

УДК 541.67+539.199+536.764+538.221

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ  
ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Чугреев А. Л., Мисуркин И. А.

Рассмотрены модели полимерного органического ферромагнетика на основе полиацетилена со свободнорадикальными заместителями и проведена оценка температуры Кюри.

В последнее время в литературе обсуждается возможность создания органических ферромагнетиков [1–5]. В [1] предполагалось, что перспективными кандидатами на эту роль являются полимеры с сопряженными связями (ПСС) со свободнорадикальными заместителями (СРЗ). Регулярное введение СРЗ только к четным (или только к нечетным) атомам сплошной цепи сопряжения,  $\pi$ -электроны которой склонны к установлению антиферромагнитного спинового порядка [6], приведет к поляризации неспаренных электронов СРЗ, так что получится макромолекула с полным спином, пропорциональным ее длине. В настоящей работе этот результат, который является частным случаем теоремы Овчинникова [2] о спине альтернантных систем, получен в приближении самосогласованного поля (ССП). Затем мы рассмотрели модель ферромагнетика, построенного из таких макромолекул, и оценили температуру Кюри.

Большой полный спин макромолекулы еще не достаточен для того, чтобы макроскопический образец был ферромагнетиком (имел полный спин, пропорциональный объему). Обычно макромолекулы разбиты дефектами на фрагменты конечной длины. Если эти фрагменты имеют большой спин, то произойдет или сложение спинов в полный спин, пропорциональный объему, или компенсация спинов. В первом случае ферромагнитное состояние будет существовать при температурах  $T$ , которые ниже критической температуры Кюри:  $T < T_c$ . Мы рассмотрим фрагменты полиацетилена с СРЗ и для некоторых вариантов упаковки этих фрагментов в образце оценим критическую температуру  $T_c$  перехода в ферромагнитное состояние. Длинные фрагменты с большим спином представляют собой участки с ферромагнитным ближним порядком, при взаимодействии между которыми может появиться ферромагнитный дальний порядок. Как мы покажем ниже, критическая температура  $T_c$  перехода в ферромагнитное состояние прямо пропорциональна длине этих фрагментов. Поэтому для получения ферромагнетика с достаточно высокой  $T_c$  лучше строить ферромагнитную структуру из полимерных фрагментов, а не из малых радикалов, что обсуждалось в [3, 4].

Гамильтониан  $\pi$ -электронов полиеновой цепочки  $\text{H}(\text{CHCR}')_{N/2}\text{H}$  со свободнорадикальными заместителями  $\text{R}'$  у четных атомов имеет вид

$$H = -\alpha \sum_{n,\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} - t_{\parallel} \sum_{n,\sigma} (c_{n\sigma}^+ c_{n+1\sigma} + c_{n+1\sigma}^+ c_{n\sigma}) +$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\gamma}{2} \sum_{n,\sigma} c_{n-\sigma}^+ c_{n-\sigma} c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma} + K \sum_m S_z(2m) \bar{S}_z(m) - \\
& - W \sum_{m\sigma} A_{m\sigma}^+ A_{m\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{m\sigma} A_{m-\sigma}^+ A_{m-\sigma} A_{m\sigma}^+ A_{m\sigma},
\end{aligned} \tag{1}$$

где  $c_{n\sigma}$  и  $A_{n\sigma}$  — операторы уничтожения электронов на атомной орбитали (АО) с номером  $n$  и проекцией спина  $\sigma = \pm 1/2$  в полиеновой цепочке и на  $R^*$ ;  $t_{\parallel}$  — резонансный интеграл между соседними АО;  $\gamma$  — параметр отталкивания  $\pi$ -электронов на одной АО;  $\alpha$  и  $W$  — параметры притяжения электронов к атомному остову на цепочке и на СРЗ соответственно;  $U$  — параметр отталкивания электронов на СРЗ, а  $K$  — константа эффективного обменного взаимодействия  $\pi$ -электронов цепочки с неспаренными электронами СРЗ. Учтя резонансное взаимодействие СРЗ с  $\pi$ -системой полиена во втором порядке теории возмущений, мы оценили  $K = 0,86$  эВ для  $R^*$  в виде метиленового радикала  $-\dot{C}H_2$ , приняв стандартные значения [7]  $t_{\parallel} = 2,5$  эВ и  $\gamma = 6,0$  эВ для  $\pi$ -системы полиена,  $U = 11,0$  эВ,  $\alpha = W$  для орбиталей  $R^*$ ,  $\beta = t_{\parallel}/\sqrt{2}$  для резонансного интеграла, связывающего полиен с  $R^*$ .

Операторы проекции спина имеют вид

$$S_z(n) = \sum_{\sigma} \sigma c_{n\sigma}^+ c_{n\sigma}, \quad \bar{S}_z(n) = \sum_{\tau} \tau A_{n\tau}^+, \quad \sigma, \tau = \pm \frac{1}{2}. \tag{2}$$

Применяя метод уравнений движения и приближение ССП [7], получим систему уравнений

$$\begin{aligned}
i \frac{\partial c_{2n+1\sigma}}{\partial t} &= -\alpha c_{2n+1\sigma} - t_{\parallel} (c_{2n+2\sigma} + c_{2n\sigma}) + \gamma (1/2 - \delta_{-\sigma}) c_{2n+1\sigma}, \\
i \frac{\partial c_{2n\sigma}}{\partial t} &= -\alpha c_{2n\sigma} - t_{\parallel} (c_{2n-1\sigma} + c_{2n+1\sigma}) + \gamma (1/2 + \delta_{-\sigma}) c_{2n\sigma} + \\
& + \frac{K\sigma}{2} \langle \bar{S}_z(n) \rangle c_{2n\sigma},
\end{aligned} \tag{3}$$

$$i \frac{\partial A_{n\sigma}}{\partial t} = \varepsilon(\sigma) A_{n\sigma}, \quad \varepsilon(\sigma) = -W + U \langle A_{n-\sigma}^+ A_{n-\sigma} \rangle + K\sigma \sum_{\tau} \tau \delta_{\tau}.$$

Энергия электрона на  $R^*$   $\varepsilon(\sigma)$  зависит от проекции спина. Заполнив электронами состояния с наименьшими энергиями, получим, что все неспаренные электроны СРЗ имеют одну и ту же проекцию спина. Полная проекция спина фрагмента пропорциональна числу СРЗ:  $|S_z| = N/4$ . С учетом такого распределения электронов по орбиталам СРЗ получаем следующие условия самосогласования для параметра вариационной функции  $\delta = \delta_{1/2} = -\delta_{-1/2}$ :

$$\delta = \frac{D(\delta)K(k)}{\pi(D^2(\delta) + 4t_{\parallel}^2)^{1/2}}, \quad k^2 = \frac{4t_{\parallel}^2}{4t_{\parallel}^2 + D^2(\delta)}, \quad D(\delta) = \gamma\delta + K/8, \tag{4}$$

где  $K(k)$  — полный эллиптический интеграл первого рода. В отличие от случая полиена [7], здесь нет решения  $\delta = 0$ . Волновая функция фрагмен

а с СРЗ имеет вид

$$\Phi = \prod_n A_{nS/2}^+ \prod_{|k| < k_F} f_{k-1/2}^+ f_{k+1/2}^+ |0\rangle,$$

$$f_{k\sigma} = \cos \theta_k a_{k\sigma} + 2S\sigma \sin \theta_k a_{\bar{k}\sigma},$$

$$\sin 2\theta_k = \frac{D(\delta)}{(D^2(\delta) + 4t_{\parallel}^2 \cos^2 k)^{1/2}}, \quad \bar{k} = k + 2k_F,$$

$$k_F = \pi/2, \quad a_{k\sigma} = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_n \exp(-ikn) c_{n\sigma} \quad (5)$$

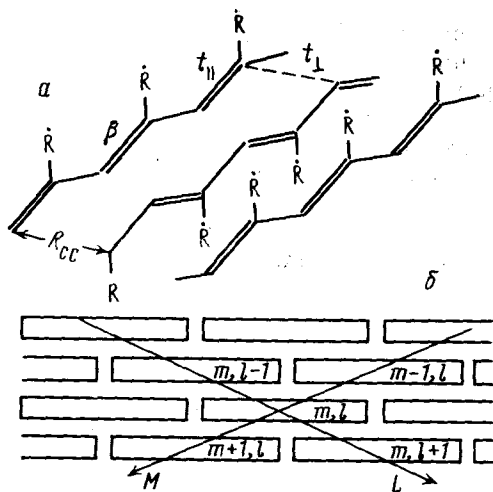
$S = \pm 1$  — фазовый множитель.

Учтем резонансное взаимодействие между цепочками, рассмотрев простую модель упаковки фрагментов. Возьмем полиеновые цепочки с СРЗ четных атомов углерода и предположим, что длины всех цепочек одинаковы. Цепочки расположим в двумерный слой так, что четные атомы цепи сопряжения одного фрагмента (имеющие СРЗ) резонансно взаимодействовали с нечетными атомами (без СРЗ) соседних цепочек (рисунок, а). Предположим, что две соседние цепочки длины  $N$  перекрываются друг с другом на длине  $N/2$ , так что цепочки образуют идеальную двумерную решетку (см. рисунок, б). При таком расположении каждый фрагмент имеет четыре эквивалентных соседа. Длины фрагментов сплошного сопряжения в любом ПСС неодинаковы и распределены хаотически, так что регулярная модель является только первым приближением к задаче.

Волновая функция всей системы имеет вид:  $\Phi = \prod_{m,l} \Phi(m, l)$ ,

где  $\Phi(m, l)$  — волновые функции отдельных фрагментов вида

(5), где  $S$  заменено  $S_{ml}$ . Каждый фрагмент  $(m, l)$  характеризуется фазой  $S_{ml} = \pm 1$ . Два значения  $S_{ml}$  отвечают двум значениям проекции полного спина фрагмента  $S_z(m, l) = \pm N/4$ . Резонансное взаимодействие между цепочками



Взаимное расположение фрагментов  $N(CHCR^*)_{N/2}H$  (а) и схема идеальной упаковки одинаковых фрагментов (б) двумерного слоя органического ферромагнетика

$$H_I = -t_{\perp} \sum_{m,l} \sum_{n\sigma} [c_{mln\sigma}^+ (c_{m+1l+n+\frac{N}{2}\sigma} + c_{ml+1n+\frac{N}{2}\sigma}) + \text{э.с.}] \quad (6)$$

тем во втором порядке теории возмущений, используя методику проецирования на состояния с нулевым переносом заряда между цепочками [9]. В отсутствие взаимодействия между цепочками состояния, отличающиеся распределением значений  $S_{ml}$ , имеют одинаковую энергию.

Поправка второго порядка теории возмущений по  $t_{\perp}$  к энергии системы как функция от  $S_{mi}$  имеет вид гамильтониана двумерной модели Изинга на квадратной решетке, где роль переменных играют фазы  $S_{mi}$

$$E = -I \sum_{mi} S_{mi} (S_{m+1i} + S_{mi+1}). \quad (7)$$

Здесь  $I$  имеет вид

$$I = N t_{\perp}^2 E(k) / 4\pi [4t_{\parallel}^2 + D^2(\delta)]^{1/2}, \quad (8)$$

где  $E(k)$  — полный эллиптический интеграл второго рода. Величина  $I > 0$ , так что минимальной энергией обладает состояние с одинаковыми фазами на всех фрагментах. В этом состоянии  $S_z(m, l) = N/4$  для всех  $(m, l)$ , т. е. состояние ферромагнитно: проекция полного спина пропорциональна объему образца.

Ферромагнитное состояние в модели Изинга сохраняется при  $T < T_I$ , где  $T_I$  определяется по формуле Онсагера [10]

$$T_I = -2I / \ln(\sqrt{2} - 1) = 2,26I. \quad (9)$$

Мы оценили  $T_I$ , приняв  $N=30$  по данным о средней длине фрагмента сплошного сопряжения в полиацетилене [11]. Резонансный интеграл между АО ближайших атомов углерода соседних цепей оценим согласно [12]:  $t_{\perp} = 21S_{CC}$  эВ, где  $S_{CC}$  — интеграл перекрывания АО углерода. Полагая межатомное расстояние равным  $R_{CC} = 4,2 \text{ \AA}$ , как между осями молекул в кристаллическом полиацетилене [13], получим  $t_{\perp} = 0,092 \text{ эВ}$  и  $T_I = 120 \text{ К}$ . Заметим, что характерная температура  $T_{SF}$ , связанная с переворотами спинов внутри одного фрагмента — нарушением ближнего ферромагнитного порядка, намного выше, чем полученная нами оценка:  $T_{SF} = \varepsilon^{(1/2)} - \varepsilon^{(-1/2)} = K\delta = 2100 \text{ К} \gg T_I$ . При таких значениях  $R_{CC}$  температура Кюри  $T_c$  определяется межмолекулярным взаимодействием  $T_c = T_I$ . Для  $R_{CC} = 3,55 \text{ \AA}$ , как в кристалле пирена [14], получим  $t_{\perp} = 0,42 \text{ эВ}$ , что приведет к  $T_c = T_I = T_{SF} = 2200 \text{ К}$ .

Эти оценки получены для гипотетических структур с метиленовыми радикалами в качестве СРЗ. Если в качестве СРЗ использовать более стабильные заместители типа феноксильных [1, 2] или нитроксильных [4] радикалов, то из-за делокализации неспаренного электрона по СРЗ обменный параметр  $K$  приобретает дополнительный множитель  $\rho_s$  — спиновую плотность на атоме СРЗ, непосредственно связанном с полиеновой цепочкой. Оценка параметра  $\rho_s$  по методу Хюккеля для бензильного радикала дает  $\rho_s = 0,143$ , а для феноксильного радикала  $\rho_s = 0,197$  (параметры по Стрейтвизеру) и  $\rho_s = 0,259$  (параметры по Пюльманам) (см. [15]). При  $R_{CC} = 3,55 \text{ \AA}$  получим в итоге более реалистические оценки:  $T_c = T_{SF} = 300 \text{ К}$ , если СРЗ — бензильный радикал, и  $T_c = T_{SF} = 415 \div 540 \text{ К}$ , если СРЗ — феноксильный радикал. Эти значения следует принять за температуру Кюри для полимерного ферромагнетика. Чтобы исключить стерические затруднения при замене метиленовых радикалов на более объемные (бензильные, феноксильные), последние следует вводить не у всех четных атомов полиена, а у каждого четвертого. Это уменьшит вдвое полный спин, но практически не изменит оценок критических температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 1833.
2. Овчинников А. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 928.
3. Бучаченко А. Л. // Там же. 1979. Т. 244. № 5. С. 1146.

4. Бучаченко А. Л. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 1. С. 3.
5. Коршақ Ю. В., Овчинников А. А., Шапиро А. М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. № 6. С. 309.
6. Misurkin I. A., Ovchinnikov A. A. // Mol. Phys. 1974. V. 27. № 1. P. 237.
7. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. // Теорет. и эксперим. химия. 1967. Т. 3. № 4. С. 431.
8. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. 380 с.
9. Чугреев А. Л., Мисуркин И. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 5. С. 1177.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика/Ч. I. 3-е изд. М.: Наука, 1976. 584 с.
11. Terao T., Maeda S., Yamabe T. et al. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 103. № 5. P. 347.
12. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate Molecular Orbital Theory. N. Y. et al.: McGraw-Hill, 1970. 244 p.
13. Pouget J. P. // Electronic Properties of Polymers and Related Compounds/Ed. H. Kuzmanu, M. Mehring, S. Roth. Berlin et al.: Springer-Verlag, 1985. 374 p.
14. Китаigorодский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
15. Базилевский М. В. Метод молекулярных орбиталей и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969. 304 с.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступила в редакцию  
9.X.1987