

Парамагнитные центры в безметаллических аморфных полифталоцианинах

© Ю.А. Кокшаров, А.И. Шерле*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
117234 Москва, Россия

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
117334 Москва, Россия

E-mail: koksharo@epr.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2003 г.)

Спектры электронного парамагнитного резонанса безметаллических полифталоцианинов исследованы в интервале температур 295–500 К. При комнатной температуре до нагрева резонансный сигнал представляет собой узкую (с шириной $\Delta H_{pp} \approx 1.7$ Ое) синглетную линию, близкую по форме к лоренцевой, с $g = 2.00$ и интенсивностью $I_{EPR} \approx 10^{17}$ spin/g. Интенсивность и ширина сигнала ЭПР увеличиваются с ростом температуры, причем, начиная с некоторой характерной температуры T_1 , обе характеристики (ΔH_{pp} и I_{EPR}) зависят от времени (в изотермических условиях). По результатам компьютерного анализа резонансный сигнал может быть представлен в виде суперпозиции двух линий с заметно различающимися параметрами, неодинаково реагирующими на изменение температуры и микроволновой мощности. Обсуждаются возможные причины существования в безметаллических полифталоцианинах двух типов центров электронного парамагнитного резонанса с различной степенью делокализации носителя магнитного момента.

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект № 1838).

1. Введение

Фталоцианины — полупроводниковые органические материалы, обладающие многими интересными и полезными для практических применений свойствами. Они широко используются как красители (в частности, в современных лазерных дисках), катализаторы, активные элементы газовых сенсоров, перспективны для молекулярной электроники. Замечательная термостойкость молекулы фталоцианина (ФЦ) позволяет получать методом напыления тонкие пленки высокой чистоты. Хотя фталоцианины в различных модификациях активно исследуются в течение последних 40–60 лет, многое в их свойствах остается непонятным. Так, безметаллические кристаллические, а также олиго- (ОФЦ) и полифталоцианины (ПФЦ) проявляют заметные парамагнитные свойства [1,2], в том числе достаточно сильный сигнал ЭПР. Считается, что сигнал ЭПР в безметаллических фталоцианинах каким-то образом связан с системой электронного сопряжения [3], однако, даже для наиболее изученного кристаллического ФЦ результаты ЭПР-экспериментов неоднозначны [4]. Данные о спектрах ЭПР в безметаллических ОФЦ и ПФЦ в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе изучалось влияние температуры и микроволновой мощности на спектры ЭПР в аморфных образцах безметаллического ПФЦ.

2. Получение образцов и их характеристика

Исследуемые соединения были получены реакцией полициклотетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты в расплаве мономера при 285°C в присут-

ствии 5 mol.% мочевины в течение 5 h с последующим делением реакционной массы на две фракции, растворимые в органических растворителях (ацетоне и диметилформамиде), и одну нерастворимую фракцию [5]. Образцы ПФЦ были получены из нерастворимой фракции в виде порошка (размер гранул ≈ 0.1 mm) темно-зеленого цвета. Часть порошка ПФЦ была подвергнута откачке в вакууме (10^{-3} Torr) при комнатной температуре в течение 4 h и после этого хранилась в запаянной ампуле.

Идентификация ПФЦ проводилась на основе инфракрасных спектров, снятых на образцах, таблетированных с KBr в соотношении 1.5:400, на приборе „Specord M-80“, и электронных спектров поглощения, которые снимали в концентрированной серной кислоте и кварцевых кюветах на спектрофотометре „Specord UV-VIS“. Количество свободных $-C\equiv N$ групп оценивалось по интегральной интенсивности полосы 2230 nm^{-1} в ИК спектрах ($A_{C\equiv N}$), рассчитанной по формуле $A_{C\equiv N} = 2.4D\Delta V_{1/2}/L$, где D — оптическая плотность, $\Delta V_{1/2}$ — полуширина полосы, L — толщина таблетки в сантиметрах. Для исследованных образцов ПФЦ количество свободных концевых групп $-C\equiv N$ составило 10%. Рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием излучения $Cu-K\alpha$ и Ni-фильтра, показали, что образцы ПФЦ аморфны.

Измерения спектров ЭПР выполнялись на компьютеризированном спектрометре X-диапазоне (рабочая частота ≈ 9.15 GHz) Varian E-4 с азотной термоприставкой E-257 в интервале температур 295–490 К, температура измерялась с помощью платинового сопровитвления с точностью ± 1 К. Ширина (ΔH_{pp}) и амплитуда резонансных линий (A) определялись по методу „reacto-peak“. При записи спектры ЭПР оцифровывали и

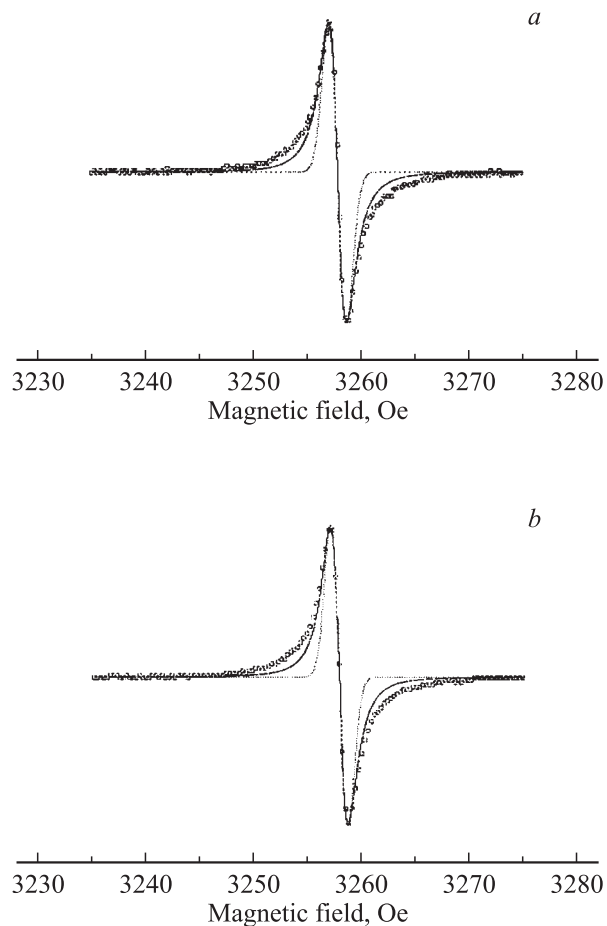


Рис. 1. Спектры ЭПР невакумированного (*a*) и вакуумированного (*b*) образцов при 295 К до прогрева. Микроволновая мощность 1 мВт. Сплошная линия — лоренциан, штриховая — гауссиан.

сохраняли в памяти ЭВМ для дальнейшей обработки. Программы для обработки спектров были написаны одним из авторов (Ю.А.К.).

3. Температурные зависимости спектров ЭПР

При комнатной температуре сигнал ЭПР в исследованных образцах безметаллического ПФЦ представляет собой узкую (с шириной $\Delta H_{pp} \approx 1.7$ Ое) синглетную линию с $g = 2.00$, близкую по форме к лоренцевой (рис. 1). Типичный эксперимент по измерению температурной зависимости спектров ЭПР проводился следующим образом. В центр кварцевого продольного криостата, расположенного в резонаторе спектрометра, помещалась ампула с образцом и температурным датчиком. Производился медленный (примерно градус в минуту) нагрев, после стабилизации температуры записывали спектры с интервалом 5–10 минут. Если заметного увеличения сигнала не происходило, образец нагревали до более высокой температуры. В случае если

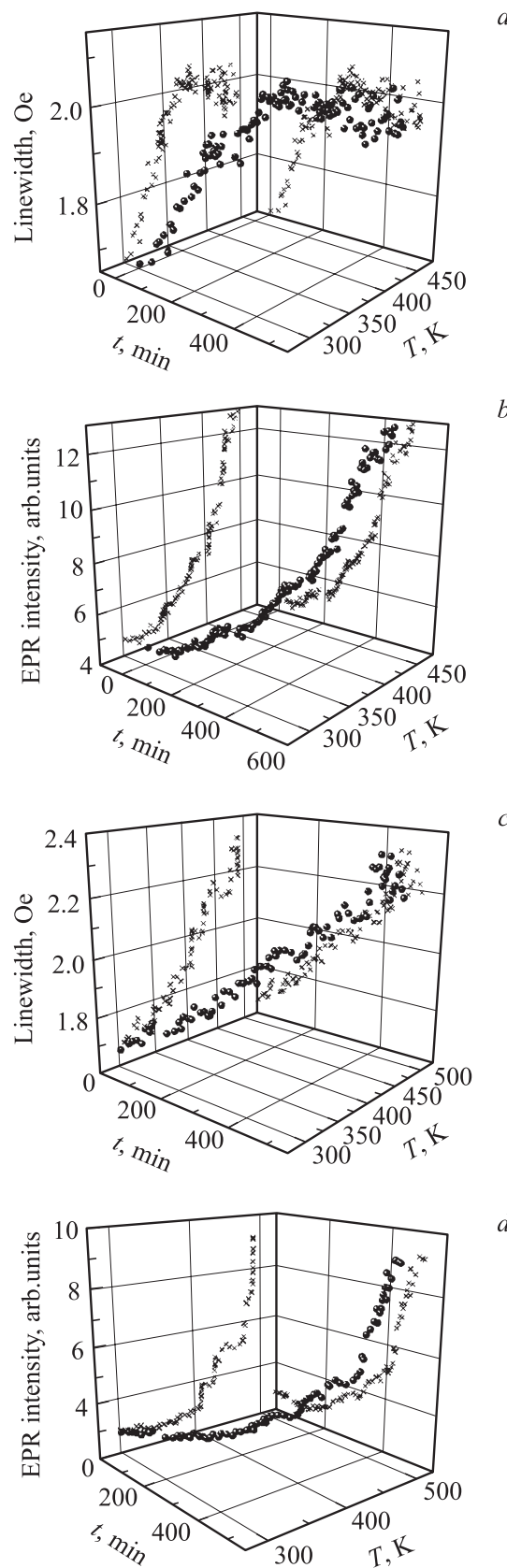


Рис. 2. Температурно-временные зависимости ширины линии (*a, c*) и интенсивности (*b, d*) сигнала ЭПР. Невакумированный образец (*a, b*), вакуумированный образец (*c, d*). Крестики — проекции на координатные плоскости.

сигнал ЭПР начинал зависеть от времени, температуру стабилизировали и проводили измерения спектров ЭПР через 5–10 минут. После того как скорость изменения параметров спектра ЭПР заметно уменьшалась, вновь начинали нагрев и повторяли описанную выше процедуру.

На рис. 2 показаны температурные зависимости ширины и интенсивности сигнала ЭПР для образца ПФЦ на воздухе и после откачки. Интенсивность I_{EPR} сигнала ЭПР вычислялась как произведение $A(\Delta H_{\text{pp}})^2$. При комнатной температуре до нагрева величина I_{EPR} соответствует примерно 10^{17} spin/g. При увеличении температуры выше комнатной интенсивность сигнала ЭПР для обоих типов образцов не убывает, т.е. очевидно невыполнение для них закона Кюри. Из рис. 2, *a* видно, что для невакуумированного образца при $T_{1v} \approx 350$ К ширина и интенсивность линии ЭПР начинают зависеть от времени, увеличиваясь при изотермических условиях. Для вакуумированного образца подобный эффект выявляется начиная с температуры $T_{1v} \approx 410$ К (рис. 2). Даже при самых высоких температурах (≈ 490 К) ширина сигнала ЭПР не превышает 2.4 Ое (рис. 2). Относительный прост интенсивности сигнала ЭПР при увеличении температуры от 295 до 490 К сильнее выражен для невакуумированного образца (400%) по сравнению с вакуумированным образцом (300%). При охлаждении образцов до комнатной температуры ширина сигнала ЭПР возвращается к исходному значению (≈ 1.7 Ое), в то время как интенсивность сигнала после процедуры нагревания заметно больше ее значения до прогрева в 2–6 раз. Увеличение интенсивности после прогрева наиболее заметно для вакуумированного образца при больших значениях микроволновой мощности (см. следующий раздел).

4. Зависимости параметров спектров ЭПР от микроволновой мощности

Зависимости от микроволновой мощности P характеристик спектра ЭПР в исследованных образцах ПФЦ показаны на рис. 3. Спектры снимались при комнатной температуре до и после процедуры нагрева образцов, обсуждавшейся выше (рис. 2). Интенсивность сигнала ЭПР вычислялась методом двойного интегрирования экспериментального спектра. В целом вид зависимостей $\Delta H_{\text{pp}}(P)$, $A(P)$ и $I_{\text{EPR}}(P)$ примерно одинаков для вакуумированного и невакуумированного образцов и не меняется существенно после прогрева до 490 К. Наиболее заметное последствие нагревания состоит в уменьшении эффекта насыщения интенсивности сигнала ЭПР при увеличении микроволновой мощности (вставки на рис. 3). Об этом же свидетельствует появление четкого максимума на кривых $A(P)$ для образцов после прогрева. Ширина линий ЭПР для всех образцов возрастает при увеличении мощности от 0.5 до 200 мW примерно на 35%, что свидетельствует об однородном уширении линий.

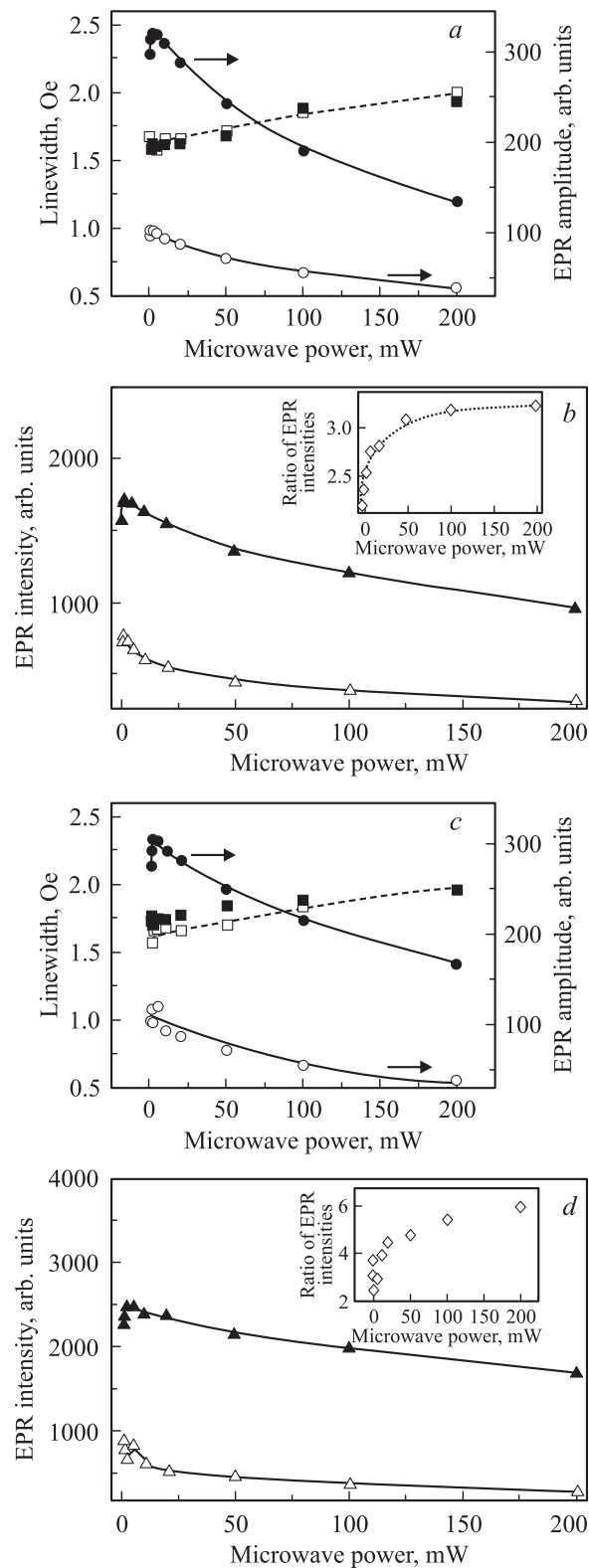


Рис. 3. Зависимости от микроволновой мощности ширины (квадраты), амплитуды (кружки) и интенсивности (треугольники) сигнала ЭПР. До нагревания — черные символы, после охлаждения от максимальной температуры до комнатной — светлые. Невакуумированный образец (*a, b*), вакуумированный образец (*c, d*). Вставки — зависимости от мощности отношения интенсивности сигнала после прогрева к интенсивности до прогрева.

5. Компьютерный анализ спектров ЭПР

Форма линий ЭПР в исследованных образцах ПФЦ ближе к лоренцевой, чем к гауссовой, однако одним лоренцианом описать ее не удастся (рис. 1). Поскольку для полупроводниковых полимеров с развитой системой π -сопряжения отмечались случаи существования двух типов ЭПР-активных центров [6,7], мы провели разложение полученных спектров на два лоренциана и проследили для каждого из них зависимость параметров ЭПР от температуры и микроволновой мощности. Процедура разложения спектра проводилась следующим образом. Из экспериментальных значений ΔH_{pp} и A определялось нулевое приближение для параметров Γ , H_R и Y_{max} лоренцевой линии [8]

$$Y = Y_{max} \Gamma^2 / [\Gamma^2 + (H - H_R)^2].$$

Линии с параметрами, полученными таким способом, приведены на рис. 1.

Итоговый теоретический спектр получался методом минимизации квадратов отклонений теоретической и экспериментальной линий с использованием разновидности метода „градиентного спуска“. При расчете варьировались параметры Γ , H_R и Y_{max} обоих лоренцианов (всего шесть параметров). Корректность минимизирующей процедуры контролировалась заданием различных начальных условий для второго лоренциана (для первого выбирались значения нулевого приближения). Если при различных начальных условиях итог минимизации был один и тот же (с точностью до 1%), сходимость признавалась удовлетворительной.

Результаты компьютерных расчетов показали, что спектры ЭПР безметаллических ПФЦ можно представить в виде суммы двух линий лоренцевой формы, одна из которых относительно узкая, а другая — широкая. При комнатной температуре параметры этих линий, характеризующие их ширину равны соответственно $\Delta H_{pp1} = 2\Gamma_1/\sqrt{3} \approx 1.6$ Oe и $\Delta H_{pp2} = 2\Gamma_2/\sqrt{3} \approx 4.9$ Oe. Интенсивность широкой линии (при малых микроволновых мощностях) больше интенсивности узкой, но для амплитуд верно обратное соотношение, поэтому результат сложения этих двух лоренцианов характеризуется шириной линии, близкой к ΔH_{pp1} . Отметим, что для экспериментального спектра $\Delta H_{pp} \approx 1.7$ Oe (рис. 2). Зависимости от микроволновой мощности амплитуды, ширины линии (параметра Γ) и интенсивности для обоих лоренцианов показаны на рис. 4. Для невакуумированного образца при комнатной температуре широкий лоренциан насыщается быстрее, чем узкий, и при $P = 200$ mW их интенсивности становятся одинаковыми (вставка на рис. 4, b). После прогрева до 490 K относительный вклад (по интенсивности) широкого сигнала в суммарный спектр заметно уменьшился (рис. 4). Если до нагрева интенсивность широкого сигнала больше интенсивности узкого в 5 раз (при $P = 0.5$ mW), то после прогревания соответствующее отношение равно всего 1.8.

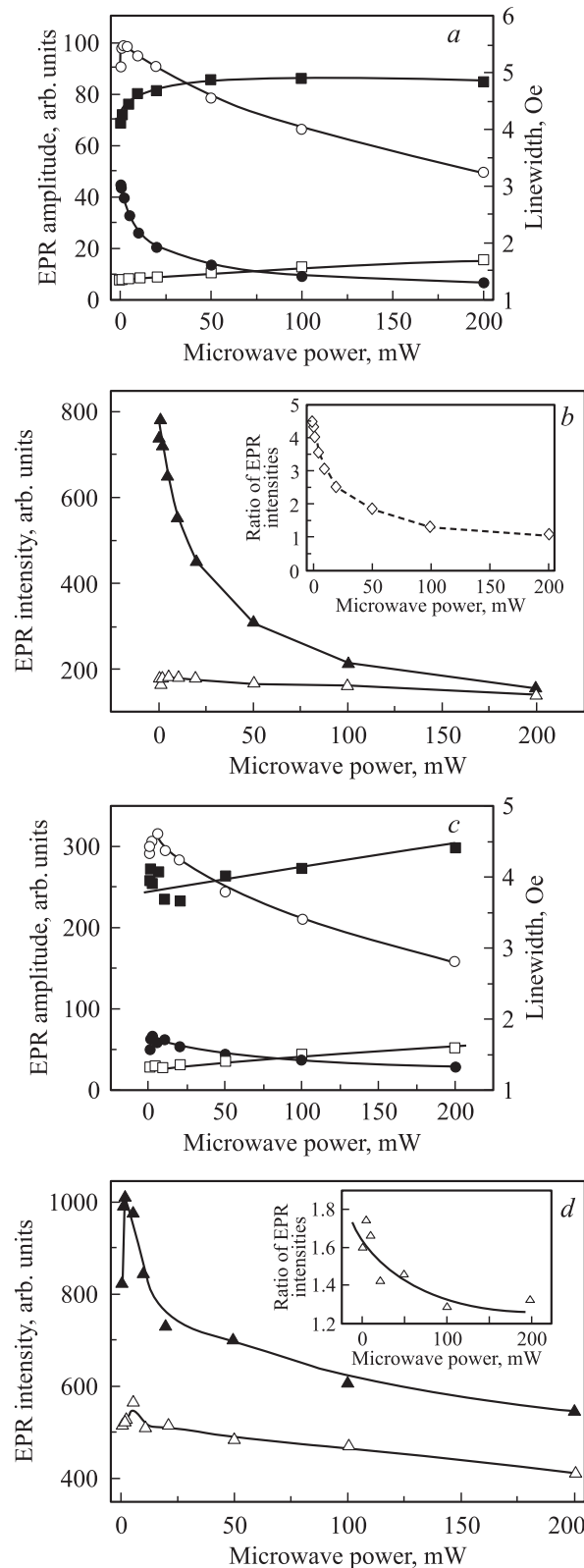


Рис. 4. Зависимости от микроволновой мощности амплитуды (кружки), параметра Γ (квадраты) и интенсивности (треугольники) двух лоренцианов для невакуумированного образца при комнатной температуре. Узкий лоренциан — светлые символы, широкий — темные. До нагревания — a, b; после нагревания — c, d. Вставки — отношение интенсивностей широкого и узкого лоренцианов.

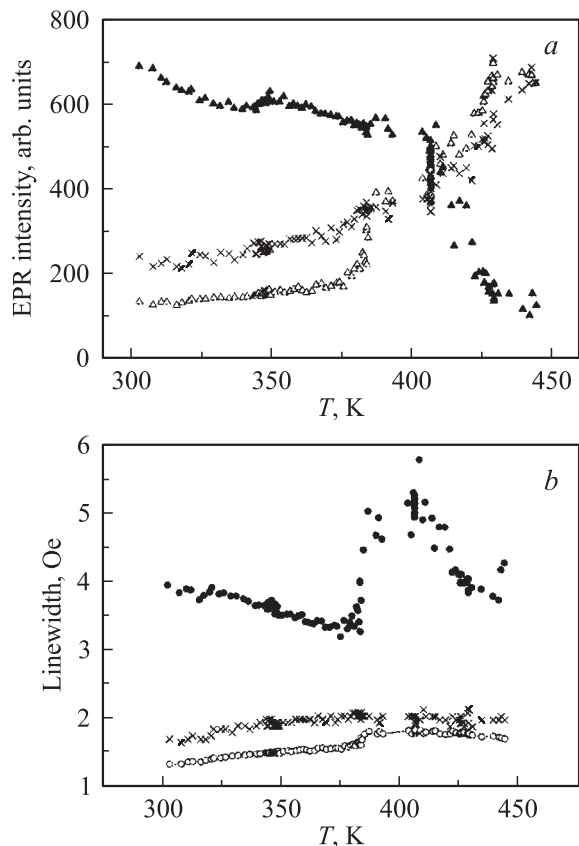


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности (а) и параметра Γ (b) двух лоренцианов для невакуумированного образца. Узкий лоренциан — светлые символы, широкий — темные. Крестики — экспериментальные значения I_{EPR} (а) и ΔH_{pp} (b).

Анализ температурных зависимостей параметров двух лоренцианов для невакуумированного образца подтверждает факт относительного уменьшения интенсивности широкой составляющей при нагреве. Из рис. 5 видно, что начиная примерно с 380 К интенсивность узкой составляющей резко (в несколько раз) возрастает, а интенсивность широкой составляющей заметно падает. При температурах выше 450 К интенсивность широкой составляющей становится на порядок меньше интенсивности узкой (рис. 5). Такое значительное уменьшение интенсивности широкой составляющей не является, однако, необратимым. При охлаждении от 490 К до комнатной температуры интенсивность широкой составляющей по-прежнему больше (по абсолютной величине) интенсивности узкой линии, хотя и в меньшее число раз, чем до нагрева (рис. 4). Для ширины обеих составляющих также характерен рост при $T > 480$ К, особенно выраженный для широкой компоненты (рис. 5).

Для вакуумированного образца ПФЦ зависимости параметров двух лоренцианов от микроволновой мощности (до и после нагрева) показаны на рис. 6. До нагрева зависимости $\Gamma(P)$, $Y_{\text{max}}(P)$ и $I_{\text{EPR}}(P)$ для вакуумированного и невакуумированного образцов очень похожи (рис. 4 и 6), в том числе количественно.

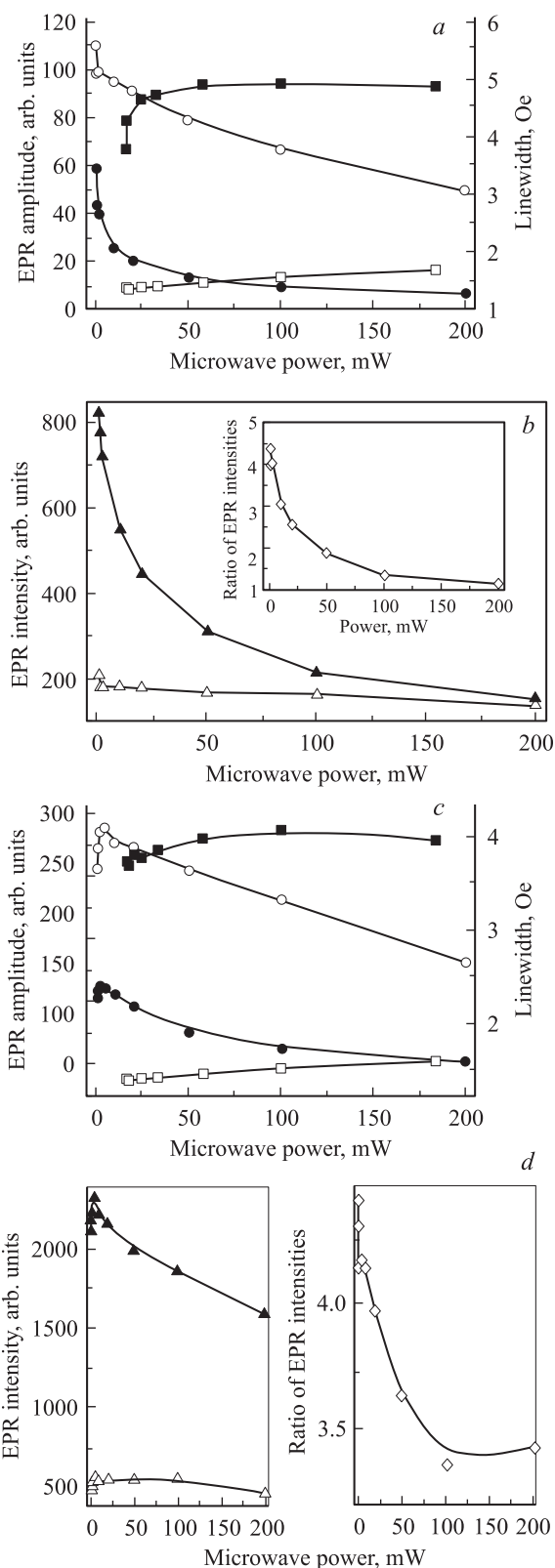


Рис. 6. Зависимости от микроволновой мощности амплитуды (кружки), параметра Γ (квадраты) и интенсивности (треугольники) двух лоренцианов для вакуумированного образца при комнатной температуре. Узкий лоренциан — светлые символы, широкий — темные. Ромбики — отношение интенсивностей широкого и узкого лоренцианов. До нагревания — а, b; после нагревания — c, d.

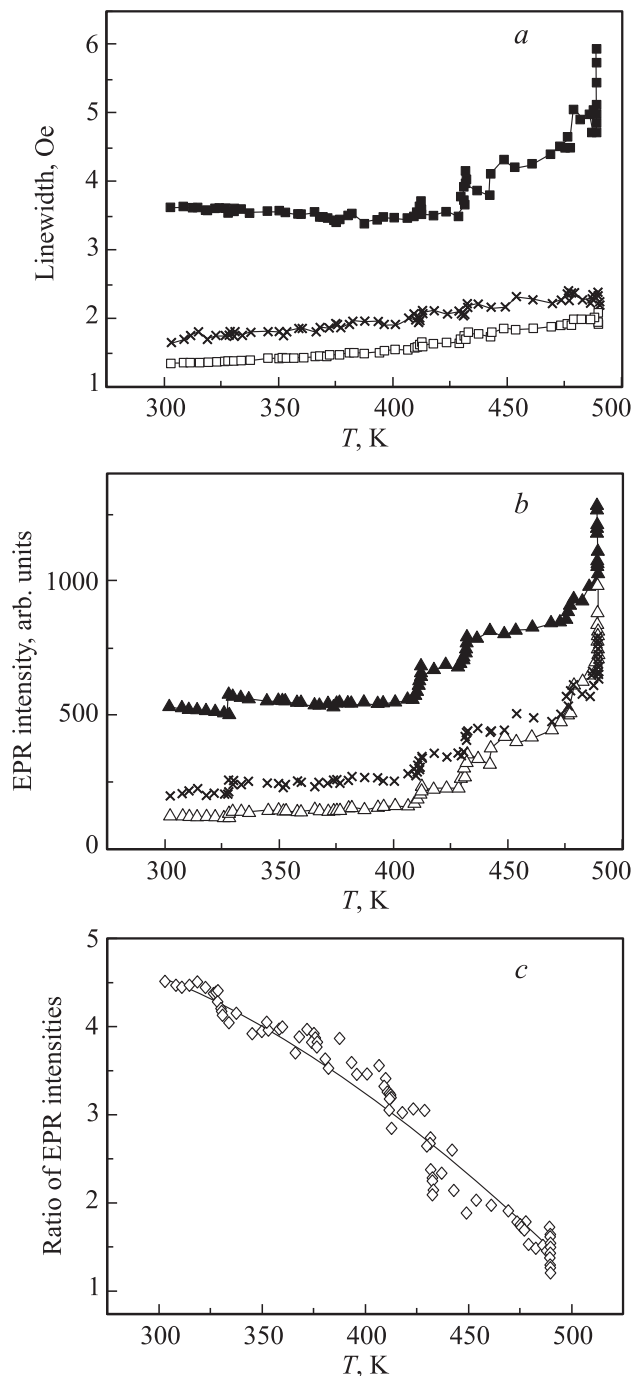


Рис. 7. Температурные зависимости параметра Γ (a), интенсивности двух лоренцианов (b) и отношения интенсивности широкого лоренциана к интенсивности узкого (c). Вакуумированный образец. Узкий лоренциан — светлые символы, широкий — темные. Крестики — экспериментальные значения ΔH_{pp} (a) и I_{EPR} (b).

Однако после нагрева интенсивность широкой линии для вакуумированного образца уменьшается в меньшей степени (относительно узкой компоненты), чем для невакуумированного (рис. 4 и 6). Для вакуумированного образца гораздо четче выражено уменьшение эффекта

насыщения интенсивности широкого сигнала (по сравнению с узким) после нагрева (рис. 6).

На рис. 7 показаны температурные зависимости параметров двух лоренцианов для вакуумированного образца. Видно, что параметр Γ для широкой компоненты начинает заметно (на десятки процентов) увеличиваться при $T > 430$ К (для невакуумированного образца это происходит при $T > 380$ К), а интенсивности обеих компонент существенно растут при $T > 410$ К (рис. 7, b), т.е. при температурах, когда начинает наблюдаться изменение сигнала ЭПР со временем (рис. 2). При самых высоких температурах (~ 490 К) интенсивности широкой и узкой компонент сравниваются (рис. 7). Отметим, что при таких высоких температурах для невакуумированного образца интенсивность широкой компоненты становится много меньше, чем интенсивность узкой (рис. 5).

6. Обсуждение результатов

Для соединений на основе ФЦ характерен полиморфизм, что создает большие сложности при их изучении. Так, кристаллический безметаллический ФЦ существует в α -, β - или χ -модификации, причем α -форма считается метастабильной и при внешних воздействиях (например, нагревании) может переходить в устойчивую β -форму [9]. Кроме α - и β -выделяют еще χ -форму, а внутри α -формы еще три разновидности [10,11]. По другим данным χ -форма представляет модификацию β -формы [12]. Учитывая тот факт, что для ОФЦ и ПФЦ характерно еще большее структурное разнообразие [13,14], существование двух типов ЭПР-активных центров в безметаллических ПФЦ не является неожиданным. С другой стороны, сама причина появления неспаренных электронных спинов в сопряженных полимерах до сих пор не получила исчерпывающего объяснения. В качестве возможных источников сигнала ЭПР в полимерах с сопряженными связями рассматривались [3]: 1) неорганические парамагнитные примеси; 2) органические радикалы, возникающие в процессе полимеризации; 3) молекулы полимера, находящиеся в триплетном состоянии; 4) стабилизированные двойные радикалы; 5) полярные состояния, обусловленные переносом заряда (в том числе, комплексы с переносом заряда); 6) квазисвободные носители тока. Подробный анализ этих гипотез показывает, что наиболее правдоподобными можно считать гипотезы о стабильных двойных радикалах и комплексах с переносом заряда [3,7].

В применении к ПФЦ (особенно аморфным) наиболее приемлемой представляется вторая гипотеза, поскольку в ПФЦ присутствуют многие факторы, благоприятствующие переносу заряда, среди которых можно отметить достаточно протяженную π -электронную систему сопряжения, обеспечивающую высокую поляризуемость и легкость ионизации молекул; полидисперсность (присутствие молекул с различным молекулярным весом), создающую различия между молекулами в средстве

к электрону и в потенциале ионизации; неупорядоченность структуры, обеспечивающую разнообразие в локальных взаимодействиях между молекулами.

Лоренцева форма сигналов ЭПР в ПФЦ свидетельствует о достаточно сильных обменных взаимодействиях между ЭПР-активными центрами, а также на однородный механизм уширения линий ЭПР. На это же указывают заметная зависимость ширины линии от микроволновой мощности и значительное уменьшение амплитуды линий уже при малых мощностях [8]. Однородность уширения предполагает относительно небольшой разброс параметров спектра ЭПР (резонансных полей и ширины линии) для различных центров. Возможно, именно это обстоятельство позволило достаточно хорошо описать экспериментальные спектры суммой всего лишь двух линий (а не большего их числа).

Существенное различие в ширине для двух лоренцевых линий, на которые удалось разложить экспериментальные спектры, может указывать на различную степень делокализации соответствующих источников сигнала ЭПР. Известно, что с ростом степени делокализации носителя магнитного момента ширина линии ЭПР, как правило, уменьшается [8]. Важно отметить, что для широкой составляющей спектра ЭПР сильнее выражен эффект насыщения при увеличении микроволновой мощности (рис. 4 и 6), что свидетельствует о более медленной спиновой релаксации соответствующих центров.

Можно предположить, что в изученных образцах ПФЦ существуют два типа ЭПР-активных центров. Для центров первого типа характерна высокая степень делокализации, малые времена релаксации и узкая линия ЭПР. Центры второго типа сильнее локализованы (возможно, не связаны с π -электронной системой сопряжения), и как следствие отрезаны от путей быстрой спиновой релаксации. Для центров второго типа характерна относительно широкая линия ЭПР. Интересно отметить, что для спектров ЭПР кристаллического фталоцианина (мы проводили измерения на коммерческих порошкообразных образцах) характерна ширина линии ЭПР 4–5 Ое и быстрое уменьшение интенсивности сигнала ЭПР с ростом микроволновой мощности, подобное тому, что наблюдается для широкого лоренциана (рис. 4 и 6). Возможно, источники сигнала ЭПР в кристаллическом ФЦ и широкой линии ЭПР в ПФЦ имеют сходную природу.

Из наших данных следует, что количество сильно локализованных („изолированных“) ЭПР-активных центров в безметаллических ПФЦ больше количества делокализованных. Плавный прогрев до температур 400–500 К приводит к сокращению числа „изолированных“ центров и росту числа делокализованных. Этот факт, возможно, обусловлен увеличением размера областей электронной системы сопряжения в образцах ПФЦ, подвергнутых такой термической обработке. Интересно, что предварительная откачка образцов снижает эффективность воздействия температурного фактора

на ЭПР характеристики ПФЦ. Можно предположить, что абсорбированные молекулы газов (O_2 , N_2 , H_2O) и неудаленные молекулы растворителей, присутствующие в относительно большем количестве в невакуумированных образцах, каким-то образом благоприятствуют расширению областей электронного сопряжения при нагреве (например обеспечивают большую лабильность структуры).

Поскольку области электронного сопряжения играют ключевую роль в формировании специфических свойств сопряженных полимеров (в том числе электронно-транспортных, оптических и магнитных), изучение взаимосвязи между параметрами спектров ЭПР и размерами областей сопряжения имеет важное фундаментальное и практическое значение. Необходимы дальнейшие исследования, в том числе посвященные изучению влияния условий синтеза (прежде всего, температуры и длительности) на свойства безметаллических ПФЦ.

Список литературы

- [1] Органические полупроводники / Под ред. В.А. Каргина. Наука, М. (1968). 547 с.
- [2] J.M. Assour, S.E. Harrison. *J. Phys. Chem.* **68**, 872 (1964).
- [3] Л.И. Богуславский, А.В. Ванников. Органические полупроводники и биополимеры. Наука, М. (1968). 180 с.
- [4] J.R. Harbour, R.O. Loutfy. *J. Phys. Chem. Solid.* **43**, 513 (1982).
- [5] В.Р. Эпштейн, А.И. Шерле. Высокомолекуляр. соединения А **32**, 1655 (1990).
- [6] K. Tanaka, H. Ago, Y. Matsuura, T. Kuga, T. Yamabe, S. Yata, Y. Hato, N. Ando. *Synthetic Metals* **89**, 133 (1997).
- [7] А.А. Дулов, А.А. Слинкин. Органические полупроводники. Наука, М. (1970). 127 с.
- [8] Дж. Вертц, Дж. Болтон. Теория и практические приложения метода ЭПР. Мир, М. (1975). 548 с.
- [9] Ж. Симон, Ж.Ж. Андре. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. Мир, М. (1988). 344 с.
- [10] G. Guillaud, J. Simon, J.P. Germain. *Coord. Chem. Rev.* **178–180**, 1433 (1998).
- [11] R.G. Gould. *Coord. Chem. Rev.* **156**, 237 (1996).
- [12] R. Kubiak, J. Janczak, K. Ejsmont. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 249 (1995).
- [13] D. Wohrle. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 68 (2001).
- [14] N.B. McKeown. *J. Mater. Chem.* **10**, 1979 (2000).