

АНОМАЛЬНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА (ET)₂C₆₀С.В.Демишев, Л.Векхёйзен¹⁾, В.В.Мошалков⁺, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко,
Н.Г.Спицина*, Э.Б.Ягубский*

Институт общей физики РАН, 117942 Москва, Россия

⁺Laboratorium voor Vaste-Stoffysica en Magnetisme, K.U.Leuven
B-3001 Leuven, Belgium*Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 21 апреля 1999 г.

Исследование температурных зависимостей магнитной и диэлектрической проницаемостей в интервале температур $4.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ и полевой зависимости намагничивания $M(B)$ в поле $B \leq 50 \text{ Тл}$ показывает, что магнитные свойства комплекса $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ не могут быть описаны в рамках стандартной модели, предполагающей доминирующий вклад парамагнитной примеси кислорода. Найдено, что у $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ магнетизм определяется диамагнитными свойствами молекул C_{60} и ET и специфическими парамагнитными центрами типа иона C_{60}^- , обладающими аномально низким значением g -фактора $|g| \approx 0.14$. Предложен *experimentum crucis*, позволяющий проверить модель кислородного парамагнитного центра для плёнок чистого C_{60} .

PACS: 75.20.-g, 77.22.-d, 81.05.Tr

1. Согласно распространённой точке зрения, магнитные [1,2] и диэлектрические [3] свойства фуллерена C_{60} определяются примесью кислорода. Например, экспериментальные данные по температурной зависимости магнитной восприимчивости [1,2] можно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\chi(T) = \chi_{dia} + \chi_{para}(T), \quad (1)$$

где χ_{dia} – отрицательная константа, а величина χ_{para} положительна и при понижении температуры увеличивается, следуя закону Кюри $\chi_{para} \sim 1/T$. Именно наличие парамагнитного вклада $\chi_{para}(T)$ принято связывать с примесью кислорода, в то время как диамагнитный вклад χ_{dia} обусловлен внутренними свойствами молекулы C_{60} [1,2]. Дипольные моменты молекул кислорода, по мнению авторов [3], также полностью определяют температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости.

Необходимо отметить, что диэлектрические и магнитные характеристики плёнок C_{60} существенно зависят от условий приготовления и отжига [1–4]: отжиг может изменять как концентрацию примеси кислорода, так и свойства матрицы C_{60} , что затрудняет однозначное разделение этих эффектов. Более перспективными с этой точки зрения могут оказаться монокристаллы комплексов фуллерен – органический донор, характеризующиеся небольшой величиной переноса заряда [5,6]. Такая ситуация реализуется в $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$, где ET – бис (этилендитио) тетрагидрофульвален [5,6].

В настоящей работе мы покажем, что в случае $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ несмотря на то, что температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет вид (1) и сохраняется существенная корреляция между магнитными и диэлектрическими свойствами,

¹⁾ L. Weckhuysen.

магнитные свойства не могут быть удовлетворительно описаны в модели, основанной на примеси кислорода. Более того, эксперименты, выполненные в сильном магнитном поле $B < 50$ Тл, позволяют заключить, что характеристики гипотетического парамагнитного центра должны быть или существенно модифицированы, или данная модель вообще не может быть использована для объяснения магнитных свойств. Отметим, что магнитные свойства соединений на основе C_{60} и молекулярных комплексов C_{60} в сильном магнитном поле практически не изучены.

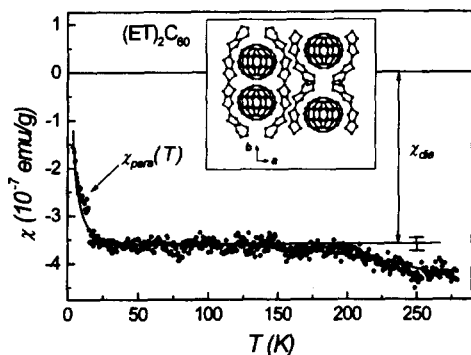


Рис.1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости у $(ET)_2C_{60}$ для $B < 6$ Тл. Точки – эксперимент; сплошная линия – аппроксимация по формуле (2). Статистическая ошибка приближения для параметров, приведенных в тексте, показана на прямой, отвечающей области $\chi_{dia} = const$. На вставке приведена структура $(ET)_2C_{60}$ в кристаллографической плоскости ab

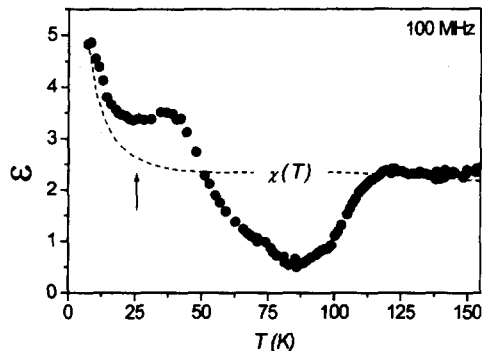


Рис.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости на частоте 100 МГц у $(ET)_2C_{60}$. Штриховой кривой обозначена температурная зависимость χ (результаты подгонки по формуле (2)). Стрелкой отмечен низкотемпературный участок роста $\chi(T)$ и $\epsilon(T)$

2. Эксперименты были выполнены на монокристаллах $(ET)_2C_{60}$, имевших характерные размеры $2 \times 1 \times 0.5$ мм. Структурные характеристики образцов были идентичны полученным ранее в [5,6]. При исследовании намагниченности вектор магнитного поля лежал в кристаллографической плоскости ab (расположение молекул C_{60} и ET в данной плоскости показано на вставке к рис.1).

Температурная зависимость намагниченности $M(T)$ в поле $B \leq 6$ Тл измерялась в диапазоне температур 4.2–300 К на вибрационном магнитометре Oxford Instruments. Полевая зависимость намагниченности $M(B)$ в полях до 50 Тл при гелиевых температурах исследовалась на установке импульсного поля Католического университета г. Левена (Бельгия). Для определения $M(B)$ в сильном поле использовалась индукционная методика [7], причём для точного выделения сигнала, связанного с образцом, применялась как электронная компенсация, так и контрольные эксперименты с пустой измерительной катушкой. Измерения диэлектрических свойств $(ET)_2C_{60}$ в диапазоне 10 – 100 МГц производилось с помощью установки на базе измерителя импеданса HP4191A, описанной в [8].

3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $(ET)_2C_{60}$ показана на рис.1. Видно, что качественно кривая $\chi(T)$ соответствует формуле (1): при комнатной температуре $\chi(T) < 0$, а для $T < 25$ К наблюдается "парамагнитный" рост χ . Вместе с тем χ_{dia} остаётся постоянной только в области $25 < T < 200$ К, а при $T > 200$ К восприимчивость немного уменьшается с температурой (рис.1). Во

всём температурном диапазоне $1.8 < T < 300$ К для аппроксимации экспериментальных данных $\chi(T)$ может быть использована эмпирическая формула

$$\chi(T) = a + bT + cT^2 + p/T, \quad (2)$$

где $a = -4.03 \cdot 10^{-7}$, $b = 5.6 \cdot 10^{-10}$, $c = -2.42 \cdot 10^{-12}$, $p = 1.05 \cdot 10^{-6}$, $\chi(T)$ измеряется в $\text{см}^3/\text{г}$ (emu/g), а T – в К.

Обращает на себя внимание, что в области плато $25 \text{ К} < T < 200 \text{ К}$ $\chi \approx -3.5 \times 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$. Это значение практически совпадает с величиной χ_{dia} для C_{60} [1,2]. Однако в 1 г C_{60} содержится $8.6 \cdot 10^{20}$ молекул C_{60} , в то время как $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ представляет собой разбавленную систему, в 1 г которой содержится $4 \cdot 10^{20}$ молекул C_{60} . В результате диамагнитный отклик на молекулу C_{60} у $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ оказывается приблизительно вдвое больше, чем в чистом C_{60} . Естественно предположить, что "дополнительный диамагнетизм" у $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ связан с молекулами ET, обладающими полностью заполненными электронными оболочками и находящимися в основном состоянии. Такая ситуация согласуется с представлением о малой величине переноса заряда в комплексе $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ [5,6], поскольку в случае химической связи с сильным переносом заряда молекулы ET будут проявлять не диамагнитные, а парамагнитные свойства [9].

Отметим, что величина "парамагнитного" вклада в $\chi(T)$ у $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ оказывается значительно меньше, чем у чистого C_{60} , в результате чего исследованные образцы оставались диамагнитными даже при гелиевых температурах (рис.1). На первый взгляд такое поведение можно связать с меньшей концентрацией примеси кислорода в монокристаллах $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ по сравнению с плёнками C_{60} .

С "кислородной моделью" качественно согласуется и корреляция между температурными зависимостями диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и магнитной восприимчивости (рис. 2). Для $T > 100$ К $\epsilon \approx \text{const}$, а для $T < 25$ К на кривой $\epsilon(T)$ наблюдается излом, причём и диэлектрическая проницаемость, и магнитная восприимчивость увеличиваются при понижении температуры. Отметим, что минимум $\epsilon(T)$ в окрестности $T \approx 80$ К (рис.2), по видимому связан с тем, что в этой области температур происходит "замерзание" вращения молекул C_{60} (переход порядок – беспорядок [1]). Согласно данным работы [10], частота дипольных переходов в этой области оказывается порядка частоты измерений $f \approx 10 - 100$ МГц, что и приводит к особенности в температурной зависимости $\epsilon(T)$. Более подробное описание диэлектрической релаксации у $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ является предметом отдельного сообщения.

4. Если модель парамагнитной примеси кислорода справедлива, то полевая зависимость намагниченности $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ при низких температурах должна быть существенно нелинейной. Из формулы (1) следует выражение

$$M(B, T) = M(B, T)_{para} + M(B, T)_{dia} \equiv \frac{3\chi_{para}(T)k_B T}{(J+1)g\mu_B} B_J \left(\frac{g\mu_B J B}{k_B T} \right) + M_{dia}(B, T), \quad (3)$$

в котором в первом приближении $M_{dia}(B, T) = \chi_{dia} B$. В формуле (3) $B_J(\chi)$ – функция Бриллюэна, g -фактор Ланде и полный момент J задают характеристики парамагнитной примеси, $\chi_{para}(T)$ описывается законом Кюри. Однако, хотя при $T \leq 25$ К амплитуды χ_{para} и χ_{dia} у $(\text{ET})_2\text{C}_{60}$ сравнимы (рис.1), было обнаружено, что вплоть до полей $B = 6$ Тл, достижимых на вибрационном магнитометре, намагниченность образца была пропорциональна полю $M \sim B$.

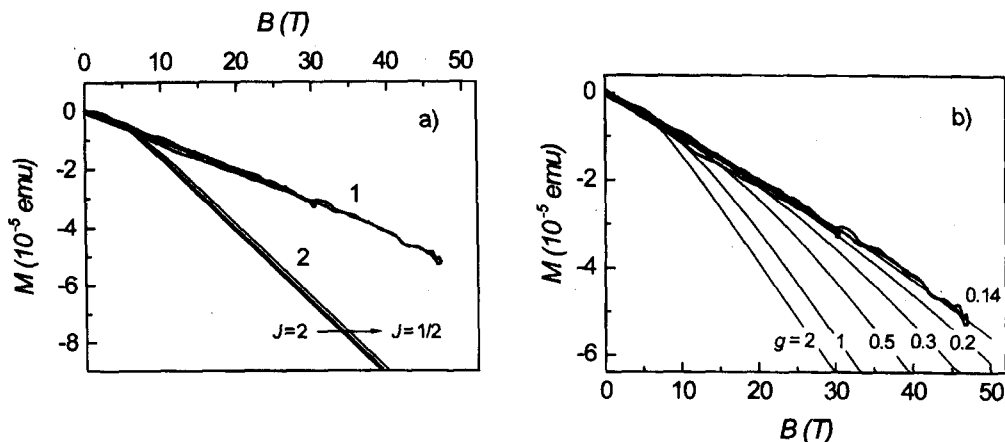


Рис.3. а) Экспериментальная полевая зависимость магнитного момента при $T = 4.2$ К (1) и результаты расчёта в модели парамагнитной примеси кислорода (2). б) Модельный расчёт для парамагнитного центра с перенормированной величиной g -фактора (см. текст); цифры у кривых соответствуют значениям g -фактора

Измерения $M(B)$ при $T = 4.2$ К, выполненные в импульсном поле до 50 Тл, показали, что полевая зависимость магнитного момента остаётся линейной для $B \leq 30$ Тл, а при $B > 30$ Тл наблюдается небольшое отклонение вниз от линейной асимптотики (рис.3а, кривая 1).

Так как по данным ЭПР [4] для примеси кислорода в C_{60} g -фактор $g \approx 2$, то орбитальный момент можно считать замороженным [11]. Тогда в наиболее общем случае параметр J в формуле (3) может изменяться в пределах от $J = 1/2$ (ион O^-) до $J = 2$ (молекула O_2). Поскольку значения χ_{para} и χ_{dia} при $T = 4.2$ К известны (рис.1), то формула (3) не содержит других свободных параметров, кроме полного момента J . Семейство кривых $M(B, T = 4.2$ К) рассчитанных с помощью (3) для различных J ($J = 1/2, 1, 3/2, 2$) приведено на рис.3а (кривые 2). Сравнивая результаты расчёта с экспериментом (рис.3а, кривые 1 и 2), легко видеть, что экспериментальные данные по полевой зависимости намагниченности нельзя объяснить в рамках гипотезы о парамагнитной примеси кислорода.

Тем не менее, модель парамагнитного центра (формула (3)) может быть использована для количественного описания данных $M(B)$, если допустить возможность сильной перенормировки g -фактора. Для оценки положим $J = 1/2$, тогда из данных рис.3б следует, что у $(ET)_2C_{60}$ должно быть $g \approx 0.14$. Отметим, что формула (3) правильно передаёт кривизну экспериментальной кривой $M(B)$ (рис.3).

Таким образом, гипотетический парамагнитный центр в $(ET)_2C_{60}$, по-видимому, должен обладать аномально малыми значениями g -фактора. В принципе, для $(ET)_2C_{60}$ роль такого центра могла бы играть заряженная молекула ET, однако в настоящее время неизвестны экспериментальные данные, свидетельствующие о малой величине g -фактора у этих молекул. В то же время, сильная перенормировка g -фактора предсказана для иона C_{60}^- , в основном состоянии которого можно ожидать малого отрицательного значения $g \approx -0.1$ [12], возникающего в результате динамического эффекта Яна-Теллера. В случае $(ET)_2C_{60}$ известно, что избыточная электронная плотность локализована на молекуле C_{60} [13], поэтому существование

дефектов типа C_{60}^- представляется нам весьма вероятным. Отметим, что формула (3) не зависит от знака g -фактора, и поэтому данные рис.3b могут рассматриваться в качестве подтверждения модели, в которой роль парамагнитного центра играет ион C_{60}^- . При этом найденное значение $|g| \approx 0.14$ близко к теоретической величине $|g| \approx 0.1$, вычисленной в [12] из первых принципов.

Экзотические характеристики гипотетического парамагнитного центра, необходимые для количественного описания эксперимента с помощью формулы (3), указывают на возможность реализации альтернативных физических механизмов, обуславливающих аномалии магнитных свойств C_{60} и не связанных с магнитными примесями. В качестве примера рассмотрим классическое выражение для диамагнитной восприимчивости молекулы [14],

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{k=1}^z \langle nm | r_k^2 | nm \rangle + \frac{3}{2} \sum_{n',m'} \frac{|\langle n, m | \hat{M}(0) | n', m' \rangle|^2}{E_{n',m'} - E_{nm}}, \quad (4)$$

где второй член описывает парамагнетизм Ван Флека (обозначения в формуле (4) идентичны использованным в [14]). Известно, что для сферически-симметричных состояний все недиагональные элементы при $n'm' = nm$ равны нулю и второе слагаемое в формуле (4) исчезает [14]. Поэтому величину χ можно связать с симметрией и пространственными характеристиками волновых функций молекул, образующих комплекс. С этой точки зрения данные рис.1 отражают возможное изменение геометрии связей молекул C_{60} и(или) ET в кристалле при понижении температуры, приводящее к возрастанию парамагнетизма Ван Флека, компенсирующего первое слагаемое в формуле (4). Существенно, что в области применимости соотношения (4) $M(B) = \chi B$ [14] и полевая зависимость намагниченности должна быть близка к линейной во всем исследованном температурном диапазоне (в том числе и в области $T < 25$ К, где наблюдается частичная компенсация диамагнитного вклада парамагнитным). Таким образом, данный механизм позволяет объяснить слабую нелинейность полевой зависимости $M(B)$ при гелиевых температурах (рис.3), однако причина возможных изменений структуры связей у $(ET)_2C_{60}$ при низких температурах остается невыясненной.

5. Проведённый анализ экспериментальных результатов показывает, что магнитные свойства $(ET)_2C_{60}$ не связаны с парамагнитной примесью кислорода и отражают внутренние свойства кристалла. При этом наиболее вероятной оказывается ситуация, в которой дамагнетизм определяется свойствами нейтральных молекул C_{60} и ET, а парамагнетизм – специфическими парамагнитными дефектами типа иона C_{60}^- , обладающими аномально низким значением g -фактора $|g| \approx 0.14$. В такой ситуации корреляция между магнитными и диэлектрическими свойствами $(ET)_2C_{60}$ указывает на то, что и диэлектрическая проницаемость зависит не от примеси кислорода, а определяется внутренними свойствами материала. Отметим, что к сходному выводу пришли авторы работы [10], в которой были исследованы диэлектрические свойства плёнок C_{60} .

Данные настоящего исследования ставят под сомнение адекватность "кислородной" интерпретации магнитных свойств чистого C_{60} . Используя формулу (3) и литературные данные $\chi(T)$ [1,2] для C_{60} , легко рассчитать возможный вид полевой зависимости намагниченности для парамагнитной примеси с $g = 2$ и $J = 1/2$ (рис.4). Видно, что при гелиевых температурах в окрестности $B \approx 7$ Тл должна

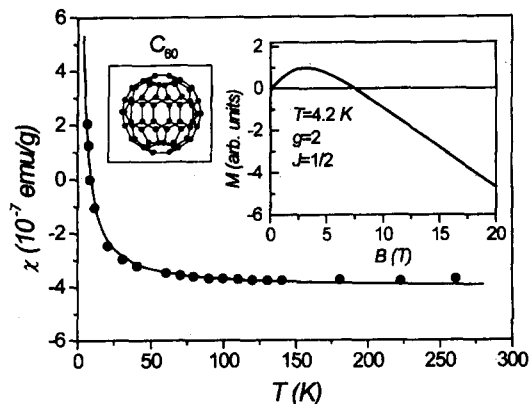


Рис.4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости у чистого C_{60} по данным [1,2] и ожидаемый ход кривой $M(B)$ в модели парамагнитного центра с $g = 2$ и $J = 1/2$

иметь место сильная нелинейность и инверсия знака M (вставка на рис.4). В то же время, если представления, развитые в настоящей работе, применимы для чистого C_{60} , то, по-видимому, следует ожидать более слабой, близкой к линейной, зависимости $M(B)$. Таким образом, исследование магнитных свойств фуллеренов в сильном магнитном поле приобретает характер *experimentum crucis* для модели, основанной на парамагнитной примеси кислорода, что делает весьма актуальными дальнейшие эксперименты в этой области.

Авторы благодарны Ф.Херлаху (F.Herlach) за полезное обсуждение результатов. Работа выполнена в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры" Министерства науки Российской Федерации при дополнительной поддержке грантами Российского фонда фундаментальных исследований 98-02-17163 и 98-03-32648, INTAS 96-0451, ERB IC15 CT98 0812 и грантом Президента Российской Федерации 96-15-96929. СВД признателен за финансовую поддержку от Католического университета г. Левена. Работа в Левене поддержана программами GOA и "FWO-Vlaanderen".

1. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, and P.C.Eclund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996, p. 739.
2. V.Buntar, H.W.Weber, and M.Ricco, *Solid State Commun.* **98**, 175 (1995).
3. B.Pevzner, A.F.Hebard, and M.S.Dresselhaus, *Phys.Rev.* **B55**, 16439 (1997).
4. Y.Ishijima and T.Ishiguro, *J.Phys.Soc. Japan* **66**, 2948 (1997).
5. A.Izuoka, T.Tachikawa, T.Sugowara et al., *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* №19, 1472 (1992).
6. N.G.Spitsina, V.N.Semkin, and A.Graja, *Acta Physica Polonica* **A87**, 869 (1995).
7. F.Herlach, C.C.Agosta, R.Bogaerts et al., *Physica* **B216**, 161 (1996).
8. С.В.Демисhev, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко и др., *Письма в ЖЭТФ* **65**, 322 (1997).
9. J.Woznitsa, in *Springer tracts in modern physics*, v.134, 1996.
10. P.Mondal, P.Lunkenheimer, and A.Loidl, *Z.Phys.* **B99**, 527 (1996).
11. К.А.Маклочлан, *Магнитный резонанс*, М.: "Химия", 1976, с. 55.
12. E.Tosatti, N.Manini, and O.Gunnarson, *Phys.Rev.* **B54**, 17184 (1996).
13. Ю.М.Шульга, В.И.Рубцов, Н.Г.Спицина, *Журнал физической химии* **70**, 564 (1996).
14. С.В.Вонсовский, *Современное учение о магнетизме*, М.-Л.: Гос. изд-во тех.-теор. лит. 1952, с. 97.