

10,16,02,12

Внутримолекулярная сверхпроводимость и комбинационное рассеяние света дегидратированного поливинилового спирта при комнатной температуре

© И.Ю. Просанов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: prosanov@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 23 декабря 2024 г.

Принята к публикации 25 декабря 2024 г.

При исследовании температурной зависимости комбинационного рассеяния света дегидратированного поливинилового спирта обнаружена особенность в диапазоне температур 340–380 К, которую можно связать с переходом в состояние с внутримолекулярной сверхпроводимостью.

Ключевые слова: одномерные системы, комбинационное рассеяние света, высокотемпературная сверхпроводимость, полиацетилен.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59787.308

Автор исследования [1] внутримолекулярных диамагнитных токов в полиацетилене полагает, что соответствующий сверхпроводящий переход в них может наблюдаться при относительно высоких температурах. Дегидратированный поливиниловый спирт (ДПВС) является разновидностью полиацетилена $(-(\text{CH}=\text{CH})_n-)$ [2]. У него наблюдались особенности электрических свойств в районе 320 К, которые могут быть обусловлены протеканием такого сверхпроводящего перехода. Известно, что поляризуемость некоторых непередельных соединений, которыми являются полиацетилены, не может быть рассчитана обычным способом как сумма поляризуемостей составляющих элементов (отдельных атомов или связей) [3]. Это может быть обусловлено смещением валентных электронов во внешнем электрическом поле на расстояния, превышающие размеры атомов, которым они изначально принадлежат. Таким образом, в поляризуемость вносит вклад внутримолекулярный электрический ток, который может быть и сверхпроводящим. Этот вклад аналогичен механизму поляризуемости Максвелла–Вагнера для диэлектрика, содержащего проводящие включения [4]. Только в данном случае роль диэлектрика играет окружающее пространство. Из-за отсутствия химических связей между соседними макромолекулами протекание сквозного „внутримолекулярного“ тока в системе невозможно. В этом состоит его отличие от обычного электронного тока фермионов, обуславливающего макроскопическую проводимость, для протекания которого достаточно физического контакта между проводящими частицами. Молекулярный ток является, скорее, плазмонным — аналогом движения плазмы в металлах и полупроводниках [5]. Поэтому, у него должны быть иные механизмы взаимодействия с колебаниями атомов, определяющие тепловые потери. К тому же, в одномерных системах типа полиацетилена невозможно рассеяние носителя заряда под углом к первоначальному

направлению движения, что приводит к эффектам типа баллистической проводимости [6].

Причиной комбинационного рассеяния света (КРС) веществом считается влияние атомных колебаний на его электронную поляризуемость [7]. В этом случае, изменение характеристик внутримолекулярного тока, такое как, например, сверхпроводящий переход, должно проявляться в КРС. Ожидаемое уменьшение интенсивности сигнала КРС при переходе из сверхпроводящего состояния должно быть пропорционально вкладу внутримолекулярного поляризационного тока в полный поляризационный ток. В данной работе исследовалось изменение спектра комбинационного рассеяния света того же самого образца ДПВС в том же самом температурном диапазоне, в котором ранее была выявлена особенность его электрических свойств [2], с целью установления указанной корреляции. Измерения спектров КРС проводились с помощью спектрометра Bruker RFS 100/S. Для возбуждения спектров КРС использовался лазер с $\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$.

На рис. 1 представлены спектры КРС ДПВС, полученные при различных температурах. Для удобства рассмотрения спектры сдвинуты по вертикали, что позволяет избежать наложения кривых друг на друга. В этих спектрах наблюдаются две характерные для углеродных материалов полосы в районе 1110 и 1490 cm^{-1} [8], а также протяженный бесструктурный фон. Этот фон может быть обусловлен люминесценцией, а также отражать функцию плотности колебательных состояний некристаллического вещества [9,10]. При нагревании образца интенсивность люминесценции, как правило, уменьшается [11]. На рис. 2 представлена зависимость интенсивности сигнала в максимумах наблюдаемых полос (фон не вычитался), а также фона на частоте 1330 cm^{-1} . Эта зависимость немонотонная. У нее обнаруживается

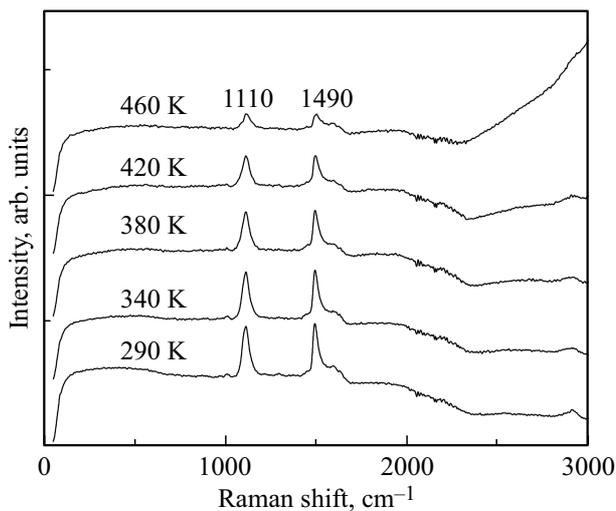


Рис. 1. Спектры КРС ДПВС при различных температурах.

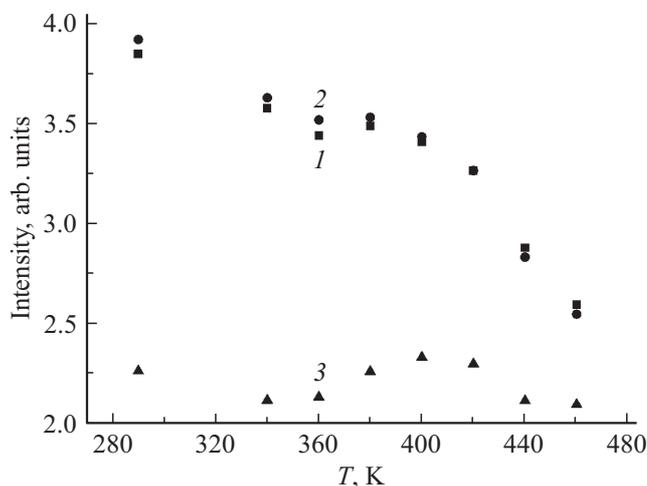


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности характерных полос на частотах 1110 (1) и 1490 cm^{-1} (2), а также фона на частоте 1330 cm^{-1} (3) в спектре КРС ДПВС.

„провал“ в диапазоне температур 340–380 К, более выраженный для фона, чем для полос (с добавкой фона). Таким образом, проявляется искомая корреляция между характеристиками КРС и электрическими свойствами вещества. Различие в характерных значениях температуры можно объяснить погрешностью измерений. Представленные данные показывают, что сверхпроводящий переход затрагивает небольшую (внутримолекулярную) долю (порядка нескольких процентов) поляризационного тока. Основная его часть (внутриатомная) остается сверхпроводящей. Она не может быть иной, так как в одноатомной системе невозможен переход энергии приложенного низкочастотного электрического поля в энергию теплового движения без изменения этой системы. С другой стороны, такие системы в принципе не могут быть электропроводящими в макроскопическом смысле, в отличие от молекулярных систем, к которым, по-видимому, можно создать „контакты“

для межмолекулярной передачи „внутримолекулярного“ электрического тока. Такие контакты должны быть основаны на химических связях, а не на физической близости, как у обычных проводников. Иными словами, электрическая цепь должна представлять собою единую макромолекулу.

На основе поливинилового спирта (ПВС) $(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-)_n$ могут быть получены различные одномерные структуры [12]. Спектры КРС подобных материалов с полимерными хлоридом меди (II), сульфидами меди (II) и кадмия аналогичны спектру ДПВС [12–15], что свидетельствует о сходстве их электрических свойств. Проведение электрических измерений на этих материалах осложняется наличием у ПВС ориентационной поляризуемости (у ПВС в структуре имеются полярные $-\text{OH}$ группы, а у ДПВС их нет) маскирующей электронную поляризуемость [2]. В связи с этим, возрастает значение метода спектроскопии КРС для выявления у них внутримолекулярной сверхпроводимости и ее исследования.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т. Kato. *J. Phys. Chem. C* **113**, 402 (2009).
- [2] И.Ю. Просанов, Н.Ф. Уваров. *ФТТ* **54**, 2, 393 (2012).
- [3] М.Э. Борисова, С.Н. Койков. *Физика диэлектриков*. Изд-во Ленинградского университета, Л. (1979). С. 133.
- [4] Б.М. Тареев. *Физика диэлектрических материалов*. Энергоиздат, М. (1982). С. 215.
- [5] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела*. Наука, М. (1978), С. 288–290.
- [6] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, W.A. de Heer. *Sci.* **280**, 5370, 1744 (1998).
- [7] А. Пинзак, Е. Буриштейн. В сб.: *Рассеяние света в твердых телах* / Под ред. М. Кардоны. Мир, М. (1979). С. 39.
- [8] Н.М. Heise, R. Kuckuk, A.K. Ojha, V. Srivastava, B.P. Asthana. *J. of Raman Spectroscopy*. **40**, 344 (2008).
- [9] М. Кардона. В сб.: *Рассеяние света в твердых телах* / Под ред. М. Кардоны. Мир, М. (1979). С. 14.
- [10] S. Mahajan, R.M. Cole, J.D. Speed, S.H. Pelfrey, A.E. Russell, P.N. Bartlett, S.M. Barnett, J.J. Baumberg. *J. Phys. Chem. C*. **114**, 7242 (2010).
- [11] *Люминесцентный анализ*. Под ред. М.А. Константиновой-Шлезингер. Издательство физ.-мат. литературы, М. (1961). С. 32.
- [12] I.Yu. Prosanov. In: *Polyvinyl Alcohol-Based Biocomposites and Bionanocomposites*. Ed. by P.M. Visakh, O.B. Nazarenko. Scrivener Publishing LLC (2023), pp. 205–252. DOI: 10.1002/9781119593218.ch8
- [13] И.Ю. Просанов, В.А. Володин. *ФТТ* **66**, 6, 1000 (2024).
- [14] I.Yu. Prosanov, A.I. Romanenko, G.E. Chebanova. *Phys. Solid State* **64**, 12, 2049 (2022). DOI:10.21883/PSS.2022.12.54399.431
- [15] I.Yu. Prosanov, A.A. Sidelnikov, S.A. Hanna. *Semiconductors* **56**, 3, 235 (2022). DOI:10.21883/SC.2022.03.53119.9775A

Редактор А.Н. Смирнов