На правах рукописи

КОМИССАРОВА Александра Сергеевна

ПРИРОДА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИАНИЛИНА. ЭПР И UV-VIS-СПЕКТРОСКОПИЯ

02 00 04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка – 2008

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Куликов Александр Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Карпачева Галина Петровна
Институт нефтехимического синтеза
им А В Топчиева РАН, Москва

доктор химических наук
Кокорин Александр Ильич
Институт химической физики
им Н Н Семенова РАН, Москва

Ведущая организация: Институт физической химии и
электрохимии РАН им А Н Фрумкина

Защита состоится «19» марта 2008 г в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 002 082 02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу 142432, г Черноголовка Московской области, Ногинского района, пр-т академика Н Н Семенова, д 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем химической физики РАН

Автореферат разослан «15» февраля 2008 г

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002 082 02,
доктор химических наук Т С Джабиев

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

Современное развитие науки и техники выдвигает задачи разработки и детального изучения новых материалов На протяжении всей истории развития физики и химии полимеров с системой сопряженных двойных связей в лабораториях всего мира ведутся исследования по созданию на их основе технологичных материалов с высокими функциональными параметрами Исходной точкой данного исследования являются не совсем понятные температурные зависимости магнитной восприимчивости, показывающие наличие составляющей, не зависящей от температуры Эту составляющую обычно связывают с восприимчивостью Паули, вызванной электронами проводимости ("металлическая" модель) Альтернативные модели показывают, что подобные квази-паулиевские зависимости могут возникать и в системах, когда с повышением температуры возбуждаются триплетные состояния антиферромагнитно связанных пар поляронов В этом случае, температурная зависимость магнитной восприимчивости будет определяться величиной синглет-триплетного расщепления, а также и распределением этой величины в полимерной системе Неоднозначность трактовки природы восприимчивости полианилина и объем публикуемых на данную тему статей свидетельствует об актуальности данной темы

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ института проблем химической физики РАН (тематическая карта) при финансовой поддержке в рамках Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП 2 2 1 1 7181 и гранта РФФИ 03-03-32251-а

Цель работы – Исследование природы парамагнитных свойств проводящих полимеров на примере растворов и порошков полианилина методами ЭПР-спектроскопии и спектроскопии в видимой и ближней УФ-области

Исследования были сосредоточены на решении следующих **задач**

-разработка методов определения расстояний между полимерными цепями по температурным зависимостям ширины линии ЭПР,

-влияние конформационных превращений полианилина на его свойства,

-происхождение двух составляющих магнитной восприимчивости полианилина, температурно-независимой и подчиняющейся закону Кюри

Научная новизна

Впервые предложена формула, одновременно учитывающая влияние обменного взаимодействия и молекулярной динамики на ширину линии ЭПР полианилина Формула позволяет из температурной зависимости ширины линии ЭПР определить расстояние между цепями и подвижность электронов вдоль цепи

Впервые обнаружены характерные признаки спинового кроссовера для растворов полианилина в м-крезоле, такие как резкие изменения магнитной восприимчивости и ширины линии ЭПР полианилина при ~200 и 250 К,

плавное уменьшение восприимчивости и поглощения при повышении температуры от 293 до 423 К, и температурный гистерезис

Развита модель коротких периодических участков для проводящих полимеров Апробировано допущение, что для части участков триплетное состояние является основным Впервые показано, что такое допущение позволяет единым образом описывать как температурно-независимую часть парамагнитной восприимчивости, так и части, подчиняющейся закону Кюри Квантово-химические расчеты дикатиона тетрамера анилина подтверждают реалистичность модели

Практическая значимость

Результаты диссертационной работы имеют фундаментальное значение и представляют интерес для исследователей, работающих в области проводящих полимеров и создания новых материалов на их основе

В диссертационной работе разработаны методы контроля конформации цепей полианилина, основанные на измерении температурных зависимостей ширины линии ЭПР и парамагнитной восприимчивости Эти методы позволяют определять расстояние между цепями полианилина и длину сопряженных фрагментов Показано, что конформация цепей полианилина зависит от условий синтеза и изменяется при нагреве Контроль конформации цепей полимера облегчает поиск путей улучшения потребительских свойств полианилина

Для объяснения магнитных и спектральных свойств проводящих полимеров предложена модель коротких периодических участков полимера с широким распределением их конформации и синглет-триплетного расщепления Эта гипотеза позволяет единым образом анализировать ранее казавшиеся несвязанными магнитные и спектральные свойства проводящих полимеров, и применять методы квантовой химии для объяснения и предсказания этих свойств.

Предложенные методы и модели могут быть применены и к другим полисопряженным проводящим полимерам

Апробация работы

По результатам работы опубликовано 4 статьи и 13 тезисов докладов Результаты проведенных исследований доложены в виде устных и стендовых докладов на конференциях

- Молодая наука в классическом университете» Иваново 2004, 2005,2006
- XVI, XVII , XVIII Симпозиум «Современная химическая физика»,Туапсе 2004, 2005,2006
- XXIII, XXIV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пансионат «Березки» МО 2005,2006
- Московский семинар "Проблемы магнитного резонанса"2006
- III Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», Иваново,2006
- «The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals», Trinity College Dublin, Ireland, 2006

- XXV Всероссийская школа-симпозиум молодых ученых по химической кинетике, пансионат «Юность» МО,2007
- VII Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes", Chernogolovka, 2007

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав оригинальных исследований и списка цитируемой литературы из 132 наименований Работа изложена на 98 листах, содержит 34 рисунка и 4 таблиц

Структура и основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследований, выполненных в работе, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость

Глава I. Обзор литературы. Первая часть литературного обзора посвящена структуре полианилина Показано многообразие форм полианилина с различными степенями окисления и допирования От степени окисления сильно зависят свойства полимера

Вторая часть главы I посвящена различным методам получения полианилина Дано описание не только химического и электро-химического синтеза, но и химической окислительной полимеризации анилина на поверхности различных субстратов

В третьей части главы I представлены литературные данные по способам допирования полианилина Показано влияние внесения различных электроно-донорных и электроно-акцепторных добавок на электро-магнитные свойства полианилина

Четвертая часть I главы посвящена электро-магнитным свойствам полианилина Приведены известные теории, качественно описывающие экспериментальные данные по парамагнитной восприимчивости

В пятой части главы I приведены литературные данные по температурным зависимостям ширины линии

Шестая часть главы I приведены литературные данные по оптическому поглощению полианилина

Седьмая часть главы I посвящена кванто-химическим расчетам олигомеров анилина Показано, что метод DFT/B3LYP количественно более точен в предсказаниях электронных свойств, чем другие методы

Глава II. Экспериментальная часть. Данная глава состоит из шести частей и содержит описание реактивов, двух методов химического синтеза полианилина, описание физико-химических методов исследования полученных образцов и квантово-химических расчетов олигомеров анилина

1 Реактивы В работе были использованы 2 образца полианилина, полученные окислительной полимеризацией анилина

1) ПАНи1 при –20 С К 10 мл 1 М раствора анилина в ацетонитриле по каплям, в течение 2 часов, приливали 10 мл 1 М раствора персульфата аммония в ацетонитриле с 1М раствором $HClO_4$ (pH=1)

2) ПАНи2 при 0 С следующим образом К 10 мл 1 М раствора анилина в воде по каплям, в течение 2,5 часов, приливали 10 мл 1 М раствора персульфата аммония в воде с 1М раствором $HClO_4$ (pH=1)

Полученный осадок соли эмеральдина отмывали щелочью для получения основания эмеральдина и сушили при комнатной температуре
В качестве растворителей использовали м-крезол, NMP, серную кислоту, муравьиную кислоту Допирующими агентами были камфорсульфоновая кислота (КСК)

2 Получение пленок полианилина и измерение их проводимости Пленки получали нанесением растворов полианилина на подложки с последующей сушкой при комнатной температуре В качестве подложки использовали стекла и лавсан Получали пленки двух типов Пленки первого типа получали из 4% раствора полианилина в м-крезоле без КСК на лавсановых подложках Эти пленки сравнительно тонкие, толщиной около 1 мкм Проводимость этих пленок $\sim 10^{-7}$ См/см была определена двухконтактным методом Толщину тонких пленок определяли фотометрически Пленки второго типа получали следующим образом Смесь 12 мг основной формы полианилина с 18 мг КСК тщательно перетирали в фарфоровой ступке, затем добавляли 0,6 мл м-крезола и тщательно перемешивали, затем полученную пасту наносили либо на стекло (для измерения проводимости), либо на лавсан (для оптических и ЭПР измерений) Пленки получались толщиной около 50 мкм Проводимость этих пленок 100 См/см была определена четырех-контактным методом Толщину этих пленок на стекле определяли микрометром

Проводимость пленок измеряли на частоте 1 кГц Контакты клеили пастой Silver Point

3 Спектры ЭПР Спектры ЭПР были сняты с помощью ЭПР спектрометра SE/X 2544, оснащенным магнетометром, частотомером и температурной приставкой

В ряде случаев линии ЭПР были симулированы как сумма двух лоренцевых линий с одинаковым g-фактором, разными ширинами линий и интенсивностями Узкая линия относится к свернутым, широкая – к распрямленным цепям ПАН Во многих случаях линия лоренцева

Кислород из образца удалялся следующим образом Раствор помещался в тонкостенную полиэтиленовую ампулу с диаметром ~1 мм, стенки которой проницаемы для газов, и обдували эту ампулу аргоном в течение 2-3 часов при комнатной температуре

Магнитную восприимчивость определяли из сравнения вторых интегралов спектров ЭПР исследуемого образца полианилина и стандартного образца с известным содержанием спинов В качестве стандартных образцов использовались раствор свободного стабильного нитроксильного радикала в этаноле или порошок $CuSO_4x5H_2O$ Молярная магнитная восприимчивость этих образцов при комнатной температуре принималась равной $1\,5x10^{-3}$ электромагнитных единиц (э м е) Молярная восприимчивость полианилина вычислялась на моль двух колец

4 Температурные зависимости магнитной восприимчивости порошков, растворов и пленок Как будет показано ниже, ширина и форма спектра ЭПР полианилина как в растворах, так и пленках может необратимо изменяться после нагрева, поэтому все температурные зависимости снимались следующим стандартным образом Сначала температуру уменьшали от 293 К до 133 К с шагом 10 и 20 К, затем возвращались к 293К с таким же или

большим шагом, затем повышали температуру до максимальной (не выше 423 К), затем снова возвращались к 293 К.

5. Оптические спектры полианилина. Оптические спектры в диапазоне 200-1100 нм были сняты на спектрометре Hewlett Packard 8543 и Specord M-40.

6. Квантово-химические расчеты олигомеров анилина. Квантово-химические расчеты проводились методом DFT/B3LYP с помощью программы GAUSSIAN 98.

Глава III. Влияние агрегации цепей полианилина на его проводимость и спектры ЭПР . *Данная глава состоит из 5 частей.*

1. Допирование полианилина м-крезолом. М-крезол сам, без КСК, способен медленно допировать ПАНи. Свежеприготовленный раствор основания ПАНи в м-крезоле имеет синий цвет, дает характерный для основной формы эмеральдина оптический спектр (рис. 1, кривая 1а) и очень слабый сигнал ЭПР с шириной около 0.2 мТл. В течение нескольких дней раствор постепенно зеленеет, интенсивность полосы при 690 нм уменьшается, растет полоса при 440 нм, увеличивается интенсивность сигнала ЭПР с шириной около 1 мТл. В течение месяца с момента растворения ПАНи полностью протонируется м-крезолом. Раствор стабилен, о чем свидетельствует постоянство интенсивности и ширины линии ЭПР в течение года.

Процесс допирования ускоряется при 150° С, при такой температуре достаточно 1 часа, чтобы дальнейшее прогревание не приводило к изменениям оптических и ЭПР спектров. При допировании на цепи ПАНи образуются положительные заряды, компенсируемые анионами м-крезола. При длительном стоянии клубки постепенно разматываются, причем оставшийся в клубке ПАНи дает *узкую компоненту спектра ЭПР (~0,2 mT) независимо от степени* размотанности клубка, а часть цепи ПАНи в вытянутой конформации дает широкую компоненту (~0.8 mT) независимо от длины этой части цепи.

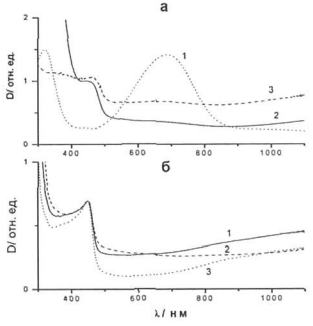


Рис.1. Спектры поглощения растворов полианилина в м-крезоле и пленок, полученных из этих растворов. Температура комнатная.

а) 1) 0.1% (масс.) раствор ПАНи1 в м-крезоле через час после растворения, 2) раствор после нагрева при 423 К в течение часа; 3) пленка из прогретого раствора.

б) 1) 2% паста ПАНи1 + КСК+м-крезол, 2) *пленка из геля, образовавшегося из пасты через два* дня, 3) гель, разбавленный м-крезолом в 30 раз.

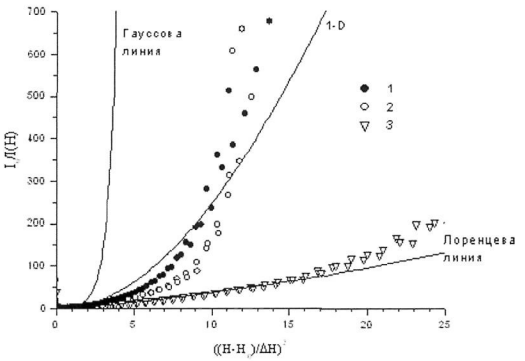
Оптический спектр раствора после прогрева похож на спектр раствора полианилина в м-крезоле в присутствии КСК (рис. 1, кривые 2а и 1б). Этот раствор после прогрева дает интенсивную линию ЭПР. Таким образом, м-крезол и без КСК допирует полианилин. Пленки, полученные из этого раствора, дают оптические и ЭПР спектры, близкие к спектрам раствора.

2. Образование геля в присутствии КСК. В данном разделе показано, что КСК способствует агрегации цепей полианилина. 2% паста ПАНи1+КСК+м-

крезол, полученная как описано в экспериментальной части, в течение нескольких часов при комнатной температуре превращается в гель. Это указывает на образование трехмерной сетки вследствие агрегации цепей. Оптические спектры геля и пленки из этого геля похожи на спектры прогретого раствора ПАНи1 в м-крезоле без КСК и пленки из этого раствора (рис.1). Спектры ЭПР растворов и пленок в присутствии КСК характеризуются меньшими ширинами линий ЭПР, чем спектры в отсутствии КСК. Ширина линии уменьшается вследствие обменных взаимодействий между агрегированными цепями (более подробно см. ниже).

После разбавления геля м-крезолом в 30 раз, ширина линии ЭПР увеличивается с 0.12 до 0.23 мТл, однако если добавить к разбавленному раствору 20% КСК, линия сужается до исходной ширины. Оптический спектр разбавленного геля практически не отличается от спектра исходного геля (сравни кривые 1 и 3 на рис. 1б). Влияние разбавления на ширину линии ЭПР можно объяснить диссоциацией комплекса ПАНи1-КСК при разбавлении с последующим увеличением расстояния между цепями.

3. Анализ формы линии ЭПР. Данный раздел посвящен анализу формы линии ЭПР спектров полианилина. Показано, что без КСК взаимодействие цепей слабое как в растворе, так и в пленке из этого раствора, а в присутствии КСК цепи агрегируют, и обменное взаимодействие электронов соседних цепей сужает линии ЭПР. Форма линии ЭПР анализировалась в координатах $A_0/A(H) - [(H- H_0)/\Delta H]^2$ (рис.2).



1 и 2 - 4% раствор ПАНи1 в м-крезоле после прогрева (423 К, 1 час) при 133 и 293 К, соответственно; 3-свежеприготовленная 2% паста ПАНи1 + КСК + м-крезол при 293 К. На рисунке представлены анаморфозы обоих крыльев каждого спектра. Сплошные линии-анаморфозы лоренцевой и гауссовой линий, а также линии для одномерного случая (1-D)

Рис. 2. Анаморфозы линий ЭПР растворов полианилина. A(H) – первая производная спектра ЭПР, A_0-амплитуда линии между экстремумами первой производной, H-магнитное поле, ΔH-ширина линии между экстремумами.

Отклонения крыльев линии ЭПР ПАН от лоренцевой линии обычно объясняют следующим образом [1,2]. Принимается, что основной механизм уширения линии ЭПР в проводящих полимерах - магнитное диполь-дипольное взаимодействие между электронами одной цепи, которые усредняется одномерными движениями электронов вдоль цепи. В этом случае теория предсказывает, что линия ЭПР для изолированных цепей должна описываться

Фурье-образом функции $\exp(-at^{3/2})$. Анаморфоза первой производной этой 1-D линии приведена на рис. 2. При увеличении обменного взаимодействия между цепями ПАН, линия должна приближаться к лоренцевой [2].

1-D линия плохо описывает крылья линии (рис. 2), поэтому маловероятно, что диполь-дипольные взаимодействия электронов одной цепи дают основной вклад в ширину линии.

4. Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости. В данном разделе приведены данные по температурным зависимостям парамагнитной восприимчивости растворов ПАНи в м-крезоле и пленок, полученных из этих растворов (рис.3-5).

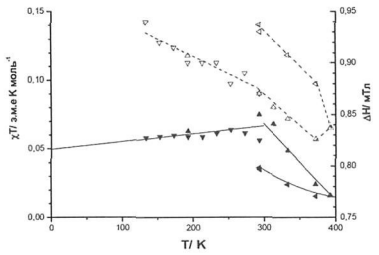


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линии ЭПР и величины χT для 4% раствора ПАНи1 в м-крезоле после прогрева (423 К,1ч). Незаполненные значки-ширина линии, заполненные-величина χT. Треугольники, ориентированные вниз, обозначают данные, полученные при уменьшении температуры от 293, ориентированные вверх – при последующем увеличении температуры до максимальной, ориентированные влево - при уменьшении температуры от максимальной.

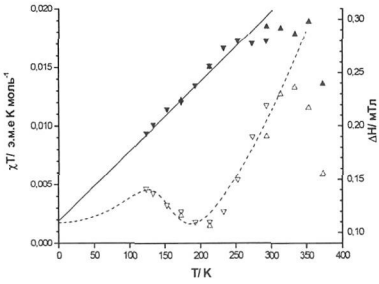


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии ЭПР и величины χT для свежеприготовленной 2% пасты ПАНи + КСК + м-крезол. Обозначения значков такие же, как на рис.3. Пунктирная линия – температурная зависимость ширины линии, вычисленная по формуле (2) с параметрами, приведенными в таблице 1.

На рис. 3 и рис.4 представлены температурные зависимости ширины линии и парамагнитной восприимчивости растворов и пленок, полученных как в присутствии, так и отсутствии КСК. При температурах ниже комнатной в большинстве случаев величина χT линейно зависит от температуры. Общепринято, что это указывает на то, что восприимчивость можно представить как сумму восприимчивость Паули χ_P и восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри χ~1/T:

$$\chi T = \chi_P T + C \qquad (1)$$

где С-константа Кюри, не зависящая от температуры и пропорциональная числу локализованных спинов. В рамках широко распространенной «металлической модели» считают, что восприимчивость Паули дают металлические области, а восприимчивость Кюри – дефекты в аморфных областях. Отклонения зависимости χT от T от линейной при температурах выше комнатной можно

объяснить изменениями конформации цепей полианилина.

В некоторых случаях зависимость χT от T нелинейна и при низких температурах. Пример такой зависимости приведен на рис. 5. «Металлическая» модель неспособна объяснить такие зависимости. Для объяснения как линейных, так и нелинейных зависимостей мы предлагаем модель коротких периодических участков, которые могут находиться в триплетном или синглетном состоянии.

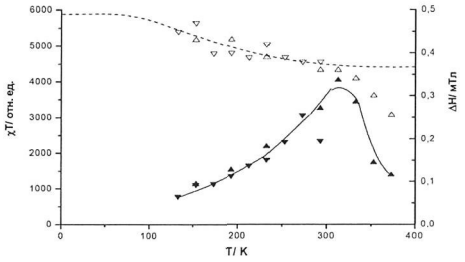


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линии ЭПР и χT для вакуумированной пленки из свежеприготовленной 2% пасты ПАНи1 +КСК+ м-крезол. Обозначения значков такие же, как на рис. 3. Пунктирная линия – температурная зависимость ширины линии, вычисленная по формуле (2) с параметрами, приведенными в таблице 1.

5. Анализ температурных зависимостей ширины линии ЭПР. При повышении температуры от 133 K до ~370 K ширина уменьшается, при дальнейшем повышении температуры ширина линии необратимо увеличивается. Уменьшение ширины при нагреве до 370 K объясняется ускорением движения электронов вдоль цепи (более подробно см. ниже). При ~300 K наблюдается отчетливый излом в зависимости ширины от температуры как для раствора, так и для пленки. Возможно, это объясняется плавлением м-крезола при 8-10° C и, как следствие, интенсификацией молекулярных движений цепей. Уширение при нагреве свыше 370 K можно объяснить, как и уменьшение величины χT, изменениями конформации цепей полианилина.

Температурная зависимость ширины линии ЭПР свежеприготовленной пасты ПАН - КСК – м-крезол (рис. 4) имеет сложный характер. При увеличении температуры от 133 K до 190 K ширина уменьшается вследствие увеличения скорости перемещения электронов вдоль цепи. Увеличение ширины при температурах выше 190 K в литературе обычно объясняют спиновой релаксацией по механизму Эллиотта, иначе называемому прямым механизмом. Этот механизм предсказывает линейное увеличение ширины линии с температурой. Как показывает наш анализ собственных и литературных данных, более вероятен механизм Рамана, согласно которому ширина линии увеличивается как квадрат температуры.

Теория температурной зависимости ширины линии ЭПР. Данный раздел посвящен анализу теории температурной зависимости ширины линии ЭПР. Отличительные особенности нашей теории - сужение линии ЭПР одновременно из-за движений электронов вдоль цепи и из-за обменного взаимодействия между цепями, и описание спиновой релаксации, обусловленной спин-фононными взаимодействиями, процессом Рамана вместо прямого процесса.

Согласно количественной теории сужения линии ЭПР молекулярными движениями, ширина линии определяется уравнением [3]

$$\Delta H = AT^2 + \frac{2\gamma\overline{H_z^2}}{\sqrt{3}}\left(\tau + \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right) \qquad (2)$$

где γ – электронное гиромагнитное отношение, ω- частота, на которой регистрируются спектры ЭПР, τ-время корреляции флуктуирующих полей, H_z – локальное магнитное поле, член AT^2 обусловлен процессом Рамана

При сужении одновременно из-за движений спинов и из-за статического обменного взаимодействия выполняется соотношение, аналогичное формуле для константы скорости двух параллельных реакций

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_m} + J \qquad (3)$$

где величина обменного взаимодействия J в рад/с и не зависит от температуры, а температурная зависимость времени корреляции движений спинов τ_m определяется активационной формулой

$$\tau_m = \tau_\infty \exp(\frac{E_a}{kT}) \qquad (4),$$

где E_a-энергия активации, k-константа Больцмана (8 3 Дж/К моль), τ_∞-время корреляции при бесконечно большой температуре

Величину $\overline{H_z^2}$, входящую в формулу (2), можно определить по температурной зависимости второго момента линии ЭПР Согласно качественной теории сужения линии движениями спинов [4], вклад локальных полей во второй момент не зависит от температуры, и зависимость второго момента от температуры должна описываться формулой

$$M_2 = A^2T^4 + \overline{H_z^2} \qquad (5),$$

где член A^2T^4 определяется процессом Рамана и обычно мал Второй момент ЭПР раствора полианилина в м-крезоле слабо зависит от температуры и равен , ≈0 6 мТл^2

Второй момент можно также вычислить по константам СТВ спектра ЭПР фрагментов полианилина [X-C_6H_4–NH–C_6H_4-Y]$^+$, приведенный в работе [5] Этот спектр хорошо симулируется с константами СТВ a_H (1 H)=0 79 мТ, a_H (4 H)=0 16 мТл, a_H (4 H)=0 086 мТ, a_N (1 N)=0 79 мТ [5] Второй момент, вычисленный из этих констант СТВ, равен 0 60 мТл^2, что близко к экспериментально определенному второму моменту спектра ЭПР раствора полианилина в м-крезоле Таким образом, основной вклад в $\overline{H_z^2}$ дают сверхтонкие взаимодействия

Экспериментальные температурные зависимости ширины линии аппроксимировались формулой (6) с ω=6x10^{10} рад/с и $\overline{H_z^2}$=0 6 мТл^2, в которой зависимость τ от температуры описывалась формулами (3) и (4) Результаты такой аппроксимации для различных образцов приведены в таблице 1 В этой же таблице приведены также расстояния R между цепями, вычисленные из

величин J по формуле [5].

$$J = 10^{17} \exp(-\frac{R}{0.035}) \qquad (6)$$

где J-в рад/с, R –в нм. Эта формула получена из анализа экспериментальных данных, в основном для биологических систем, в диапазоне 0.3-1.5 нм.

Таблица 1. Величины J, R, t_∞, E_a и A для растворов, порошков и пленок ПАНи, полученные при аппроксимации температурной зависимости ширины линии ЭПР формулой (2) [1].

Образец	J, рад/с	R, нм	t_∞, с	E_a, кДж/моль	A, мТл/К^2	Ссылка
Свежеприготовленная 2% паста ПАНи+КСК+м-крезол	1.1×10^{9}	0.64	8×10^{-14}	13	2.3×10^{-6}	эта работа
Пленка из свежеприготовленной 2% пасты ПАНи1+КСК+м-крезол [2]	2.5×10^{8}	0.69	2.6×10^{-9}	3.0	4×10^{-7} [3]	эта работа
Порошок PAN1 [2]	2.5×10^{9}	0.61	5.6×10^{-13}	20	4.2×10^{-7}	[6]
Порошок PAN2 [2]	6.4×10^{8}	0.66	1.6×10^{-10}	2.9	5.3×10^{-7}	[6]
Пленка PAN-ES [2]	4.3×10^{9}	0.59	2.0×10^{-10}	1.8	1×10^{-7}	[7]
Свежеприготовленная 2% паста ПАНи1+КСК+м-крезол после прогрева (363 К, 15 мин)	1.3×10^{9}	0.64	3.4×10^{-12}	6.0	1.7×10^{-7}	эта работа

[1] Аппроксимация проводилась при $\overline{H_z^2}$ =0.6 мТл и ω=6×10^{10} рад/с.

[2] Образцы вакуумировались.

[3] При аппроксимации, полагали A=4×10^{-7} мТл/К^2.

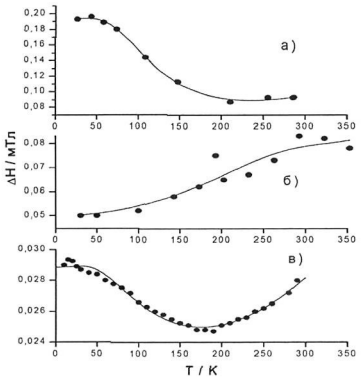


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии ЭПР вакуумированных порошков и пленки полианилина (литературные данные). а) порошок PAN2 [6], б) порошок PAN1 [6], в) пленка PAN-ES [7]. Сплошные линии-апроксимации по формуле (2) с параметрами, приведенными в таблице 1.

Анализ литературных температурных зависимостей ширины линии ЭПР.

В данном разделе показано, что формула (2) хорошо аппроксимирует разнообразные известные экспериментальные зависимости.

Изменчивость растворов и пленок полианилина. В разделе приводится

анализ температурных зависимостей ширины линии ЭПР для различных образцов

На рис 4 и 5 приведены аппроксимации для раствора и пленки полианилина с КСК по формуле (2) с соответствующими параметрами, приведенными в Таблице 1 Для пленки с КСК (рис 5) экспериментальная зависимость ширины от температуры такова, что параметр А однозначно не определяется, и этот параметр был принят равным $4x10^{-7}$ мТ/К, типичный параметр в таблице 1 При температурах выше 333 К, ширина линии ЭПР и восприимчивость свежеприготовленной пасты ПАНи-КСК-м-крезол уменьшаются (рис 4), причем линия становится асимметричной Визуальный осмотр образца показал, что нагрев свыше 333 К привел к коагуляции полианилина в жгут, окруженный прозрачным м-крезолом Ухудшение добротности резонатора и увеличение А/В свидетельствуют о высокой проводимости жгута на СВЧ частоте После перемешивание коагулированного образца, величина А/В снова равна 1, второй интеграл линии ЭПР увеличивается в ~1 5 раза, а линии ЭПР по-прежнему узкая (0 12 мТл) Таким образом, перемешивание хотя и уменьшает размеры агрегатов полианилина, однако взаимодействие между цепями на молекулярном уровне сохраняется

Для пленки, полученной из 2% пасты ПАНи - КСК - м-крезол, ширина линии ЭПР обратимо уменьшается при изменении температуры в диапазоне 133-313 К (рис 5) При нагреве выше 313 появляется асимметрия линии Асимметрия сохраняется и при возврате к 293 К после прогрева при 373К (А/В=1 36, ΔН=0 28 мТл) Асимметрия линии указывает, что даже в пленках при высоких температурах возможны изменения в упаковке цепей, приводящие к увеличению проводимости на частоте 9 ГГц

Проводимость пленок и взаимодействие между цепями В данном разделе приведены данные по проводимости пленок ,полученных из растворов ПАНи в м-крезоле с КСК и без КСК

Проводимость пленки ПАНи, полученной из его раствора в м-крезола (без КСК), очень мала, ~ 10^{-8} См/см, в то время как проводимость пленки из свежеприготовленной 2% пасты ПАНи + КСК +м-крезол равна 100 См/см Это объясняется, как это следует из выше изложенного, слабым взаимодействием между цепями полианилина в этой пленке Проводимость пленки из свежеприготовленной 2% пасты ПАНи + КСК +м-крезол, после прогрева пленки при 388 К в течение 15 мин составила также 100 См/см

Влияние кислорода на ширину линии ЭПР пленок и порошков Кислород не уширяет линии ЭПР пленки без КСК Это можно объяснить тем, что к изолированным цепям кислород не присоединяется, и что кислород может эффективно присоединяться, только внедряясь между близко расположенными цепями В пользу этого предположения свидетельствуют также данные по влиянию кислорода на порошки PAN1 и PAN2 [6] Кислород гораздо эффективнее уширяет линии PAN1, что согласуется с меньшим расстоянием между цепями в PAN1 (Табл 1)

Ширина линии в вакууме увеличивается с ростом расстояния между цепями, это показывает, что кислород плохо присоединяется как к очень плотно упакованным цепям (из-за стерических затруднений), так и к изолированным

цепям (из-за слабого взаимодействия)

Роль анизотропии g-фактора В данном разделе показано, что в 3-см диапазоне вклад анизотропии g-фактора во второй момент пренебрежимо мал

Глава IV. Спиновый кроссовер в полианилине. Данная глава представлена 5 разделами

1.Введение. Данная часть посвящена описанию явления спинового кроссовера

Термин "спиновый кроссовер" (СК), или "спиновый переход", применяется при описании характерных явлений в образцах, в которых при изменении температуры, под давлением или при освещении происходят переходы между высоко - и низкоспиновыми состояниями центров образца, приводящие к его структурной перестройке

В случае известных систем, проявляющих спиновый кроссовер, в основном соединений Fe(II), причиной резких изменений параметров является различие в равновесной геометрии высоко - и низкоспиновых центров, увеличение доли низкоспиновых центров при понижении температуры и кооперативный эффект Энергия низкоспиновых состояний центров обычно ниже высокоспиновых, поэтому при понижении температуры увеличивается доля низкоспиновых состояний Геометрия низкоспиновых центров отлична от геометрии высокоспиновых, поэтому по мере увеличения доли низкоспиновых центров в образце растут напряжения, ускоряющие конверсию высокоспиновых состояний в низкоспиновые, и при некоторой температуре происходит фазовый переход Резкость перехода определяется степенью кооперативности системы, как правило, наблюдается температурный гистерезис Многочисленные исследования направлены как на изучение физики явления, в том числе на установление условий появления кооперативности и механизма действия света, так и на поиск новых систем, проявляющих СК Термин СК применяется как к твердотельным системам с резкими температурно-индуцированными переходами, так и к растворам с плавными переходами, отражающими изменение больцмановских заселенностей спиновых состояний Системы, проявляющие СК, сравнительно малочисленны, так как для этого необходимо выполнение ряда условий, в частности синглет-триплетное расщепление должно быть сравнимо с kT

Увеличение заселенности синглетных состояний при понижении температуры характерно также для антиферромагнитно-связанных спинов Антиферромагнетизм наблюдался для производных политиофена [8], в работах Кагола с соавторами [9-11] для объяснения происхождения части восприимчивости полианилина, не зависящей от температуры, привлекаются идеи об антиферромагнитно-связанных парах спинов, уменьшение восприимчивости полиацетилена при понижении температуры ниже 200 К [12] также можно объяснить антиферромагнитным спариванием спинов Поэтому можно было бы ожидать, что полианилин и политиофен могли бы проявлять СК Нами впервые обнаружены отчетливые признаки СК в полианилине

2 Температурные зависимости парамагнитной восприимчивости и ширины линии ЭПР частично протонированных растворов ПАНи В данном разделе приведены температурные зависимости парамагнитной восприимчивости и

ширины линии спектра ЭПР полностью и частично протонированных растворов ПАНи в м-крезоле (рис.7. и рис.8.). Отчетливый излом в температурных зависимостях как восприимчивости, так и ширины линии ЭПР при комнатной температуре можно связать с плавлением-замерзанием м-крезола при ~ 283 К. При температурах ниже комнатной величина χT линейно зависит от температуры.

Многочисленные линейные зависимости величины χT от температуры для порошков и пленок проводящих полимеров приводятся в литературе [2,13]. Широко распространено объяснение, что не зависящая от температуры восприимчивость – это восприимчивость Паули, характерная для металлов с идеальной периодической решеткой, а восприимчивости Кюри обусловлена сравнительно редкими дефектами этой решетки. У нас же эта линейная зависимость получена для замороженного раствора, в котором полианилин

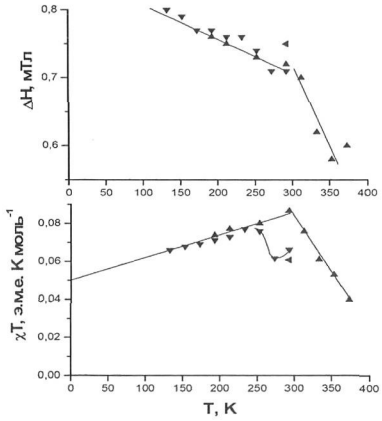


Рис. 7. Температурные зависимости ширины линии ЭПР и произведения восприимчивости на температуру для раствора полностью протонированного ПАНи в м-крезоле.
Раствор хранился при комнатной температуре в течение месяца после начала растворения.

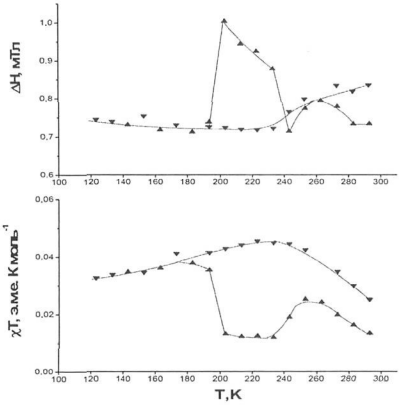


Рис.8. Температурные зависимости ширины линии ЭПР и произведения восприимчивости на температуру для раствора частично протонированного ПАНи в м-крезоле. Раствор хранился при комнатной температуре в течение восьми дней после начала растворения.

Измерения проводились на воздухе. ▼ - температура понижалась от комнатной, ▲ - повышалась от минималь-ной, ◄ -возврат к комнатной.

Мы даем другое объяснение происхождения двух составляющих восприимчивости, основанное на модели коротких периодических участков полимерной цепи (см. ниже).

При повышении температуры выше комнатной, восприимчивость понижается и не возвращается к исходной при комнатной температуре. Это уменьшение восприимчивости не вызвано депротонизацией полимера при нагреве, так как в спектрах поглощения не появляется полоса при 690 нм, характерная для недопированной формы полианилина, а добавление муравьиной кислоты не

приводит к увеличению восприимчивости. Восприимчивость возвращается к исходной через неделю хранения образца при комнатной температуре.

На рис. 7 виден гистерезис около комнатной температуры для величины χT. Гистерезис парамагнитной восприимчивости и ширины линии становится отчетливо видным для растворов частично протонированного ПАНи (рис. 8). Измерения проводились на воздухе (рис.8) и в аргоне. Резкое изменение ширины линии спектра ЭПР не связано с действием кислорода, кислород не присоединяется к развернутым цепям ПАН в м-крезоле.

Резкие изменения восприимчивости и ширины линии и температурный гистерезис характерны для явления спинового кроссовера.. Мы полагаем, что в случае полианилина в роли центров, могущих быть в состояниях с различной мультиплетностью, выступают сравнительно короткие участки полимерной цепи с приблизительно одинаковыми углами между плоскостями соседних колец.

3. Модель коротких периодических участков полимера. В данном разделе представлены основные идеи модели коротких периодических участков полимера.

- Допированный полианилин состоит из коротких периодичных участков с одинаковыми углами между плоскостями соседних колец, участки разделяются друг от друга резким изменением этих углов.
- Существует распределение этих участков по длине, углам между кольцами, заряду и мультиплетности.
- Участки с нечетным положительным зарядом находятся в дуплетном состоянии, и их магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри.
- Участки с четным положительным зарядом могут находиться в синглетном и триплетном состоянии, при понижении температуры триплетные состояния могут переходить в синглетные.
- Усреднение восприимчивости участков с четным зарядом по энергии синглет-триплетного расщепления может дать восприимчивость, не зависящую от температуры (псевдо палиувскую). Синглет-триплетное расщепление обусловлено не обменным взаимодействием между двумя изолированными центрами, а является внутренним свойством отдельного участка полианилина, например тетрамера.

4. Температурные зависимости спектров поглощения и ЭПР раствора полианилина в диапазоне 293-363 К.

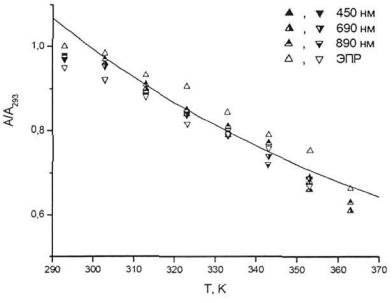


Рис. 9. Температурные зависимости поглощения при 450, 690 и 890 нм и произведения второго интеграла спектра ЭПР на температуру для раствора полностью протонированного полианилина в м-крезоле. Раствор хранился при комнатной температуре 6 месяцев после начала растворения основной формы полианилина. Величины поглощения и второго интеграла нормировались на соответствующие начальные величины при 293 К. Температура повышалась от 293 К до максимальной (треугольники

ориентированы вверх), затем понижалась (треугольники ориентированы вниз).

На рис. 9 представлены температурные зависимости поглощения при трех длинах волн, нормированных на соответствующие поглощения при комнатной температуре. При нагреве до 363 К, температурные изменения поглощения и восприимчивости практически обратимы (за время эксперимента).

После прогрева раствора при 423 К в течение 15 мин, величины как поглощения, так и восприимчивости при комнатной температуре меньше исходных значений и медленно возвращаются к исходным. Поглощение возвращается к исходному за 5-6 дней. Второй интеграл возвращается к исходному значению через несколько недель. Медленный возврат поглощения и восприимчивости свидетельствует о значительных конформационных изменениях, индуцированных нагревом, причем чем больше температура нагрева, тем значительней конформационные изменения и медленней возврат к исходным значениям.

5. Квантово-химический анализ тетрамеров и димеров анилина. В данном разделе приведены результаты квантово-химических расчетов тетрамеров и димеров анилина. Показано, что оптимизированные конформации синглетных и триплетных состояний существенно отличаются, и это отличие обуславливает температурно-индуцированные структурные перестройки в полианилине.

Результаты расчетов представлены в Таблице 2 и на рис. 10.

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов методом B3LYP и CIS по базису 6-31g для тетрамера анилина с зарядом +2 .

Конформация	Мультиплетность	Энергия, а.е.
Плоская t*	3	-1146.026454
Плоская ts	1	-1146.022689
Плоская ts*	1	-1146.024643
Скрученная s*	1	-1146.034151
Скрученная st	3	-1146,034049
Скрученная st*	3	-1146,037661

Все структуры были оптимизированы методом B3LYP/6-31g и получены конформации s* и t*. Здесь и ниже в названиях конформаций символ "*" обозначает оптимизированную геометрию, а последняя буква обозначает синглетное (s) или триплетное (t) состояние. Неоптимизированные состояния ts и st были получены из оптимизированных t* и s*, соответственно, с изменением мультиплетности, но без изменения геометрии. Триплетная конформация t* лежит выше синглетной s*, однако есть триплетные конформации, которые лежат ниже синглетных. Так, состояние st* было получено путем поиска локального минимума из состояни st (опция в программе GAUSSIAN 03W "gdiis").

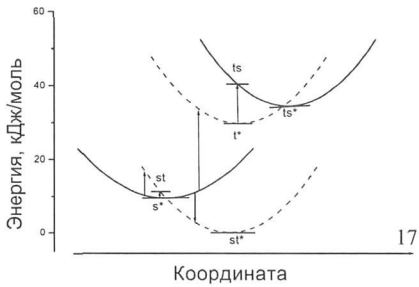


Рис.10. Относительные энергии синглетных и триплетных состояний дикатиона тетрамера анилина в различных конформациях, полученных

методом B3LYP/6-31g В названиях конформаций символ "*" обозначает *оптимизированные геометрии, а последняя буква – синглетные (s) или триплетные (t)*

При температурах ниже 200 К в растворах полианилина в м-крезоле происходят, по-видимому, только вертикальные переходы между синглетными и триплетными состояниями, без изменения геометрии тетрамера Некоторые переходы указаны на рис 10 вертикальными стрелками Распределение энергий именно этих вертикальных переходов от 0 до 10 кДж/ моль (от 0 до 1000 К), согласно работам Кагола [8-10], может приводить к псевдо-пауливской восприимчивости

При температурах выше 200 К осуществляются переходы типа st*↔s* с изменением конформации Различие в длинах связей и углах конформаций s* и st* достигает 0 005 нм и 6° Именно это различие геометрии синглетных и триплетных состояний может служить причиной температурно-индуцированных структурных переходов при ~200 и 250 К (рис 7 и 8)

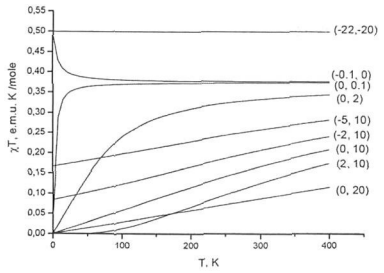
Глава V. О триплетной природе магнитных центров в полианилине В данной главе приведен анализ температурных зависимостей произведения парамагнитной восприимчивости на температуру в рамках модели коротких периодических участков Глава содержит 4 раздела

1 Теоретические зависимости восприимчивости от температуры Показано, что температурные зависимости парамагнитной восприимчивости можно описать усреднением восприимчивости фрагментов полимера в триплетном состоянии по синглет-триплетному расщеплению в диапазоне E_1, E_2

Мы вычисляли мольную магнитную восприимчивость по формуле (7)

$$\chi T = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{kL(E_2 - E_1)} \int_{E_1}^{E_2} \frac{dE}{3 + \exp(\frac{E}{kT})} \qquad (7)$$

где N_A-число Авогадро, g-g-фактор (для полианилина 2 0028), μ_B-магнетон Бора, k-константа Больцмана, *L*-число звеньев полимера в периодическом участке (фрагменте) Эта формула отличается от формулы в работах Кагола тем, что интегрирование ведется не по обменному интегралу, а по величине синглет-триплетного расщепления *E*, причем наименьшая величина расщепления E_1 может быть и отрицательной, т е в некоторых участков триплет может лежать ниже синглета Кроме того, в формулу (7) введена длина участка *L* Мольная восприимчивость вычисляется для моля элементарных звеньев В случае соли полианилина, элементарное звено содержит два бензольных кольца Восприимчивость отдельного участка зависит только величины *E* и не зависит от *L*, поэтому с увеличением *L* уменьшается число молей звеньев и следовательно, уменьшается восприимчивость В модели периодических участков предполагается, что L четное, т е дублетных состояний нет, все состояния либо синглетные, либо триплетные



Результаты расчета по формуле (7) приведены на рис. 11.

Рис. 11. Температурные зависимости произведения мольной магнитной восприимчивости на температуру, вычисленные по формуле (7) при L=2 и различных величинах E_1 и E_2, указанных на рисунке в скобках в кДж/моль.

2. Влияние нагрева на восприимчивость раствора полианилина в м-крезоле. В данном разделе показано, что линейные и нелинейные температурные зависимости естественным образом объясняются в рамках модели коротких периодических участков с распределением по конформациям и синглет-триплетному расщеплению. На рис. 12 даны температурные зависимости раствора полианилина в м-крезоле до и после нагрева до 423 К. Нагрев приводит к изменению конформаций участков и, как следствие, к изменению распределения синглет-триплетного расщепления. На рис. 12 зависимости, вычисленные по формуле (7) с L=4 и величинами E_1 E_2, указанными на рисунке в скобках. Нагрев приводит к увеличению значения E_1 (от -4 до +3 кДж/моль) при практически неизменном значении E_2 (16 и 18 кДж/моль).

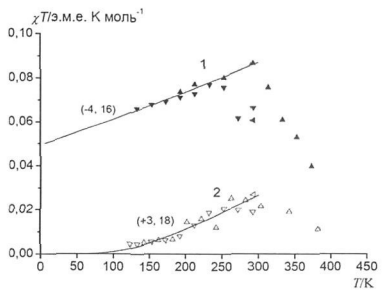


Рис. 12. Температурные зависимости магнитной восприимчивости раствора ПАНи-в м-крезоле до (1) и после (2) нагрева при 423 К в течение 15 мин. Основание ПАНи-1 растворяли в м-крезоле в течение месяца. Сплошные линии – расчет по формуле (7) с L=4 и величинами E_1 и E_2, указанными на рисунке в скобках.

3. Сигнал ЭПР в половинном магнитном поле. В данном разделе показано, что для наших порошков ПАНи сигналы в половинном магнитном поле не были обнаружены при отношении сигнала к шуму $\sim 10^6$, что объясняется малой величиной расщепления в нулевом магнитном поле вследствие делокализации триплетных состояний.

4. Влияние условий синтеза и воды на распределение синглет-триплетного расщепления. В данном разделе показано, что на величины E_1 и E_2 влияют условия синтеза полимера, нагрев и пары воды.

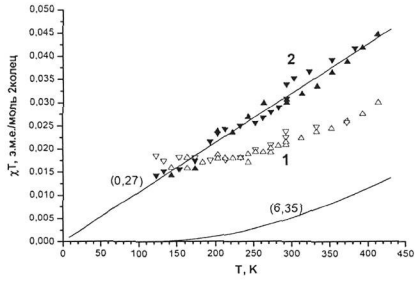


Рис. 13. Температурные зависимости магнитной восприимчивости порошка соли ПАНи2 (синтез2) в вакууме (1) и на воздухе (2). Сплошные линии-расчет по формуле (7) с L=4 и значениями E_1 и E_2, указанными в скобках

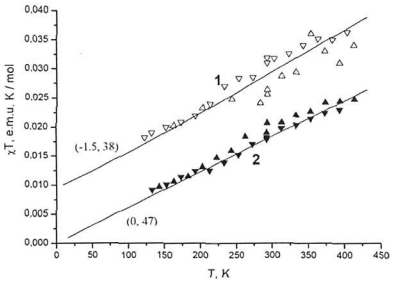


Рис. 14. Температурные зависимости магнитной восприимчивости порошка соли ПАНи1 (синтез при -20 С) в вакууме (1) и на воздухе (2). Сплошные линии вычислены по формуле (7) для L=4 и величин E_1 и E_2, приведенных в скобках.

ВЫВОДЫ

1. Предложена формула, описывающая температурную зависимость ширины линии ЭПР полианилина и позволяющая определить расстояние между цепями и подвижность электронов вдоль цепи. В формуле впервые учитывается влияние на ширину линии ЭПР как движения поляронов, так и обменных взаимодействий.
2. Обнаружено влияние умеренного (90 –115°С) нагрева пленок и растворов, из которых получали пленки, на их проводимость. Различия в расстояниях между цепями позволяют объяснить различия в проводимости пленок и в уширении их линий ЭПР молекулярным кислородом.
3. В растворах полианилина в м-крезоле впервые обнаружены характерные признаки спинового кроссовера, такие как резкие изменения парамагнитной восприимчивости и ширины линии ЭПР полианилина при ~200 и 250 К, их плавное уменьшение при повышении температуры от 293 до 423 К, и температурный гистерезис. Медленный возврат парамагнитной восприимчивости и оптического поглощения к исходным значениям свидетельствует о значительных конформационных изменениях, индуцированных нагревом.
4. Квантово-механические вычисления тетрамеров анилина показывают, что конформации синглетных и триплетных состояний существенно отличаются, и это отличие обуславливает температурно-индуцированные структурные перестройки в полианилине.
5. Предложена модель коротких периодических участков. Полианилин состоит из сравнительно коротких периодических участков с близкими углами между плоскостями соседних колец, которые разделяются друг от друга резким изменением этих углов. Существует набор конформаций участков, который приводит к варьированию синглет-триплетного расщепления в широком диапазоне.

6 В рамках предложенной модели показано, что температурные зависимости парамагнитной восприимчивости ПАНи хорошо описываются усреднением формулы Бауэрса-Блини по распределению синглет-триплетного расщепления от E_1 до E_2 При $E_1<0$ единым образом описываются обе составляющие восприимчивости, Паули и Кюри Сравнение экспериментальных и рассчитанных кривых позволяет определить диапазон варьирования синглет-триплетного расщепления и среднюю длину участков L

Цитированная литература:

[1] *A G MacDiarmid, A J Epsteine* Secondary doping in polyaniline // Synth Met 1995 V 69 №1-3 P 89-92

[2] *Z H Wang, A Ray, A G MacDiarmid, A J Epstein* Electron localization and charge transport in poly(o-toluidine) A model polyaniline derivative // *Phys Rev B*, 1991, **43**, 4373

[3] Ч Сликтер, *Основы теории магнитного резонанса* // М , Мир, 1981, глава 5

[4] А Абрагам, *Ядерный магнетизм* // ИЛ, Москва, 1963, главы 9 и 10

[5] *А В Куликов, В Р Богатыренко, О В Белоногова*, Исследование механизма проводимости полианилина методом ЭПР // *Изв АН, Сер хим* , 2002, 2057

[6] Роль молекулярной динамики во влиянии молекулярного кислорода на спектры ЭПР полианилина, *А В Куликов, В Р Богатыренко, О В Белоногова et al* // *Изв АН, Сер хим* , 2000, 1762

[7] Transport and EPR studies of polyaniline A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional "Metallic" states *Z H Wang, E M Scherr, A G MacDiarmid et al* // *Phys Rev B*, 1992, **45**, 4190

[8] *G Cik, F Sersen, L Dlhan* Thermally induced transitions of polarons to bipolarons in poly(3-dodecylthiophene) // *Synth Met* 2005 **151** P 124-130

[9] *P K Kahol, A Raghunathan, B J McCormick* A magnetic susceptibility study of emeraldine base polyaniline //*Synth Met* 2004 **140** P 261–267

[10] *P K Kahol, A Raghunathan, B J McCormick, A J Epstein* High temperature magnetic susceptibility studies of sulfonated polyanilines // *Synth Met* 1999 V **101** P 815-816

[11] Low-temperature heat capacities of polyaniline and polyaniline polymethylmethacrylate blends, *A Raghunathan, P K Kahol, J C Ho et al* // Phys *Rev B* 1998 V 58 P 15955-15958

[12] *T Masui, T Ishiguro, J Tsukamoto* Spin susceptibility and its relationship to structure in perchlorate doped polyacetylene in the intermediate dopant-concentration region //*Synth Met* 1999 **104.** P 179-188

[13] Metallic transport in polyaniline, *K Lee, S Cho, S H Park et al* // *Nature* 2006 **441.** P 65-68

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1 *Куликов А В , Комиссарова А С , Рябенко А Г , Фокеева Л С , Шунина И Г , Белоногова О В* Влияние агрегации цепей полианилина на его проводимость и спектры ЭПР// Изв Ак Наук , Серия хим ,N12 2005, стр 2701-2711.

2 *Комиссарова А С* Конформационные изменения полианилина в м-

крезоле// Тезисы доклада на конференции «Молодая наука в классическом университете» Иваново 2004, стр 14-15
3 *Куликов А В , Комиссарова А С , Рябенко А Г , Фокеева Л С , Шунина И Г , Белоногова О В* «Агрегация цепей полианилина в растворах в м-крезоле и пленках» //Тезисы доклада на XVI Симпозиуме «Современная химическая физика», Туапсе 2004, стр 42-43
4 *Комиссарова А С , Куликов А В* Тезисы доклада "Конформационные изменения полианилина в м-крезоле" на XXIII Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, пансионат «Берёзки» МО 2005, стр 34
5 *Комиссарова А С* Изучение растворов полианилина в м-крезоле методом ЭПР// Тезисы доклада на конференции «Молодая наука в классическом университете» Иваново 2005, стр 13
6 *Комиссарова А С , Куликов А В , Фокеева Л С , Шунина И Г* Температурно-индуцированные конформационные переходы в полианилине в растворе в м-крезоле //Тезисы доклада на XVII Симпозиуме «Современная химическая физика», Туапсе 2005, стр 166-167
7 *Комиссарова А С , Куликов А В ,Шестаков А Ф* Тезисы доклада "Спиновый кроссовер в полианилине"// Тезисы доклада на XXIV Всероссийской школе-симпозиуме молодых ученых по химической кинетике, пансионат «Берёзки» МО 2006, стр 40
8 *Комиссарова А С* Анализ магнитных и спектральных свойств полианилина в рамках модели спинового кроссовера// Тезисы доклада на конференции «Молодая наука в классическом университете» 17-28 апреля, Иваново 2006, стр 12
9 *Куликов А В , Комиссарова А С , ,Шестаков А Ф* Анализ магнитных и спектральных свойств полианилина в рамках модели спинового кроссовера// Тезисы доклада на III Международной конференции «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», Иваново,13-16 июня,2006
10 Kulikov A V , Komissarova A S , Shestakov A F Spin crossover in polyaniline // Тезисы доклада на «The International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals», Trinity College Dublin, Ireland, July 2-7, 2006
11 *Куликов А В , Комиссарова А С , Шестаков А Ф , Шишлов М Н* О триплетной природе парамагнитных центров в полианилине и других проводящих полимерах //Тезисы доклада на XVIII Симпозиуме «Современная химическая физика», Туапсе 2006,стр 47-48
12 *Комиссарова А С , Куликов А В , Шестаков А Ф* Квантово-химические расчеты тетрамеров анилина в рамках модели коротких периодических участков полианилина// Тезисы доклада на XVIII Симпозиуме «Современная химическая физика», Туапсе 2006, стр 139-140
13 *Куликов А В , Комиссарова А С , Шестаков А Ф* Спиновый кроссовер в полианилине// Изв Ак Наук , Серия хим №10 , 2007, стр 1959-1967
14 Alexander *V Kulikov, Alexandra S Komissarova, Alexander F Shestakov, Mikhail N Shishlov and Lubov' S Fokeeva* On the triplet nature of paramagnetic centers in conducting polymers//Тезисы доклада на VII Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" June 25-28, 2007,

Chernogolovka, Russia, pp 88-89

15 *Mikhail N Shishlov , Alexandra S Komissarova, Alexander V Kulikov* Magnetic and spectral properties of basic form of polyaniline// Тезисы доклада на VII Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" June 25-28, 2007, Chernogolovka,Russia, pp 273-274

16 Alexander *V Kulikov, Alexandra S Komissarova, Alexander F Shestakov, Mikhail N Shishlov and Lubov' S Fokeeva* On the triplet nature of paramagnetic centers in conducting polymers// Сборник трудов Международного симпозиума «Физика и химия элементарных процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования», Черноголовка, 2007, стр 138-142

Заказ № 13/02/08 Подписано в печать 01 02 2008 Тираж 100 экз Усл п л 1,5

ООО "Цифровичок", тел (495) 797-75-76, (495) 778-22-20
www cfr ru , e-mail info@cfr ru