

*Л. Б. Анискина, А. С. Викторovich, Б. А. Тазенков,
Д. Э. Темнов, О. В. Чистякова*

**ПРОЯВЛЕНИЕ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ И В ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ
РЕЛАКСАЦИИ ПОТЕНЦИАЛА В ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРЕТАХ**

[Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-02-81034-Бел_a)]

В статье сделана попытка привести корректную физическую интерпретацию известного диапазона частот активации полимерных электретов на основании сравнения и сопоставления данных, полученных путем термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП), изотермической релаксации потенциала (ИТРП) и ИК-спектроскопии.

*L. Aniskina, A. Victorovich, B. Tazenkov,
D. Temnov, O. Chistyakova*

**SPIN-ORBITAL INTERACTION DISPLAY IN VIBRATION SPECTRA
AND THERMALLY STIMULATED POTENTIAL RELAXATION
OF POLYMER ELECTRETS**

An attempt has been done to make a correct physical interpretation of polymer electrets activation energy bandwidth based on the comparison of data obtained by TSPR (thermally stimulated potential relaxation), ITPR (isothermal potential relaxation) and IR-spectroscopy (infra-red spectroscopy).

Электреты используются в различных областях техники, медицины и т. д. Наиболее широкое применение получили короноэлектреты (электрофотография, лазерные принтеры, электроакустические преобразователи, электрофильтры). Несомненно, что электреты найдут применение и в разработках новейших нанотехнологий.

Применительно к полимерным короноэлектретам, пленочным и волокнистым, Ю. А. Гороховатским, А. А. Рычковым и их сотрудниками разработаны методы термостимулированной релаксации потенциала (ТСРП) и изотермической релаксации потенциала (ИТРП) [1–6]. В этих методах первичными являются зависимости потенциала от температуры $U = U(T)$ при постоянной скорости нагрева (ТСРП) или потенциала от времени $U = U(t)$ при постоянной температуре (ИТРП). При математической обработке экспериментальных данных практическое значение получили методы регуляризации одномерной функции распределения энергий активации $g(E)$ при постоянном частотном факторе ω_0 [1], величина которого подбирается эмпирически.

Экспериментально установлено, что численные величины частотного фактора ω_0 , удовлетворяющие восстановлению распределения $g(E)$, оказываются в пределах $(10^8 \dots 10^{13}) \text{ c}^{-1}$ [1–11]. При этом корректной физической интерпретации этого диапазона частот ω_0 до сих пор не приводилось. В научной литературе при интерпретации численных значений частотного фактора ω_0 приводятся фразы типа «процессы молекулярной подвижности», «сегментальное движение», «кристаллическая релаксация» и т.п., которые, однако, не вносят ясности в обсуждаемую проблему. По этой причине многие исследователи вместо термина «частотный фактор», или «частота попыток», используют термин «предэкспоненциальный множитель», имея в виду известную формулу Аррениуса:

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

где ω_0 — частотный фактор; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; E — энергия освобождения носителя заряда из ловушки; ω — можно найти из соотношения $\tau = \omega^{-1}$, где τ — время релаксации, определяемое экспериментально.

Дело в том, что упомянутые движения связаны с колебаниями молекулярных групп и фрагментов в полимерных цепях, частоты которых попадают в

диапазон средней ИК-области спектра $\omega \sim (10^{13} \dots 10^{14}) \text{ с}^{-1}$ ($\tilde{\nu} \sim 400 \dots 4200 \text{ см}^{-1}$) и существенно превышают экспериментальные значения частотного фактора ω_0 .

С целью прояснения физической интерпретации численных значений частотного фактора ω_0 нами проделан анализ имеющихся экспериментальных данных по давыдовскому дублетному расщеплению колебательных полос в монокристаллах парафинов [12] и в полукристаллических пленках полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [12–16], а также — вибронных (электронно-колебательных) полос в органических монокристаллах углеводородов — в монокристаллах бензола, нафталина, антрацена и гексаметилбензола [10, 17–19].

Особенностью давыдовских дублетов является то, что компоненты дублета поляризованы взаимно перпендикулярно, величина расщепления — около 10 см^{-1} . Кроме того, согласно Давыдову, количество компонент полосы равно числу молекул в ячейке кристалла, и для дублетного расщепления требуются две молекулы в ячейке. Опубликованные данные подтверждают первую особенность (поляризацию компонент дублета), однако противоречат второму условию (две молекулы в ячейке). Так, давыдовское расщепление имеет место в монокристаллах гексаметилбензола [19] (одна молекула в ячейке; плоскости молекул в соседних ячейках параллельны друг другу), в моноклинных кристаллах парафина [12] (в пределах ячейки — два звена соседних цепей, плоскости которых параллельны друг другу). Очевидно, однако, что первое условие (поляризация) может реализоваться только при взаимно перпендикулярной упаковке двух молекул в ячейке, что имеет место в орторомбической ячейке, но невозможно в моноклинной и триклинной ячейках полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [20]. Учитывая сомнительность давыдовской природы расщепления полос в полиэтилене низкой плотности, в работе [15] принята альтернативная трактовка дублета маятниковых колебаний $\nu(\text{CH}_2)$: 720 см^{-1} — простое колебание и 730 см^{-1} — составное, включающее $\nu(\text{CH}_2)$ и торсионное колебание $t(\text{CH}_2)$, сдвинутое по фазе на π . Известно, что полиэтилен используют как оптически прозрачный материал в дальнем инфракрасном и в субмиллиметровом диапазоне, где и должна быть полоса поглощения $t(\text{CH}_2)$ [21]. Однако в этих областях в полиэтилене низкой плотности имеются только акустические фононы [14].

Мы обратили внимание на то, что в случае углеводородных кристаллов давыдовское расщепление обязано быть по другой причине — по причине расщепления основного состояния атома углерода, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием. Кроме того, можно заметить, что частоты электронных возбуждений низко лежащих уровней позволяют естественным образом объяснить наблюдаемый диапазон частотных факторов.

В таблице приведены экспериментальные данные расщепления основного электронного состояния атома углерода, связанного со спин-орбитальным взаимодействием [22–24].

Конфигурация	Терм	Состояния	Частота	Волновое число, см^{-1}	Вырождение
$1S^2 2S^2 2P^2$	3P	3P_0		0 (0 эВ)	1
		3P_1	$4,92 \cdot 10^{11}$	16,4 (0,0020 эВ)	3
		3P_2	$1,3 \cdot 10^{12}$	43,5 (0,0054 эВ)	5

Низко лежащие возбужденные состояния атома углерода являются метастабильными в связи с запретом по четности.

В данном случае рассматривается углерод, входящий в углеводородную цепь полимера. В атоме углерода имеет место расщепление, с этим расщеплением (включая вырождения) атом входит в любую молекулу или в кристалл, и при этом происходит дополнительное расщепление (частичное или полное снятие вырождения и запретов на переходы между уровнями [24–26]). Это не противоречит принципу Паули, так как количество расщепленных уровней означает лишь статистический вес состояния и возможные варианты локализации (образования) связей в молекуле или кристалле. В структуре полимера атом углерода находится в тетраэдрическом окружении соседних атомов с сильными σ -связями между атомами и под влиянием более слабых межмолекулярных связей соседних цепей. Это приводит к полному или частичному снятию вырождения и запретов на электронные переходы (эффект Яна—Тейлера) [27, 28] и эффект спин-спинового взаимодействия [27]. Например, в группах CH_2 спин-спиновое взаимодействие приводит к расщеплению на $(0,7 \dots 2,0) \text{ см}^{-1}$. В результате возбужденные состояния дополнительно расщепляются на более мелкие подуровни. Существенным является то, что каждому из этих образовавшихся уровней соответствуют определенные ориентации и длины σ -связей. Таким образом, любой электронный переход в группе, образующей тетраэдр, приводит к изменению направления химических связей, т. е. сопровождается колебательным движением [17, 28]. Время колебательного перехода сопоставимо со временем электронного возбуждения, и происходит вибронное возбуждение — одновременное, по Давыдову, который впервые предложил теорию вибронных состояний молекулярных кристаллов. Эта теория была основана на предположении о неразрывной связи электронного и колебательного возбуждений: «Поскольку в разных электронных состояниях атомные ядра движутся в разных потенциальных полях, то переход в новое состояние обычно сопровождается последующим изменением равновесного положения ядер (и частот нормальных колебаний), что и приводит к одновременному возбуждению электронных и колебательных состояний ... В молекулах, из которых образуются кристаллы, внутримолекулярные возбуждения являются сложной комбинацией электронных возбуждений и внутримолекулярных колебаний. Такие внутримолекулярные состояния принято называть вибронными возбуждениями, или вибронами» [17].

Измерялись ИК-спектры пропускания дуосоно-ориентированных изотропных полимерных пленок полиэтилена низкой плотности толщиной $(7 \dots 60) \text{ мкм}$ на спектрофотометре ИКС-29 по двухлучевой схеме в диапазоне от 4200 до 400 см^{-1} при комнатной температуре. Часть измерений была выполнена на дополнительно вытянутой (с коэффициентом вытяжки 2) пленке, исходная толщина которой была 60 мкм , а ширина — 5 см . Пленки вытягивались при комнатной температуре в течение 5 мин при постоянной скорости вытяжки.

Рассмотрим проявление электронного возбуждения в дублете маятникового колебания группы CH_2 в полиэтилене низкой плотности. Орторомбическая кристаллическая ячейка полиэтилена представляет собой прямоугольный параллелепипед с ребрами a , b , c . В одноосно-ориентированной пленке полиэтилена низкой плотности ребра c и b лежат в плоскости плёнки, причем ребро c ориентировано

в направлении вытяжки, ребро b перпендикулярно этому направлению, а ребро a перпендикулярно плоскости пленки и направлению вытяжки [13].

На рис. 1–6 приведены полученные нами ИК-спектры пропускания пленки полиэтилена: исходной и после вытяжки в два раза.

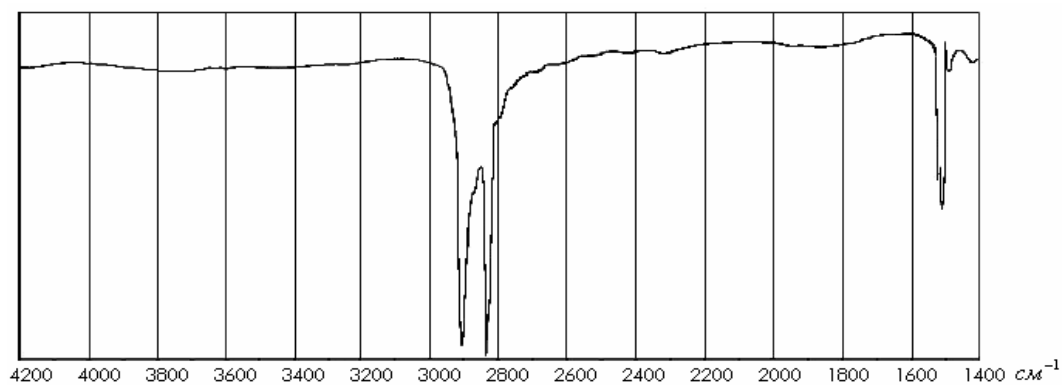


Рис. 1. ИК-спектр пропускания пленки ПЭНП толщиной 7 мкм (4200–1400 см^{-1})

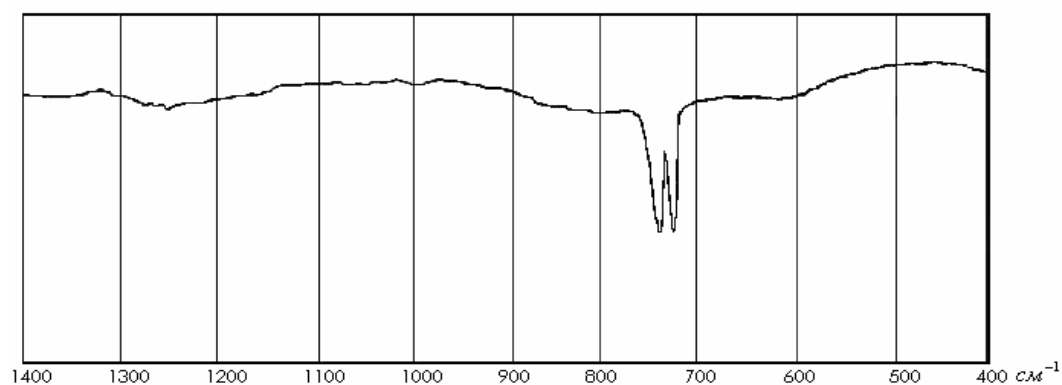


Рис. 2. ИК-спектр пропускания пленки ПЭНП толщиной 7 мкм (1400–400 см^{-1})

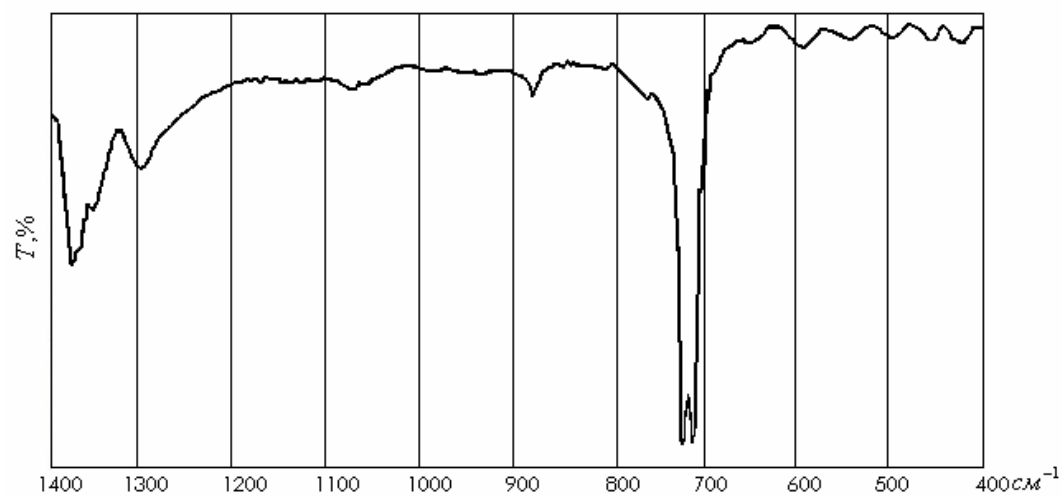


Рис. 3. ИК-спектр пропускания пленки ПЭНП толщиной 60 мкм, (1400–400 см^{-1})

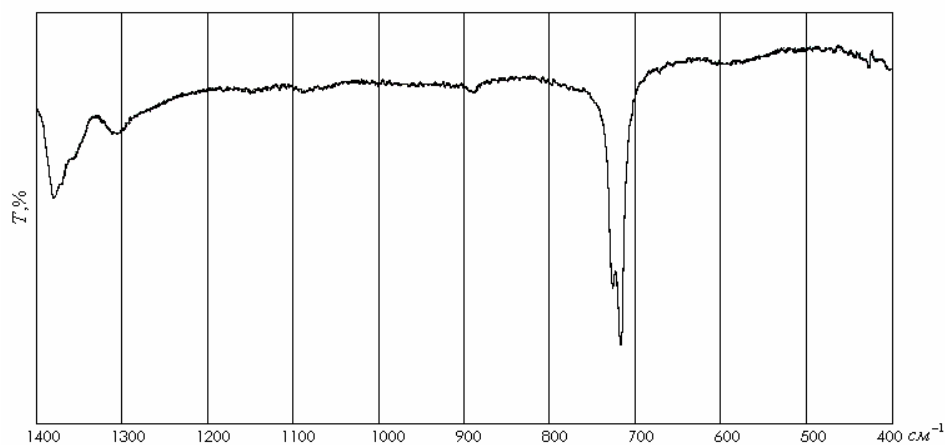


Рис. 4. ИК-спектр пропускания одноосно-ориентированной пленки ПЭНП (1400–400 см⁻¹)

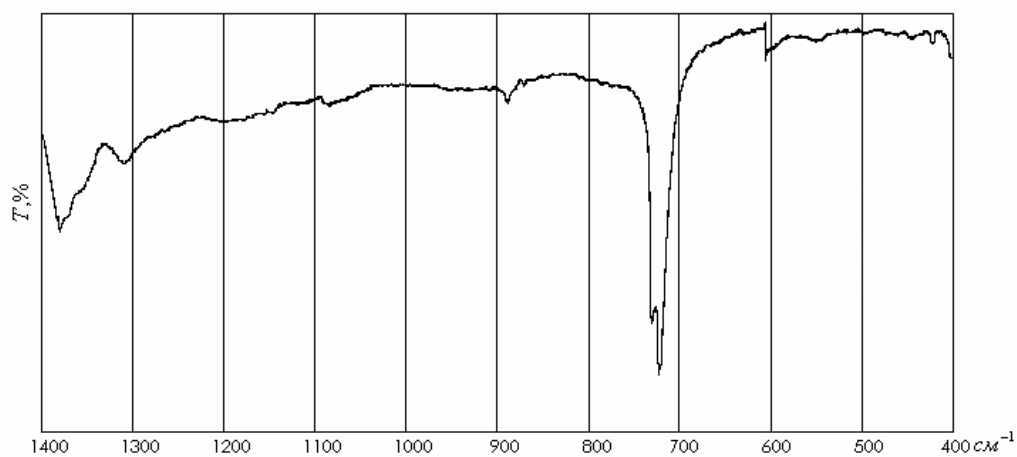


Рис. 5. ИК-спектр пропускания пленки ПЭНП, направление вытяжки пленки параллельно входной щели прибора ($\alpha = 60^\circ$), (1400–400 см⁻¹)

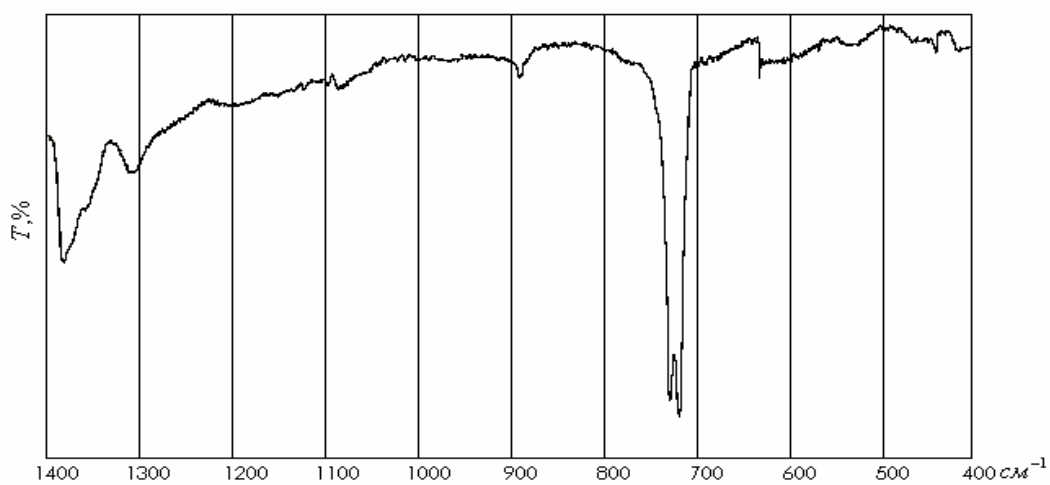


Рис. 6. ИК-спектр пропускания пленки ПЭНП, направление вытяжки пленки перпендикулярно входной щели прибора ($\alpha = 60^\circ$), (1400–400 см⁻¹)

Если придерживаться интерпретации, предложенной в работах [13–16] и др., то следовало бы сделать вывод о том, что при вытяжке имела место трансформация орторомбической структуры в моноклинную или псевдогексагональную (см. рис. 3 и 4). На рис. 5 и 6 приведены спектры той же пленки, ориентированной под углом 60° к фронту волны светового пучка.

Из сравнения спектров на рис. 3, 4 и 5, 6 видно, что:

1. Соотношение интенсивностей компонент дублета $\gamma(\text{CH}_2)$ 720 и 730 см^{-1} не связано с изменением кристаллической структуры и может существенно изменяться в одной и той же структуре в зависимости от условий эксперимента (т.е. при изменении ориентации плоскости пленки относительно фронта волны);

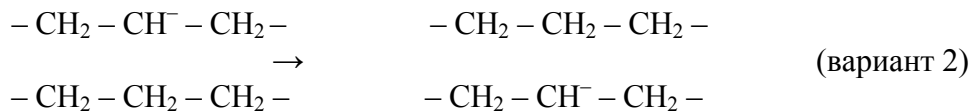
2. У одноосно вытянутой пленки (рис. 4) в ячейке орторомбической структуры ребро b располагается приблизительно в плоскости пленки, а ребро a — перпендикулярно;

3. Изменение интенсивности дублетов 720 и 730 см^{-1} при повороте пленки (рис. 5 и 6) согласуется со взаимно перпендикулярной поляризацией колебаний компонент дублета.

Величина расщепления компонент дублета составляет около 10 см^{-1} . Расщепление в полосе $\delta(\text{CH}_2)$ заметно лишь на достаточно тонких пленках (см. рис. 1).

Из-за недостаточного разрешения прибора в области малой прозрачности ($T \sim 0$) нам не удалось обнаружить расщепления очень сильных и узких полос валентных колебаний $\nu_s(\text{CH}_2)$ 2850 см^{-1} и $\nu_a(\text{CH}_2)$ 2918 см^{-1} даже на тонкой пленке ПЭНП толщиной 7 мкм. Таким образом, измеренные величины расщеплений колебательных полос находятся в пределах около (1...10) см^{-1} , что соответствует диапазону частотного фактора ($3 \cdot 10^{10} \dots 3 \cdot 10^{14}$) с^{-1} . С учетом расщепления возбужденных состояний атомов углерода возможно расширение диапазона частотных факторов.

Рассмотрим возможный процесс термического освобождения носителей заряда из ловушек глубиной E (эВ). Очевидно, что в качестве ловушки выступает заряженный дефект в цепи, например, группа $-\text{CH}_2 - \text{CH}^- - \text{CH}_2 -$ с захваченным электроном. Высвобождение электрона на другое звено этой же цепи, или соседней цепи происходит, если амплитуда колебаний в группе $-\text{CH}_2 - \text{CH}^- - \text{CH}_2 -$ достаточна для перехода протона с другого фрагмента в ловушку. Например, при перемещении заряда вдоль цепи $-\text{CH}_2 - \text{CH}^- - \text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}^- -$ (вариант 1) или на соседнюю цепь



Данный процесс переноса следует рассматривать как движение отрицательно заряженной вакансии (дефект по Шоттки) в полимере.

В случае переноса носителей заряда по варианту 1 или 2 частотный фактор совпадает либо с частотой низкочастотных колебаний электронной плотности в вибронных колебаниях группы CH_2 , либо с частотой биений, близких по частоте колебаний электронных плотностей взаимодействующих фрагментов соседних цепей. В этом случае частотный фактор совпадает с частотой биений. Следуя работе [29], движение протонной вакансии в полимере можно рассматривать как последовательность безызлучательных межизомерных переходов,

частота которых является частотой квантовых биений: «...при разнице в энергиях $(0,1 \dots 0,001) \text{ см}^{-1}$ частота биений находится в пределах $(10^{10} \dots 10^8) \text{ с}^{-1}$ ».

Таким образом, из рассмотренного примера видно, что расщепление электронного состояния атома углерода, связанного со спин-орбитальным взаимодействием вследствие квантовых биений близких частот взаимодействующих «обращенных» вибронов, обеспечивает перекрывание экспериментальных величин частотного фактора в процессах термической релаксации по всему обсуждаемому диапазону. Термин «обращенные» означает, что мы имеем обратное соотношение: энергия колебательного кванта (примерно 1000 см^{-1}) на два порядка превышает энергию электронного возбуждения (примерно 10 см^{-1}).

Полученные нами экспериментальные данные хорошо согласуются с литературными. Проведенный анализ наших и литературных данных привел к уточнению их интерпретации в части, касающейся природы дублетной структуры полос поглощения, связанных с деформационными колебаниями групп CH_2 . Установлено, что дублетная структура полос ножничных $\delta(\text{CH}_2)$ и маятниковых $\gamma(\text{CH}_2)$ колебаний связана с «обращенными» вибронными колебаниями этих групп.

Таким образом, учет спин-орбитального взаимодействия позволил, с одной стороны, уточнить природу давидовского расщепления, а с другой стороны — интерпретировать наблюдаемый диапазон частотных факторов в процессе релаксации потенциала в электретах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Гороховатский Ю. А., Бордовский Г. А.* Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М., 1991.
2. *Гороховатский Ю. А., Кувшинова О. В., Рычков А. А., Темнов Д. Э.* Электретный эффект волокнистых полимерных материалов // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2002. № 2(4). С. 33–46.
3. *Гороховатский Ю. А., Темнов Д. Э., Чистякова О. В., Тазенков Б. А., Анискина Л. Б., Викторovich А. С., Кожевникова Н. О.* Термоактивационная и инфракрасная спектроскопия пленок и волокон полипропилена // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2005. № 5(13). С. 91–104.
4. *Рычков А. А., Рычков Д. А., Трифонов С. А.* Стабильность электретного состояния в полимерах с модифицированной поверхности // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2004. № 4(8). С. 122–134.
5. *Рычков А. А., Рычков Д. А., Кузнецов А. Е., Геращенко Ю. С., Кожевникова Н. О., Кужельная О. В.* Новые электретные материалы на основе полимеров с модифицированной поверхностью и волоконитов // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2005. № 5(3). С. 204–219.
6. *Рычков А. А., Рычков Д. А.* Методика определения электрического спектра локализованных состояний на поверхности заряженных диэлектриков // Известия РГПУ: Естественные и точные науки: Научный журнал. СПб., 2006. № 6(15). С. 170–177.
7. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула / Пер. с англ. М., 1978.
8. *Бартенев Г. М., Сандитов А. С.* Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986.
9. *Семчиков Ю. Д.* Высокомолекулярные соединения. М., 2005.
10. *Поуп М., Свентберг Ч.* Электронные процессы в органических кристаллах: В 2 т. Т. 1 / Пер. с англ. М., 1985.
11. *Бюллер К.-У.* Тепло- и термостойкие полимеры / Пер. с нем. М., 1984.
12. *Krimm S., Liang C., Sutherland G.* Journ. Chem. Phys. 1956. 25. 549.

13. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Дж. Кенига / Пер. с англ. М., 1982.
14. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / Пер. с англ. М., 1980.
15. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Дехант / Пер. с нем. М., 1976.
16. *Плате Н. А., Шибнев В. П.* Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980.
17. *Давыдов А. С.* Теория твердого тела. М., 1976.
18. *Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф.* Оптические колебательные спектры кристаллов / Под ред. Г. Н. Жижиной. М., 1984.
19. Экситоны в молекулярных кристаллах / Под ред. М. С. Бородина. Киев, 1973.
20. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул: В 3 т. Т. 1. Кристаллическая структура. Морфология, дефекты / Пер. с англ. М., 1976.
21. *Финч А., Гейтс И., Редклиф К., Диксон Ф., Вентли Ф.* Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / Пер. с англ. М., 1973.
22. *Радунг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов: Справочник. М., 1986.
23. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. М., 2001.
24. *Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж.* Химическая связь / Пер. с англ. М., 1980.
25. *Харрисон У.* Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи: В 2 т. Т. 1 / Пер. с англ. / Под ред. Ж. И. Алферова. М., 1983.
26. *Соболев В. В., Немошкаленко В. В.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников. Киев, 1988.
27. *Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М.* Теория строения молекул. Ростов-н/Д., 1997.
28. *Степанов Н. Ф.* Квантовая механика и квантовая химия: Учебник для хим. фактов ун-тов. М., 2001.
29. *Грибов Л. А., Баранов В. И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М., 2006.