свободного электрона на несколько атомов в цепи сопряжения.

Рассмотрим прежде всего вопрос о проводимости образца в рамках предложенной модели. Она будет определяться, с одной стороны, характером движения электронов по молекулам, а с другой, — вероятностью перехода электронов из одной молекулы в другую. В рамках этой статьи мы ограничимся обсуждением первого процесса.

Если молекула — линейный металлический проводник — ориентирована вдоль направления приложенного постоянного электрического поля F , то в ней возникает электрический ток. При этом имеются два источника сопротивления: продольные тепловые колебания атомов в «решетке» и наличие в ней неоднородностей. При вычислении рассеяния электронов на

тепловых колебаниях в молекуле можно ограничиться низкотемпературным приближением, поскольку всегда $\hbar\omega \gg kT$, где ω_0 — характеристическая колебательная частота молекулы.

В случае одномерного проводника рассеяние электронов на фононах имеет характер, отличный от обычного рассеяния в трехмерном кристалле. Именно, закон сохранения квазимпульса в одномерном случае имеет скалярный, а не векторный характер. В том случае, когда энергия электрона зависит от квазимпульса квадратичным образом, рассеивать электрон могут (не учитывая процессы переброса) только фононы с квазимпульсом

$$q = -2f,$$

где f — квазимпульс электрона.

Это означает, что, поскольку рассеяние на малый угол невозможно, электрон должен рассеиваться только назад. При низких температурах число фононов с квазимпульсом q весьма мало. Поэтому сопротивление при движении электрона по молекуле, связанное с рассеянием на тепловых колебаниях, весьма мало. Расчет по обычной схеме с применением кинетического уравнения приводит к следующему выражению электропроводности:

$$\sigma = \frac{e^2 M u (dE_*/df)^2}{16\pi a \hbar^2 C^2 f_*} e^{\theta_*/T}.$$

Здесь a — межатомное расстояние; u — эффективная скорость звука в цепочке атомов; M — масса элементарной ячейки; $\theta_* = 2\hbar u f_*/k$; звездочка показывает, что значение соответствующих величин берется при значении $E = \zeta$, где ζ — парциальный потенциал электронного газа (уровень Ферми).

Малая вероятность рассеяния на фононах в цепочке приводит к экспоненциально большому значению электропроводности. В случае малой концентрации свободных электронов, когда отсутствует вырождение, проводимость имеет обычный активационный характер.

Другим возможным источником рассеяния электронов в цепочке может служить взаимодействие с примесями. Под примесями в данном случае понимается любое нарушение правильной периодичности — например, из-за существования у линейной молекулы боковых групп или нарушения правильности чередования одиночных и двойных связей. Поскольку рассеяние примесью в одномерной цепочке нельзя считать малым возмущением, для вычисления вероятности рассеяния следует воспользоваться известной теорией локальных сильных возмущений ⁽⁴⁾.

Если ввести обозначения: V_0 — отклонение потенциальной энергии от ее значения в отсутствие дефекта; $1/d$ — число дефектов на единицу длины и ε_1 — первый коэффициент разложения невозмущенной энергии в ряд Фурье, то для вероятности рассеяния можно написать ⁽⁴⁾

$$\omega(f) = \frac{1}{1 + (2\varepsilon_1 \sin fa/V_0)^2}.$$

С помощью обычного кинетического уравнения для электропроводности получается значение

$$\sigma = \frac{e^2 d}{\pi \hbar} \left[\frac{2\varepsilon_1 \sin \pi na/2}{V_0} \right]^2.$$

Значение проводимости, даваемое последней формулой, не зависит от температуры и отвечает верхнему пределу проводимости одномерной цепочки.

Перейдем теперь к обсуждению особенностей линий э.п.р. в рамках предлагаемой модели молекулы. Как известно, в металлах линии э.п.р. имеют большую ширину, обусловленную спин-орбитальным взаимодействием, Эллиотом ⁽⁵⁾ было показано, что ширина линии э.п.р. пропорциональна проводимости металла. Соответствующее время релаксации τ оказывается

равным $\tau \sim 10^{-9}$ сек. Этот вывод неприменим, однако, к одномерному металлу. Оператор спин-орбитального взаимодействия имеет вид

$$H' \sim (\nabla V \times p),$$

где V — потенциальная энергия электрона в металле и p — его импульс. В одномерном случае, очевидно, $H' = 0$.

Другие возможные механизмы релаксации, приводящие к расширению линии э. п. р., были рассчитаны Оверхаузером ⁽⁸⁾.

Т а б л и ц а

Взаимодействия	Время релаксации (сек)	
	в трех- мерном кристалле	в одномер- ном крис- талле
С поперечными фононами	10^{-2}	10^{-2}
С продольными фононами	10^{-4}	—
С ядерными спинами	10^{-4}	10^{-4}
Спин — спин	10^{-3}	—
Спин — ток	10^{-7}	—
С примесями	10^{-2}	10^{-2}

Из таблицы видно, что все эти механизмы отвечают в трехмерном металле существенно большим временам релаксации, чем механизм спин-орбитального взаимодействия, поэтому они не проявляются в обычных металлах. Поскольку в одномерном кристалле спин-орбитальное взаимодействие не проявляется, следует учесть другие возможные механизмы релаксации. Результаты такого рассмотрения приведены в таблице 1.

Гамильтониан, отвечающий взаимодействию спина электрона с электрическим полем, возникающим вследствие продольных колебаний атомов цепочки, спин — спин взаимодействию и взаимодействию спина данного электрона с током,

связанным с движением других электронов, в одномерном случае обращается в нуль.

В таблице приведены также времена релаксации, рассчитанные для других возможных механизмов в одномерном случае.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
30 XII 1962

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, М. А. Гейдерики др., ДАН, 128, 312 (1959); А. А. Берлин, Б. И. Лиогонский, В. П. Парини, Высокомолекулярн. соед., 2, 689 (1960); Е. И. Балабанов, А. А. Берлин и др., ДАН, 134, 1123 (1960); А. А. Берлин, Е. Ф. Разводовский, ДАН, 140, 598 (1961). ² Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин и др., Высокомолекулярн. соед., 1, 1647 (1959); А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд и др., Высокомолекулярн. соед., 1, 1361 (1959). ³ N. S. Bayliss, J. Chem. Phys., 16, 287 (1948); K. Ruedenberg, C. W. Scherr, J. Chem. Phys., 21, 1565 (1953); C. W. Scherr, J. Chem. Phys., 21, 1582 (1953); S. Basu, J. Chem. Phys., 22, 1270 (1954). ⁴ И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 17, 1017 (1947); 17, 1076 (1947); G. F. Koster, Phys. Rev., 95, 1436 (1954). ⁵ R. G. Elliott, Phys. Rev., 96, 266 (1954). ⁶ A. Overhauser, Phys. Rev., 89, 689 (1953).