

УДК 678:541.67

©1995

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

М. Баран, В. А. Белошенко, В. П. Дьяконов,  
Э. Е. Зубов, А. Набиалек, Р. Шимчак

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
340114, Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 19 декабря 1994 г.)

(Окончательной редакции 4 мая 1995 г.)

С использованием СКВИД-магнитометра в интервале температур  $T = 295 - 5$  К и магнитных полях  $H$  до 6 Т изучено поведение намагниченности  $M$  атактического полипропилена. Показано, что характер зависимости  $M(H, T)$  определяется конкуренцией пара- и диамагнитных вкладов в намагниченность, причем при низких температурах магнитные свойства обуславливаются главным образом парамагнетизмом нескомпенсированных спинов, которые связаны ферромагнитным взаимодействием. Зависимость  $M(H, T)$  удовлетворительно описывается в рамках 1D-Гейзенберговской модели. Определены величины параметра парного обмена,  $g$ -фактора и числа взаимодействующих спинов.

В последние годы значительное внимание уделяется проблеме получения органических магнетиков [1,2]. При этом обеспечение макроскопического магнетизма может достигаться как допированием полимеров ионами переходных металлов, так и формированием структур с собственными нескомпенсированными спинами, обладающих спонтанной намагниченностью [3,4]. Полимеры, допированные магнитными ионами, как правило, проявляют тенденцию к ферромагнитному упорядочению [5]. Большинство органических полирадикалов являются парамагнетиками, хотя уже известны примеры проявления у них антиферромагнетизма при низких температурах [6,7]. Сообщения же об обнаружении ферромагнитного дальнего порядка в недопированных органических полимерах не находят подтверждения [1,2].

Получение полимерных структур с дефектами химических связей молекул, на которых локализуются неспаренные электроны, ответственные за магнетизм, — задача чрезвычайно перспективная. Однако решение ее осложняется тем, что принципы формирования подобных магнитных систем изучены недостаточно. Поэтому исследования органических полимеров, не содержащих магнитных ионов, должны способствовать установлению природы элементарных носителей магнетизма и закономерностей формирования магнитных свойств и магнитоупорядоченного состояния (МУС).

В этом отношении представляет интерес изучение магнитных свойств полимеров сравнительно простого химического строения, содержащих достаточно большое количество чередующихся пар радикал-полирадикал, наличие которых способствует появлению МУС. Одним из наиболее подходящих объектов для этой цели является атактический полипропилен (АПП), характеризующийся высокой подвижностью молекулярных цепей, отсутствием жестких кристаллических образований, стабильностью возникающих при его деструкции радикалов. По данным работы [8] этот полимер после ультрафиолетового (УФ) облучения обнаруживает при комнатной температуре индуцированный магнитным полем  $H = 0.1-0.2$  Т переход из пара- в ферромагнитное состояние.

Полученных в [8] результатов недостаточно, чтобы обсуждать природу аномального ферромагнетизма в АПП, наличие которого не подтверждено другими авторами [1]. В связи с этим нами исследована динамика магнитных свойств АПП в широком интервале температур ( $T = 295-5$  К) и магнитных полей ( $H = 0-6$  Т). Предварительные результаты исследований сообщались в работах [9,10].

## 1. Экспериментальная методика

Измерения намагниченности и статической магнитной восприимчивости выполняли на коммерческом СКВИД-магнитометре на образцах в форме цилиндра (наружный диаметр  $\approx 3$  мм, длина — 6 мм) при направлении магнитного поля вдоль оси образца. Образцы закрепляли на держателе из кварцевой нити. Температуру измеряли с помощью терморпары, расположенной вблизи образца.

Исследовали образцы двух серий, различающихся жесткостью (молекулярной массой). Образцы первой серии Рх1 по сравнению со второй серией Рх3 имели большую жесткость и большую интенсивность поглощения в областях  $1710-1730$  и  $3400-3500$   $\text{cm}^{-1}$  ИК-спектра. Последнее свидетельствовало о том, что степень окисления исходных образцов АПП первой серии была выше, чем второй. Магнитные измерения выполняли на исходных и подверженных ультрафиолетовому облучению образцах. Для этого исходный материал толщиной 3 мм прокатывали в вальцах в полосу толщиной 0.3 мм, после чего осуществляли ее фотоокисление ртутной лампой мощностью 250 W. В дальнейшем из этой полосы готовили образцы нужной формы и размера. УФ-облучение имеет преимущество перед другими известными методиками облучения, так как в этом случае благодаря меньшей величине кванта деструкция молекул с образованием полирадикала имеет более избирательный характер. Важным при этом является обеспечение высокой плотности неспаренных спинов, ответственных за магнетизм полимеров.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  образцов серии Рх1 при температурах  $T = 295-5$  К. Зависимость  $M(H)$  для Р21 имеет аналогичный характер и не приведена. Характер изменения  $M(H)$  показывает, что данные полимеры при комнатной температуре обладают достаточно сильным диамагнетизмом. Проявление парамагнетизма в начальных полях (до 0.9 Т у Р01 и до 2 Т у Р21)

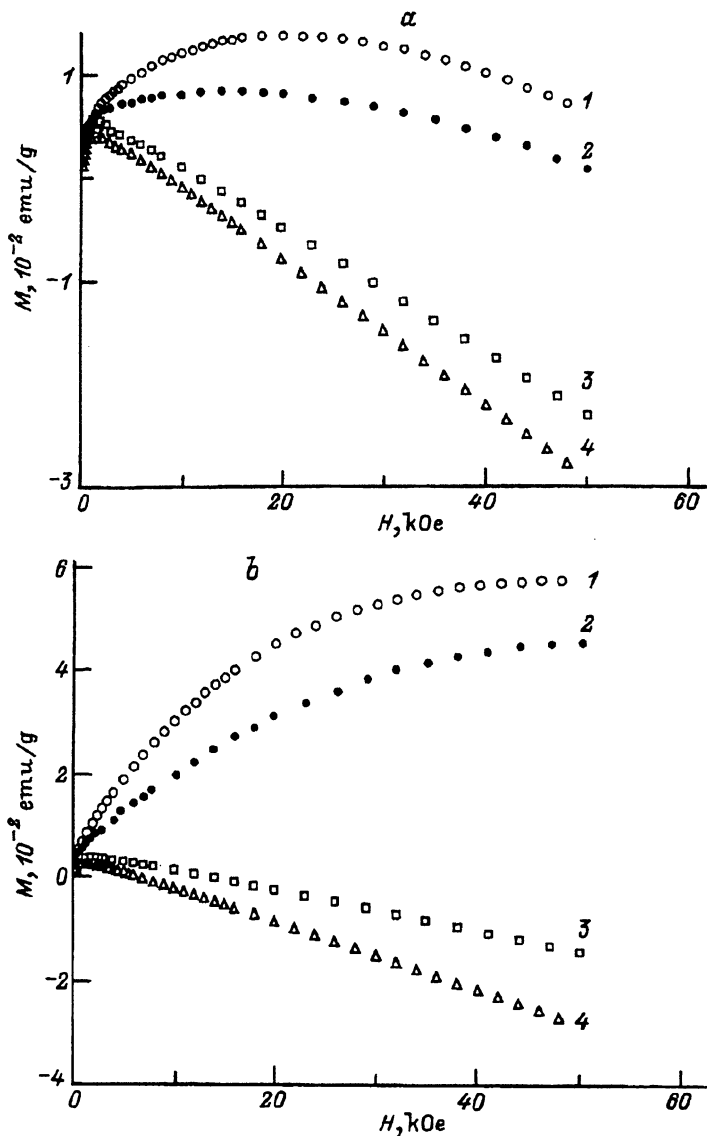


Рис. 1. Полевые зависимости намагниченности  $M$  образцов P01 (а) и P41 (б) при различных температурах.

$T$  (К): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 70, 4 — 295.

указывает на суперпозицию диамагнитного и парамагнитного вкладов как в исходном образце P01, так и в полимерах P21 и P41, которые подвергались двух- и четырехчасовому облучению соответственно. Слабый парамагнетизм необлученного полимера, по-видимому, связан с его высокой начальной степенью окисления.

С понижением температуры парамагнитная восприимчивость возрастает у всех исследованных полимеров. Как видно из рис. 2, намагниченность образцов серии Pх1 при  $T = 5$  К имеет парамагнитный знак во всем диапазоне полей, но характер поведения  $M(H)$  также указыва-

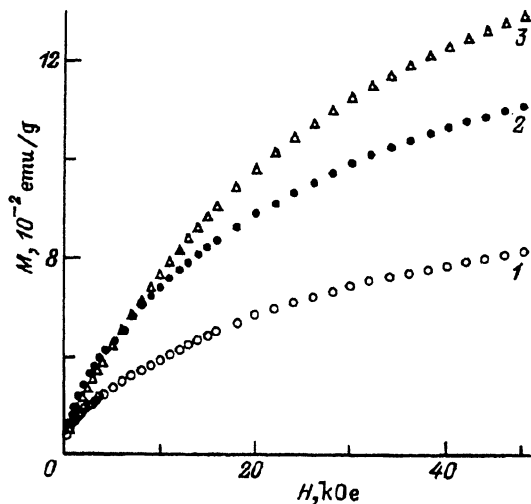


Рис. 2. Полевые зависимости намагниченности  $M$  образцов серии Pх1 при 5 К.

1 — образец P01, 2 — P21, 3 — P41.

ет на конкуренцию парамагнитного и диамагнитного вкладов в намагниченность. Намагниченность P41 не только изменяет знак (рис. 1, б), но и превалирует в высоких полях при  $T = 5$  К по отношению к полимерам P01 и P21 (рис. 2). Рост  $M(H)$  продолжается вплоть до  $H = 5$  Т.

Намагниченность образцов серии Pх3 при изменении магнитного поля и температуры ведет себя так же, как  $M(H, T)$  образцов Pх1. Наблюдается конкуренция диамагнетизма и парамагнетизма полимеров, причем диамагнитный вклад сильнее проявляется при  $T > 50$  К. С понижением температуры парамагнетизм полимеров Pх3 возрастает. При температуре  $T < 25$  К явно виден только парамагнитный ход зависимости  $M(H)$ . Намагниченность облученных образцов всегда превышает намагниченность необлученного материала.

Сравнивая поведение намагниченности исследованных полимеров, отметим, что УФ-облучение способствует изменению характера зависимостей  $M(H, T)$  образцов обеих серий. С понижением температуры изменяется знак намагниченности. В слабых полях ниже 25 К намагниченность увеличивается очень быстро, а с ростом величины поля приращение  $M(H)$  становится малым. Интенсивность возрастания  $M(H)$  повышается с увеличением времени УФ-экспозиции. Гистерезиса при циклическом изменении как магнитного поля, так и температуры не наблюдается.

Предполагая, что изменение  $M(H)$  при  $T = 295$  К в сильных магнитных полях определяется главным образом изменением диамагнитной восприимчивости в магнитном поле, мы предприняли попытку разделить парамагнитную и диамагнитную части намагниченности. Поскольку диамагнитная восприимчивость не зависит от температуры, подобная процедура допустима при всех температурах. Результаты, представленные на рис. 3 для полимеров P01 и P41, демонстрируют непрерывный рост намагниченности в магнитном поле и при понижении температуры. Восприимчивость исследованных полимерных образцов, достигая наибольшего значения при  $T = 5$  К, не обнаруживает признаков парамагнитного насыщения вплоть до  $H = 5$  Т.

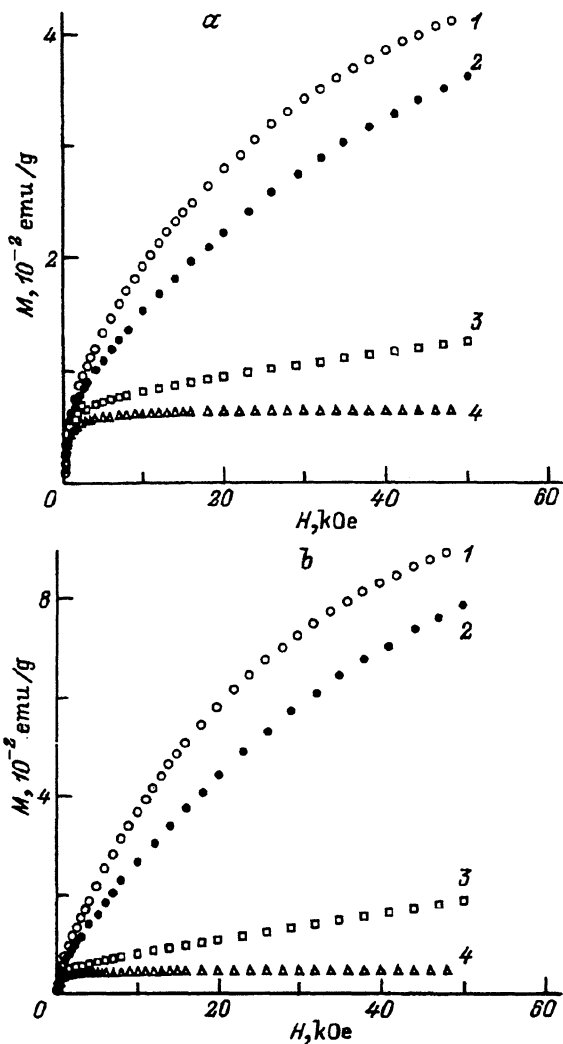


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности  $M$  образцов P01 (а) и P41 (б) при различных температурах (без диамагнитного вклада).

$T$  (К): 1 — 5, 2 — 10, 3 — 70, 4 — 295.

Экспериментальные данные по  $M(T)$  исследуемых соединений указывают на существование достаточно сильного магнитного фона при высоких температурах. Это следует из отношения абсолютных величин намагниченности при  $T \approx 300$  и  $\approx 10$  К. Другая особенность экспериментальных данных — это относительно слабые поля ( $H \sim 10$  kOe), при которых наблюдается отклонение зависимости  $M(H)$  от линейного хода. Если принять  $g$ -фактор равным двум, то в магнитном поле  $H \sim 1$  kOe отношение магнитной энергии спина к тепловой  $a = \mu_B g H / kT$  будет порядка единицы при  $T \sim 0.1$  К. Нелинейность  $M(H)$ , соответствующая переходу к области парамагнитного насыщения, будет наблюдаться при значениях параметра  $a \gtrsim 1$ , когда сравнимы магнитное и тепловое взаимодействия. При  $T = 5$  К нелинейность

$M(H)$  для P41 видна в магнитных полях  $H \sim 10$  кОе. Очевидно, что при таком значении температуры параметр  $a \gtrsim 1$  будет при  $H \gtrsim 40$  кОе. Для устранения этого противоречия необходимо предположить отличие  $g$ -фактора от двух или положить спин  $S$  значительно большим, чем  $1/2$ . Мы будем в дальнейшем считать  $S = 1/2$ , а  $g$ -фактор неизвестным.

В сильных магнитных полях и при низких температурах влияние магнитного фона на определяемые параметры мало, так как абсолютная величина намагниченности велика. При высоких температурах основной вклад в намагниченность образца — фоновый. Он связан, очевидно, с присутствием небольшого количества примесных магнитных атомов. То, что насыщение достигается в малых полях, может указывать на большую величину или  $g$ -фактора, или спина. При равномерном распределении примеси по всему образцу такая ситуация вряд ли реализуется. По-видимому, примесные магнитные частицы группируются в кластеры, которые в первом приближении можно считать частицами с большим спином. Из этих соображений мы предлагаем описывать фоновую намагниченность ланжевенновской функцией

$$\langle S_f \rangle = C_f \left\{ \frac{1}{th \left( K_f \frac{H}{T} \right)} - \frac{T}{K_f H} \right\}. \quad (1)$$

Неизвестные параметры  $C_f$ ,  $K_f$  определялись посредством минимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальной полевой зависимости намагниченности при  $T = 295$  К от  $\langle S_f \rangle$ .

Поскольку при низких температурах вклад фона в намагниченность образца очень мал, полевая зависимость намагниченности при самой низкой температуре использована нами для определения параметра обмена,  $g$ -фактора и числа взаимодействующих спинов.

Анализ экспериментальных данных проведен для образцов P01, P21 и P41. Считаем, что в данных полимерах реализуются димер-подобные структуры с одномерными цепочками изолированных обменно-взаимодействующих пар спинов. Тогда гамильтониан изотропной гейзенберговской системы имеет вид

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N 2JS_{2i-1}S_{2i} - \mu_B g (S_{2i-1}^z + S_{2i}^z) H, \quad (2)$$

где  $i = 1, \dots, N$ ,  $N$  — число спиновых пар,  $H$  — внешнее магнитное поле вдоль оси  $OZ$ ,  $\mu_B g/k = K$  — некоторая неизвестная постоянная,  $k$  — постоянная Больцмана, спин  $S = 1/2$ . Задача с гамильтонианом (2) решается точно [11]. Поэтому приведем окончательное выражение для намагниченности

$$\langle S^z \rangle = \frac{C \operatorname{sh} \left( \frac{KH}{T} \right)}{e^{-2J/T} + 2 \operatorname{ch} \frac{KH}{T} + 1}. \quad (3)$$

Здесь коэффициент  $C = x N_A \mu_B g$ ,  $x$  — доля молекулярных цепочек (узлов) со спином  $S$ ,  $N_A$  — число Авогадро. Для полимеров P01, P21 и P41 параметры  $C$ ,  $K$ ,  $J$  определялись из оптимизации среднеквадратичного отклонения экспериментальных значений намагниченности  $M(H)$  без фона (1) от теоретической кривой (3) при температуре  $T = 5$  К.

Значения некоторых параметров  
для образцов серии Pх1

Полимер	$C, \text{Э, М.ед/г}$	$J, \text{К}$	$K$	$g$
P01	0.0747	5.7	0.263	3.92
P21	0.125	6.05	0.251	3.74
P41	0.179	6.11	0.278	4.11

Полученные значения представлены в таблице.

Указанным константам обмена  $J$  соответствуют расчетные значения парамагнитной температуры  $\Theta = (1/2)J$ , соответственно  $\Theta_{P01} \approx 2.85 \text{ К}$ ,  $\Theta_{P21} \approx 3.02 \text{ К}$ ,  $\Theta_{P41} \approx 3.06 \text{ К}$ .

Видно, что с ростом времени облучения растет плотность неспаренных спинов. При этом параметр обменного взаимодействия и  $g$ -фактор изменяются несущественно. На рис. 4 представлены экспериментальная кривая  $M(T)$  и теоретическая температурная зависимость  $\langle S^2 \rangle$  полимера P41 без фона, которые вполне удовлетворительно согласуются.

Проведено также сравнение экспериментальной и теоретической полевых зависимостей намагниченности P01 и P41 при температуре  $T = 10 \text{ К}$  (рис. 5). Некоторое количественное различие обусловлено, вероятно, достаточно грубой формой учета фонового вклада.

Таким образом, при низких температурах намагниченность определяется в основном внешним магнитным полем и обменным взаимодействием нескомпенсированных спинов полипропилена. При высоких температурах основной вклад в намагниченность полипропилена вносят примеси. Нелинейный характер зависимости  $M(H)$  в малых полях также обусловлен фоновым вкладом.

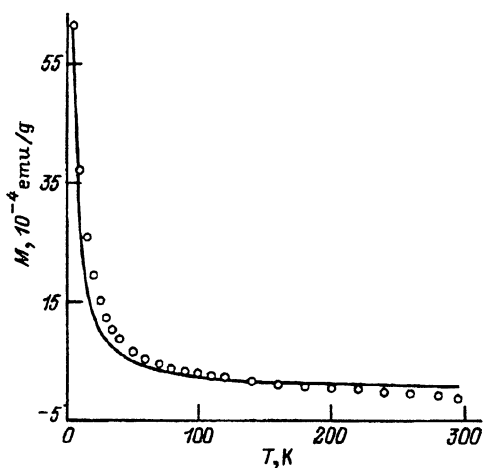


Рис. 4. Экспериментальная (точки) и теоретическая (линия) зависимости намагниченности  $M$  от температуры  $T$  образцов P41 в поле  $H = 1.8 \text{ кОе}$ .

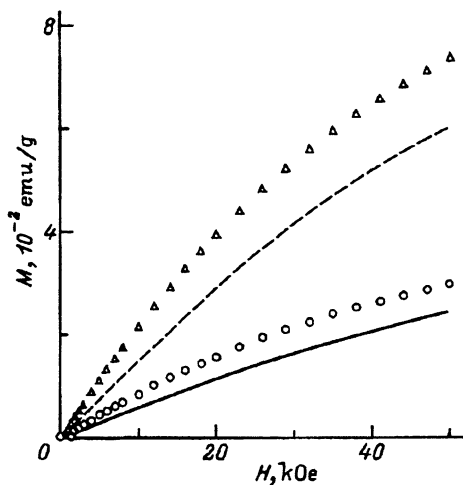


Рис. 5. Сравнение экспериментальной полевой зависимости парамагнитной намагниченности (кружки, треугольники) с теоретической (сплошная, штриховая линии) соответственно для образцов P01 и P41.  $T = 10 \text{ К}$ .

## Список литературы

- [1] Miller J.S. *Adv. Mater.* **4**, 4, 298 (1992).
- [2] Miller J.S. *Adv. Mater.* **4**, 6, 435 (1992).
- [3] Коршак Ю.В., Овчинников А.А., Шапиро А.М. Письма в ЖЭТФ **43**, 6, 309 (1986).
- [4] Wan M., Wang H., Zhao J. *J. Magn. Magn. Mater.*, **104-107**, 2096 (1992).
- [5] Wan M., Zhang C., Li C. *Solid. State. Commun.* **87**, 379 (1993).
- [6] Тейтельбаум Г.Б., Харахашьян Э.Г., Хлебников С.Я., Зенин А.Г. Письма в ЖЭТФ **34**, 11, 579 (1981).
- [7] Dulog L., Wang W. *Adv. Mater.* **4**, 5, 349 (1992).
- [8] Смирнова С.Г., Демичева О.В., Григоров Л.Н. Письма в ЖЭТФ **48**, 4, 212 (1988).
- [9] Белошенко В.А., Дьяконов В.П., Замотаев П.В. ЖТФ **64**, 12, 75 (1994).
- [10] Baran M., Beloshenko V., Dyakonov V. *Abstracts of ICM. Warsaw* (1994). P. 234.
- [11] Smart J.S. *Effective field theories of magnetism.* London-N.Y. (1966).