

УДК 539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. Н. Чувывров, Г. В. Леплянин, Л. А. Косых, В. Н. Салимгареева

Исследуются магнитные свойства некомпенсированного полиацетилена (ПА) $(-\text{CH}_2-)_n$, $y < 1.0$, полученного путем автоотщепления атомов водорода при отжиге ПА при температурах 873 К. Обнаружен ферромагнитный резонанс ЭФР, существующий при $T \sim 973$ К. Ширина линии ЭФР составляет 2000 Э для полиацетилена с гексагональной упаковкой молекул, 100–200 Э для ПА с ближним кристаллическим порядком и 2–3 Э для аморфного ПА. Приводятся температурные зависимости χ'' для некомпенсированного ПА различной кристалличности. Предлагается модель магнитного упорядочения в полимерах типа полиацетилена.

Вопрос о возможности магнитного порядка в органических материалах обсуждался ранее в ряде теоретических и экспериментальных работ [1–5]. В индивидуальных органических соединениях, имеющих некомпенсированный спин, часто при низких температурах возникает антиферромагнитный порядок [6, 7]. Однако для полимеров этот вопрос остается открытым. Ситуация может измениться после получения квазиодномерных проводящих систем типа полиацетилена, который в основном состоянии, когда химические связи полностью альтернированы, является диэлектриком Пайерлса; в отношении магнитных свойств его можно отнести к диамагнетикам. Но при разрушении диэлектрика Пайерлса образуются солитонные стенки, несущие спин 1/2, и парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости становится значительной [8, 9].

Из-за высокой подвижности таких стенок и их малой концентрации трудно ожидать взаимодействия между ними, приводящего к конденсации магнитной фазы. Иной может быть ситуация при закреплении большого количества дефектов, имеющих спин, отличный от нуля, взаимодействие между которыми посредством электронов проводимости в определенных условиях может привести к образованию ферро- или антиферромагнетика. Так как некомпенсированные узлы цепочки полимера являются носителями локальных магнитных моментов, то взаимодействие между ними в проводящих системах возможно описать в рамках приближения Рудермана—Киттеля—Касуи—Иосиды [10]. Обменный интеграл в одномерном случае $I_{ij} \sim F(x_{ij})$ при $F(x_{ij}) = (\cos x)/x$, $x_{ij} = 2k_F |R_i - R_j|$, k_F — Ферми-импульс электрона; R_i, R_j — координаты магнитных узлов [11]. Так как в полиацетиле не в отсутствие допинга плотность электронов проводимости постоянна и равна одному электрону на узел, то $k_F = 2\pi/c$ (c — период решетки) и не зависит от температуры, поэтому здесь всегда возникает ферромагнитное упорядочение. Поэтому на магнитное упорядочение здесь влияет лишь концентрация магнитных центров на узлах. С другой стороны, приближение РККИ является наиболее удобным и позволяет качественно понять влияние ближнего порядка в ПА на величину и природу магнитных эффектов.

В настоящей работе сообщается об исследованиях магнитоупорядоченных полимеров, полученных на основе частично дегидрированного полиацетилена.

1. Методика получения магнитоупорядоченных полимеров на основе полиацетилена

Исходный ПА получался методом межфазного дегидрохлорирования поливинилхлорида, который был описан в работе [12]. Укажем, что технология получения магнитных полимеров основана на эффекте автоотщепления водорода из-за сильного «разогрева» протонов кристаллической решеткой. Механизм такого «разогрева» не ясен, но благодаря ему отщепление водорода в ПА начинается при

относительно низких температурах ~ 523 К. Для получения необходимого количества нескомпенсированных магнитных моментов на узлах ПА отжигался при температуре ~ 873 К. Количество центров регулировалось путем изменения времени отжига. При этом дальнейшее состояние полимеров зависит от симметрии решетки кристаллов ПА. Так, в кристаллах моноклинной симметрии образовавшиеся свободные валентности на узлах соседних цепочек взаимодействуют с образованием графита. Причем область наиболее интенсивного взаимодействия $\sim 873 - 973$ К, а образование связей приводит к формированию графита. Последнее фиксируется по появлению характерных для графита расстояний $d_{002} \sim 3.4$ Å на рентгенограммах, а удельное сопротивление

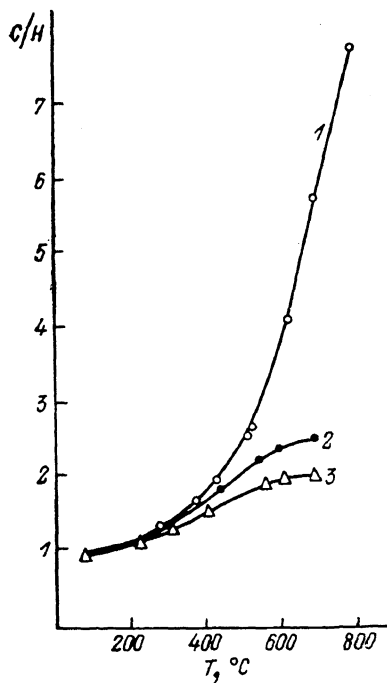


Рис. 1. Зависимость отношения C/N от температуры в моноклинной (1), гексагональной (2) и аморфной (3) модификациях.

уменьшается с 10^{14} до 10^{-2} Ом·см. Иллюстрация к эффекту автоотщепления водорода приведена на рис. 1. Из этого же рисунка вытекает, что в случае гексагональной упаковки молекул и в аморфном ПА ситуация иная: здесь водород отщепляется менее интенсивно и при температурах ~ 873 К формула полимера имеет вид $(\sim C_2H \sim)_n$. Образование графитовых слоев в этом случае зафиксировать не удалось. Различие в поведении ПА, зависящее от упаковки и симметрии решетки, объясняется сильным отличием подвижностей цепей полимера и чисто стерическими факторами. Так, в кристаллах гексагональной симметрии образование сшивок затруднено из-за вращения цепочек, а в аморфном ПА взаимодействие узлов со свободными валентностями затруднено в силу отсутствия геометрического порядка в упаковке цепочек.

При увеличении числа спинов ожидалось, что ПА будет вначале парамагнетиком, далее — суперпарамагнетиком и затем — ферро- или ферримагнетиком. Поэтому для исследования таких превращений удобными являются резонансные методы: электронный парамагнитный резонанс и ферро- или ферримагнитный резонанс. Для этих целей полученные полимеры исследовались на установке, собранной на базе радиоспектрометра РЭ 1306 с рабочей частотой 9.8 ГГц и РЭ 1306 с рабочей частотой 37.5 ГГц. Низкотемпературная приставка позволяет проводить измерения в диапазоне температур 1.6—300 К, а высокотемпературная — до 873 К. Вообще говоря, выбранный метод позволяет оценить мнимую часть магнит-

ной восприимчивости χ'' , однако, пользуясь соотношением Крамерса—Кронига, можно оценить и зависимость от температуры величины статической магнитной восприимчивости, которая пропорциональна площади S под кривой магнитного резонанса. Причем если ширина линии мала, то $\chi'(0) \approx 2S/\pi\omega_0$, где $\omega_0 = g\beta H/\hbar$ — частота резонанса, g — фактор Ланде, H — постоянное полевнешнее поле.

Укажем, что при всех проведенных исследованиях образцы подвергались специальному контролю на содержание металлов — химический и рентгенофлуоресцентный анализ свидетельствовали об их содержании менее 0.003 %. Структура ПА контролировалась методами дифракции электронов. Удельное сопротивление материалов составляло 10^3 — 10^{10} Ом·см и зависело от времени отжига образцов.

2. Исследование влияния упаковки молекул полиацетилена на магнитные свойства полимера $(\sim\text{CH}_y\sim)_n$

Рассмотрим влияние упаковки молекул и длины звена Куна на магнитные свойства ПА. В соответствии с задачей интерес представляют материалы с гексагональной упаковкой молекул, с ближним кристаллическим порядком, а также полностью аморфный ПА. По-видимому, возможен вариант, когда длина звена Куна совпадает с размерами цепей ПА, а сами цепи полимера не образуют кристаллической структуры. Все перечисленные типы структур приведены на рис. 2. Рассмотрим каждую из этих структур подробнее.

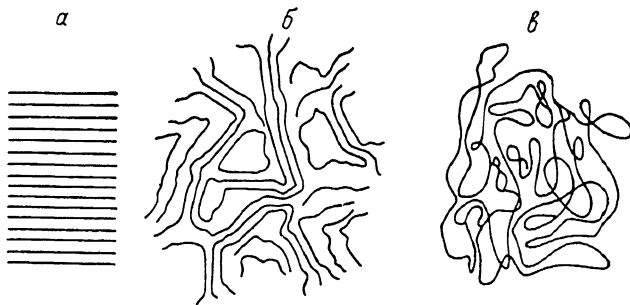


Рис. 2. Упаковка молекул ПА.

а — гексагональный, б — с ближним кристаллическим упорядочением, в — полностью аморфный.

а) ПА с гексагональной упаковкой цепей. Здесь в исходном ПА типичный спектр ЭПР представляет собой дублет от солитона со спином $1/2$ и зарядом, равным нулю (рис. 3). Ширина основной линии поглощения на ее полувысоте $\Delta H_{1/2} \sim 8$ Э, а число спинов $N_s = 10^{17}$ см $^{-3}$. Сама форма линии указывает на локализацию спина на одном узле, а природа дублета связана с расщеплением линии в результате взаимодействия электрона с полем протона. На это же указывает величина расщепления, равная ~ 23 Э. При отжиге ПА число спинов растет и достигает $\sim 10^{22}$ см $^{-3}$, сама линия имеет лоренцеву форму и ширину $\sim 1.5 \div 2$ Э. Дальнейший рост числа спинов затруднен из-за чисто стерического фактора: отдельные участки молекул ПА должны переходить в линейные звенья со структурой кумулена. Поэтому соединение типа $(\sim\text{C}_2\text{H}\sim)_n$ является устойчивым, а взаимодействие между спинами посредством электронов проводимости становится значительным и приводит к формированию магнитоупорядоченной фазы. В этой фазе, например, при гексагональной упаковке молекул наряду с узкой линией наблюдается линия с шириной до 2500 Э.

Типичный спектр для $\lambda = 3$ см в $(\sim\text{CH}_{0.5}\sim)_n$ приведен на рис. 4. Максимум поглощения соответствует значению g -фактора 2.4. Узкая линия пара-

магнитного резонанса с $g \approx 2.01$ присутствует из-за наличия подвижных солитонов со спином $1/2$. Такое разделение линий объясняется различием времени релаксации флуктуаций магнитных моментов τ_m и спинов солитонов τ_c : $\tau_m \ll \tau_c$, $\tau_m < 10^{-10}$ с. По этой причине обнаруженная магнитная фаза аналогична суперпарамагнетику, образованному одномерными фер-

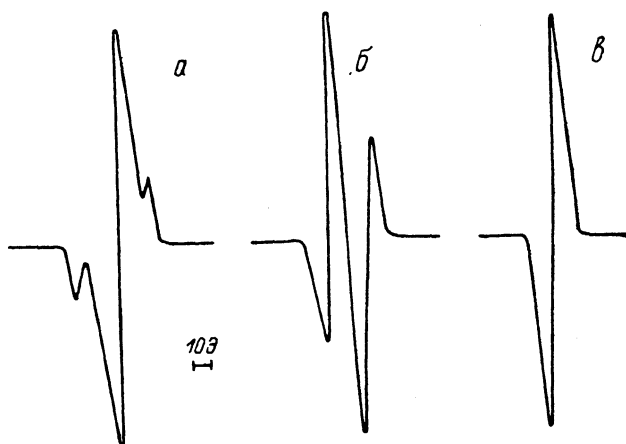
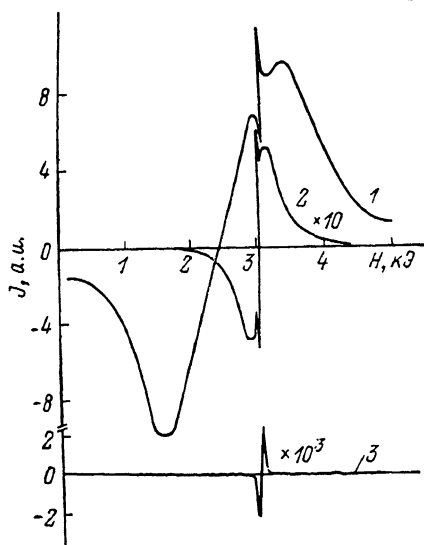


Рис. 3. Форма линий ЭПР кристаллического ПА различных модификаций. а — моноклинная, б — гексагональная, в — орторомбическая.

ромагнитными цепочками, в которых ориентация магнитного момента флуктуирует [5]. В частности, одномерность таких систем объясняет форму линий ЭФР, крылья которой описываются функцией $\exp(-At^{1/2})$. Эквивалентное число спинов, определенное из площади под линией ЭФР,



составляет $\sim 2 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$. Переход на другую длину волны $\lambda = 0.8$ см показывает, что значение спектроскопического фактора $g \approx 2.4$ является эффективным, а частота резонанса зависит от размагничивающих полей H_s и равна $\omega = \gamma(H + H_s)$, H — внешнее поле. При этом $H_s \approx 600$ Э, $g_{sp} = g_0 + \Delta g$, $g_0 = 2.01$, но ширина линии ЭФР при $\lambda = 0.8$ см равна 1500 Э, при $\lambda = 3$ см — 2200 Э. При низких температурах $T < 90$ К сигнал ЭФР не регистрируется, происходит усиление и смещение линии ЭПР с g -

Рис. 4. Форма линий ЭФР для различных модификаций ПА.

1 — гексагональный ПА, 2 — при наличии ближнего порядка, 3 — аморфный ПА.

фактором 2.01, шириной 1.2—2 Э. Ниже 90 К интенсивность линии ЭПР также уменьшается, а величина g -фактора равна 1.981. С увеличением температуры ширина линии ЭФР не изменяется, однако число парамагнитных центров, площадь под кривой ЭФР и величина g -фактора остаются постоянными, например $N_s = 2 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$, $g = 2.4$ для $(\sim C_2H \sim)_n$ (рис. 4). Исчезновение магнитной фазы в полимере $(\sim C_2H \sim)_n$ происходит при температуре 520 К, выше которой наблюдается лишь узкая линия парамагнитного резонанса. При этом площадь под кривой поглощения линейно уменьшается с ростом температуры. Измерения магнитной восприимчивости показали аналогичную зависимость и для мнимой части χ'' (рис. 5).

б) ПА с ближним кристаллическим порядком. При наличии ближнего кристаллического порядка с размером кристаллитов более 500 \AA форма линии ЭФР аналогична ПА с гексагональным порядком. Однако значение g -фактора здесь отличается и сильно зависит от размеров кристаллитов. Пример линии ЭФР для кристаллитов $\sim 500 \text{ \AA}$ приведен на рис. 4. Температурные зависимости площади под широкой линией совпадают с предыдущим случаем.

в) ПА с большим звеном Куна и изотропной упаковкой молекул. Здесь при $y=2$ возникает магнитоупорядоченная фаза. Однако линия уже, чем в ситуации, описанной выше, и составляет $\sim 100 \div 200 \text{ Э}$ (рис. 4). Значение эффективного g -фактора здесь практи-

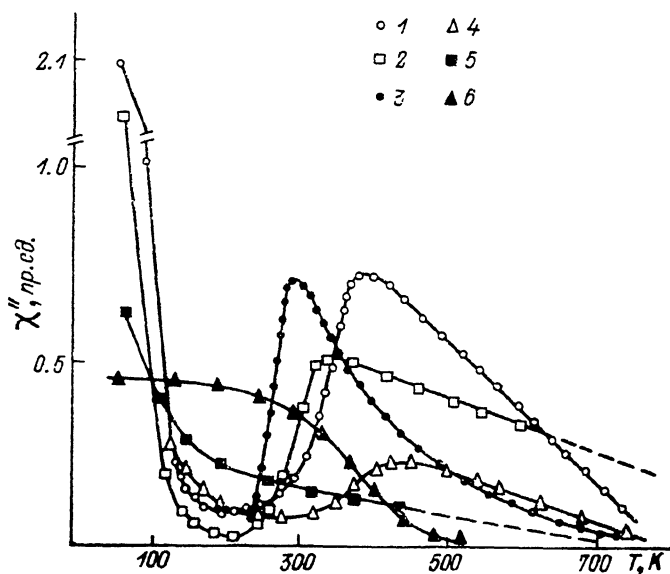


Рис. 5. Температурная зависимость мнимой части магнитной восприимчивости χ'' при различных временах отжига.

1 — 30, 2 — 60, 3 — 15, 4 — 10, 5 — 5, 6 — 60 с (гексагональная фаза).

чески совпадало со значением g -фактора узкой линии и равно 2.07. Величина истинного g -фактора точно совпадает с узкой линией, где $g=2.002$.

г) И з о т р о п н ы й п о л и а ц е т и л е н. В изотропном ПА, как правило, наблюдались только линии ЭФР, имеющие $\Delta H_{1/2} \sim 2 \div 3 \text{ Э}$. Здесь в зависимости от величины y наблюдается несколько магнитоупорядоченных фаз: ферромагнитная с $y < 0.5$, ферримагнитная с $y \sim 0.75$, спиновое стекло. Рассмотрим зависимости χ'' от температуры для каждой из этих фаз (рис. 5). Прежде всего для ферромагнетика точка Кюри составляет $\sim 225 \div 270 \text{ К}$ и зависит от y . Выше точки Кюри наблюдаются зависимости χ'' от температуры, которые достаточно хорошо описываются законом Кюри—Вейса. При $y > 0.5$ зависимости восприимчивости χ'' от температуры отличны от известных магнитоупорядоченных материалов, так как в высокотемпературной области имеется максимум в зависимости χ'' . Причем значения температур этого максимума не зависят от способа синтеза аморфного ПА и составляют $\sim 290 \div 420 \text{ К}$. Выше и ниже этих температур величина $\chi'' \sim T$. В высокотемпературной области не удается наблюдать перехода этого закона к обычной зависимости для парамагнетиков типа закона Кюри—Вейса. Это указывает на то, что данная особенность связана со свойствами цепи, а поведение ПА аналогично поведению суперпарамагнетика, в котором ширина и интенсивность линии ЭФР зависят от времени флуктуации магнитного момента τ_c .

3. Модель магнитного полимера на основе полиацетилена

Описанные свойства нескомпенсированного ПА являются следствием сильного взаимодействия спинов на соседних атомах полимерной молекулы. Вообще говоря, возникновение магнитного момента в такой молекуле является достаточно очевидным, так как, согласно правилу Хунда, в рамках теории молекулярных орбиталей минимальной энергией обладает система с наивысшей мультиплетностью. Фазовые переходы, описанные выше, — это результат взаимодействия спиновых моментов с фоно-

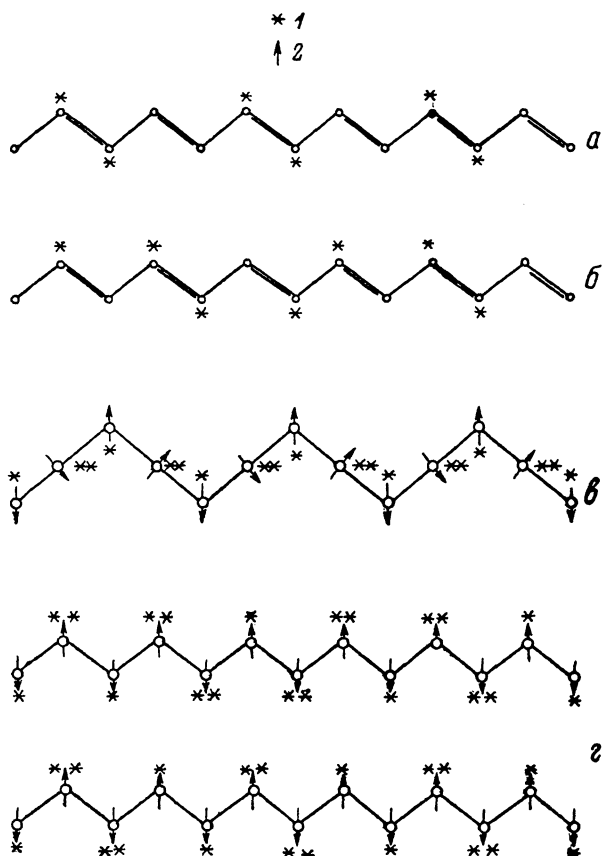


Рис. 6. Модели цепочек ПА в магнитной фазе.

а, б — в основном состоянии; в, г — в вырожденном состоянии. 1 — спин, 2 — ориентация спина.

нами. Такое рассмотрение удобнее всего проводить в рамках модели Рудермана—Киттеля—Касуйи—Иосиды (РККИ). Правомерность этой модели следует из того, что молекулу ПА с числом атомов углерода $n > 40$ можно рассматривать как одномерно-металлическую систему выше перехода Пайерлса и как полупроводник с широкой запрещенной зоной ниже его. Поэтому в нескомпенсированном ПА имеются парамагнитные центры со спином $1/2$ и орбитальным квантовым числом $L=1$ p -электроны, а также подвижные электроны — электроны проводимости, плотность которых равна числу узлов в молекуле ПА. Косвенный обмен между неподвижными узлами может привести к различным конфигурациям спинов на узлах, зависит от величины u и ближнего кристаллического порядка. В предельном случае $u=2$ возможно несколько типов упорядочения спинов. Они приведены на рис. 6. Здесь наиболее типично ферромагнитное состояние с двумя подрешетками с магнитными моментами M_a и M_b , которые можно определить из данных по магнитному резонансу. Так как нет осно-

ваний предполагать различие спектроскопических факторов на узлах и $g_a \sim g_b$, то значение магнитной восприимчивости определяется достаточно простым выражением $\chi^+ \approx \gamma_{\text{эф}} (M_a - M_b) / (\omega - \omega_0)$ [10]. Отсюда следует, что величина χ^+ в основном определяется значением обменных интегралов при данной температуре.

Характер изменений суммарной намагниченности $M = M_a - M_b$ до парамагнитной области типичен для ферримагнетика [13]. При больших $y < 0.5$ выше T_c достаточно хорошо соблюдается закон Кюри—Вейса и $\chi'' \sim (T - T_c)^{-1}$. Когда $y > 0.5$, то $M \sim T - T_c$. Вообще говоря, это типично для суперпарамагнетика с определенными размерами частиц, и отсюда может быть оценена длина цепочки [14]. Для этого воспользуемся формулой Ланжевена для суперпарамагнетика

$$\frac{MI_0}{I_s} = I_0 V_0 \int \left[\text{cth} \left(\frac{VI_s H}{kT} \right) - \frac{kT}{VI_s H} \right] f(V) dV,$$

I_s — намагниченность насыщения, V_0 — максимальный объем частиц, $f(V)$ — функция распределения частиц по размерам.

При равномерном распределении частиц по размерам и $kT \gg VI_s H$ имеем $M \sim I_s V_0 (1 - kT / I_s H)$. Используя величины намагниченности 1 ед. СГСМ, получаем, что линейная зависимость M от температуры имеет место при размерах частиц $\sim 500 \text{ \AA}$. По-видимому, при больших временах отжига размеры частиц суперпарамагнетика уменьшаются, поэтому в высокотемпературной области такое соединение ведет себя аналогично обычному парамагнетику.

Таким образом, в нескомпенсированном ПА, где имеются узлы с отличным от нуля магнитным моментом, ниже критической температуры возникает ферримагнитное состояние. Величины спонтанной намагниченности, как правило, составляют 1—30 ед. СГСМ/моль и зависят от степени кристалличности ПА. Выше не уточнялась пространственная ориентация спинов, но в рамках модели РККИ это должны быть спиральные структуры. На сегодня уточнение таких деталей не представляется возможным.

Укажем, что в работе Овчинникова и Черановского [15] проведена оценка температуры Кюри для спиновой решетки непроводящих полиалильных цепочек. В ситуации, описанной выше, основную роль играет обменное взаимодействие посредством электронов проводимости.

Л и т е р а т у р а

- [1] Коршак Ю. В., Овчинников А. А., Шапиро А. М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 399—402.
- [2] Овчинников А. А. // ДАН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 928—931.
- [3] Kikai K., Ishizu K., Iizuki M. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. N 11. P. 3578—3580.
- [4] Бразовский С. А. // Автореф. докт. дис. М., 1983. С. 112—121.
- [5] Neel O. A. // J. Am. Geoph. 1949. P. 99—136.
- [6] Michon P., Rassat A. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 696—702.
- [7] Федоров В. Б. // Тр. ФИАН. 1969. Т. 49. С. 104—160.
- [8] Yehata S., Kaufer J., Woerner T. et al. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. N 13. P. 1123—1126.
- [9] Бразовский С. А., Кирова Н. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 1. С. 6—10.
- [10] Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. М., 1985.
- [11] Yafet Y. // Phys. Rev. B. 1987. V. 7. P. 3948—3949.
- [12] Чувыров А. Н., Леплягин Г. В., Корнилов В. М., Лебедев Ю. А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. № 1. С. 276—285.
- [13] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1972.
- [14] Kneller E. Ferromagnetismus. Berlin, 1962. S. 61—85.
- [15] Овчинников А. А., Черановский В. О. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3100—3107.