

ОРГАНИЧЕСКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК

Ю.В.Коршак, А.А.Овчинников, А.М.Шапиро,

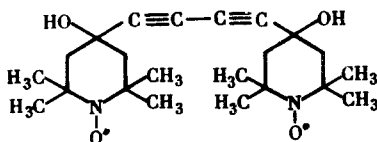
Т.В.Медведева, В.Н.Спектор

Сообщается о получении чисто органического полимерного ферромагнетика на основе полидиалетилена. Измерена температура Кюри (150 – 190°С) и намагниченность порошкового образца. Из полимерного материала сепарацией в поле постоянного магнита выделены ферромагнитные частицы с остаточной намагниченностью выше 1 Гс.

В настоящее время синтезирован и исследован широкий круг низкоразмерных органических веществ, обладающих полупроводниковыми, металлическими и сверхпроводящими свойствами. В работе ¹ был поставлен вопрос о возможности синтеза чисто органических ферромагнетиков и предложен принцип построения полимерных полирадикалов, обладающих в основном состоянии спином, пропорциональным числу звеньев в полимере. В работе ² обсуждается вопрос об организации таких молекул в трехмерное тело, обладающее спонтанной намагниченностью. Следует отметить также несколько попыток получения органических ферромагнетиков на основе монокристаллов стабильных радикалов ³⁻⁶.

В работе приведены результаты исследований свойств органического полимерного ферромагнетика.

Первый этап синтеза связан с получением стабильных нитроксильных бирадикалов на основе диацетиленов с химической структурой ⁷:



$$T_{пл} = 145^{\circ}\text{C}$$

	Вычислено	Найдено
% C	67,66	67,30
% H	8,77	9,02
% N	7,17	7,16

1,4-бис-(2, 2, 6, 6-тетраметил-4-окси-4-пиперидил-1-оксил)-бутадиин (БИПО).

Полученный диацетилен образует хорошие монокристаллы, которые под действием света или повышенных температур (80 – 100°С) претерпевают полимеризацию, превращаясь в полимерные моно- и поликристаллы. Не останавливаясь на чисто химических проблемах, укажем, что такая программа была выполнена, и нами получены как мономерные, так и полимерные поликристаллические образцы, причем последние обладают спонтанной намагниченностью.

Методом атомно-абсорбционного анализа в исследованных образцах полидиациленов не обнаружено присутствия переходных металлов (Fe, Ni, Co). Предельная чувствительность метода по этим элементам составляет $1,5 \cdot 10^{-3} \%$.

Исходный мономер — порошок красного цвета с $1,2 \cdot 10^{21}$ спин·см⁻³. Магнитная восприимчивость как функция температуры приведена на рис. 1. Она хорошо описывается формулой

$$\chi_M(T) = \frac{C}{T + \Theta_a}, \quad (1)$$

где $C = 7,7 \cdot 10^{-4}$ град·см³·г⁻¹ и $\Theta_a \approx 2$ К. Таким образом, восприимчивость соответствует антиферромагнитному поведению образца с температурой Нееля в области 1 К. Измерения проводились на весах Фарадея от температуры 1,7 К.

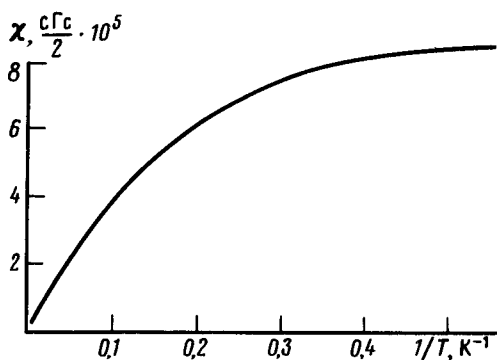


Рис. 1

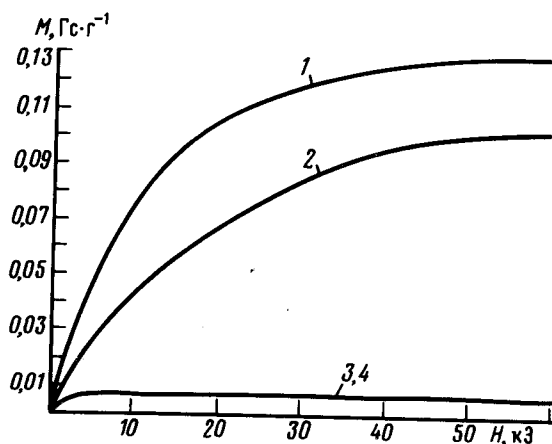


Рис. 2

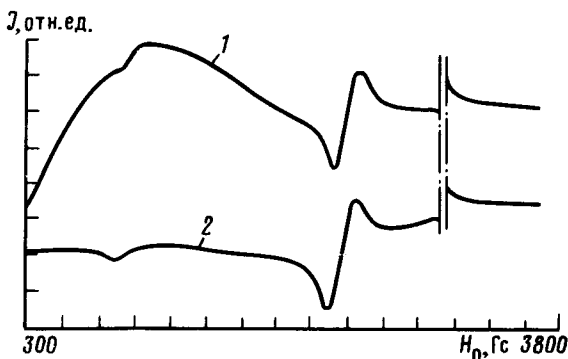


Рис. 3

Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости БИПО

Рис. 2. Зависимость намагниченности полиБИПО от напряженности магнитного поля при различных температурах: кривая 1 — 1,7; кривая 2 — 4,2; кривая 3 — 25 и кривая 4 — 90 К

Рис. 3. Спектры ЭПР полиБИПО в двух установках — кривая 1 — по полю и кривая 2 — перпендикулярно полю

При полимеризации образца под действием света он превращался в порошок черного цвета. Снимались кривые намагниченности этих полимерных образцов в широкой области температур. На рис. 2 приведены кривые намагниченности при температурах 1,7; 4,2; 25 и 90 К, причем из магнитного момента образца при 25 и 90 К вычиталась его диамагнитная составляющая. При низких температурах (1,7 и 4,2 К) вклад парамагнитной составляющей весьма велик и соответствует $0,5 \cdot 10^{19}$ спин·см⁻³, поэтому показательными для измерения спонтанной намагниченности являются кривые 3 и 4, имеющие характерный для ферромагнетиков вид. Спонтанная намагниченность составляет $I_s = 0,022$ Гс. Заметим, что теоретическая намагниченность достигает значения I_s (теор) = 24 Гс. Таким образом, данный образец показывает лишь 0,1 % теоретической намагниченности. Это указывает на то, что лишь незначительная доля кристаллитов обладает ферромагнитными свойствами. Величина намагниченности от образца к образцу сильно меняется, что связано с плохо поддающимися контролю условиями роста кристаллитов в процессе полимеризации. Однако магнитной сепарацией

удается отобрать частицы с намагниченностью больше 1 Гс, заметно реагирующие на поле постоянного магнита.

В спектрах ЭПР ($\nu = 3$ см) имеется два хорошо воспроизводимых на разных образцах широких пика с максимумами при $H_1 = 1800$ и $H_2 = 5000$ Э. Это соответствует ферромагнитному резонансу в ферромагнетиках типа легкая ось с полем анизотропии $H_A \sim 2400$ Э. Следует сказать, что при обработке кривых (рис. 3) не принимались во внимание размагничивающие факторы и пористость образца. Поле $H_A = 2400$ Э хорошо соответствует нулевым полям в органических стабильных бирадикалах или в органических молекулах в триплетном состоянии⁸, Образцы полидиацетиленов обладают сильной магнитной анизотропией (ср. кривые 1 и 2, рис. 3).

Измерение намагниченности магнитометром вибрационного типа с напряженностью поля 0,04 Т в области температур от 0 до 200°С показало, что она пропадает в области температур 150 – 190°С. Таким образом, температура Кюри составляет $T_K = 420 \div 460$ К¹⁾. Заметим, что по порядку величины такая температура может быть получена, если учесть, что мы имеем дело с квазиодномерным сильно анизотропным ферромагнетиком Гайзенберга. Масштаб поперечных обменных интегралов можно получить из Θ_a для мономера ($J_{\perp} \sim 2$ К). Обменные интегралы вдоль цепи составляют $J_{\parallel} \sim 1$ эВ. В спин-волновом приближении

$$T_K \sim 2\sqrt{J_{\perp}J_{\parallel}} \sim 280 \text{ К} . \quad (2)$$

Эти оценки претендуют, конечно, только на порядок величины.

Нами получена дифрактограмма полимерного образца, из которой видно, что материал характеризуется отсутствием дальнего порядка и высокой упаковочной анизотропией ($S'_{h/2} : S''_{h/2} = 0,3$).

Таким образом, кристалл полидиацетилена — полиБИЮ — является квазиодномерным органическим ферромагнетиком типа легкая ось с температурой Кюри в области 420 – 460 К.

В заключение благодарим Корытова В.В., Мальцева Н.А., Мамсурову Л.Г., Трусевича Н.Г. за помощь в проведении измерений. Особую признательность выражаем Бучаченко А.Л. за интерес к работе и плодотворное обсуждение. Благодарим также проф. К.Ито за присылку препринта его работы.

Литература

1. Овчинников А.А. Докл. АН СССР, 1977, **236**, 928; Theor. Chim. Acta, 1978,
2. Бучаченко А.Л. Докл. АН СССР, 1979, **244**, 1146; Химическая физика, 1984, **3**, 3.
3. Saint Payl M., Veyret C. Phys. Lett., 1973, **45A**, 362.
4. Mukai K., Nishiguchi H., Degnehi V. J. Phys. Soc., Japan, 1967, **23**, 125.
5. Mukai K., Ishizu K., Iizuki M. Bull Chem. Soc., Japan., 1973, **46**, 3579.
6. Teki Y., Takui T., Itoh K., Iwomura H., Kobayashi K. Preparation and ESR Detection of Ground-State Nonet Hydrocarbon, preprint (1985), JACS (в печати).
7. Розанцев Э.Г. Теор. exper. химия, 1966, **2**, 415.
8. Керрингтон А., Мак-Лечлан К. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12 февраля 1986 г.

1) На отдельных образцах намагниченность сохраняется до 515 К.