Физика низких температур, 1996, т. 22, № 3, с. 305–312 УДК 538.22

Магнитные свойства C_{60}, допированного продуктами пиролиза политетрафторэтилена: вклад триплетных состояний

А. И. Каплиенко, Е. Н. Хацько, А. С. Черный, Л. А. Ващенко, О. М. Вовк

Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 47

А. А. Контарь

Институт радиоэлектроники, Украина, 310164, г. Харьков, пр. Ленина, 14

Статья поступила в редакцию 11 августа 1995 г., после переработки 20 октября 1995 г.

Исследованы магнитные свойства фуллерена C_{60}, допированного низкомолекулярными продуктами пиролиза политетрафторэтилена. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ допированного C_{60} хорошо описывается в предположении, что $\chi(T)$ представляет собой сумму вкладов восприимчивости двух типов одномерных спиновых цепочек конечной длины. Первый тип представляет собой цепочки, составленные из спинов электронов, локализованных на отдельных атомах полимерных фрагментов типа кумуленов, второй — цепочки, составленные из спинов, возникающих при термическом заселении низколежащих триплетных состояний полимерных цепочек полиенового типа. Нелинейная зависимость общей восприимчивости от H, наблюдаемая при высоких температурах, обусловлена зависимостью от магнитного поля восприимчивости цепочек спинов, возникающих при термическом заселении низколежащих триплетных состояний.

Досліджено магнітні властивості фулерену C_{60}, допованого низькомолекулярними продуктами піролізу політетрафторетилену. Температурна залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ допованого C_{60} добре описується в припущенні, що $\chi(T)$ являє собою суму внесків сприйнятливості двох типів одновимірних спінових ланцюжків скінченої довжини. Перший тип являє собою ланцюжки, що складені із спінів електронів, локалізованих на окремих атомах полімерних фрагментів типу кумуленів, другий — ланцюжки, які складені із спінів, що виникають при термічному заселенні низькорозташованих триплетних станів полімерних ланцюжків полієнового типу. Нелінійна залежність загальної сприйнятливості від H, яка спостерігається при високих температурах, є результатом залежності від H сприйнятливості ланцюжків спінів, що з'являються при термічному заселенні низькорозташованих триплетних станів.

Органические вещества, в которых появление магнитного упорядочения связано с наличием стабильных или индуцированных переносом заряда радикалов, вызывают большой интерес [1–4]. В последнее время появились работы о магнитных свойствах комплекса C_{60} — ТДАЕ [5] и об аномальных магнитных свойствах C_{60}, допированного молекулярным кислородом [6].

В одной из немногих работ, посвященных поиску «органического ферромагнетизма» [3], представлены экспериментальные данные, которые свидетельствуют о наличии ферромагнитной фазы в монокристаллических образцах полимера на основе полидиацетилена. Намагниченность отдельных образцов, полученных магнитной сепарацией, достигала 1 Гс. Оценки температуры магнитного перехода, сделанные авторами [3], приводят к значению T_c = 420–460 К. Такое значение T_c, вообще говоря, представляется очень высоким для низкоразмерных (по утверждению авторов) магнитных структур, и выяснение природы такой аномалии вызывает несомненный интерес.

Целью настоящей работы было получение и исследование магнитных структур, состоящих из полимерных систем, подобных замещенным полиенам (например, полидиацетилену). Такими структурами могут быть полимерные молекулы, составленные из мономерных продуктов пиролиза, полимеров типа политетрафторэтилена (тефлона), имеющего формулу $(C_2F_4)_N$ или полиэтилена и адсорбированных поверхностью молекул фуллерена C_{60} (обладающих, как известно, электронно-акцепторными свойствами). Более предпочтительным для этих целей является тефлон, так как процесс его пиролиза идет по сравнительно простому (бирадикальному, с образованием мономера) механизму [7]. Для получения максимальной

© А. И. Каплиенко, Е. Н. Хацько, А. С. Черный, Л. А. Ващенко, О. М. Вовк, А. А. Контарь, 1996

контактной поверхности исходный C_{60} был приготовлен в виде мелкодисперсного порошка. С целью последующего сравнения магнитных свойств допированию подвергался также мелкодисперсный графит марки ОСЧ с концентрацией примесей менее $3 \cdot 10^{-3}$%.

Исходный фуллерен C_{60} содержал не более 10% примеси C_{70}. Методика допирования представляла собой процесс напыления (в вакууме) тонкого слоя продуктов пиролиза тефлона, подогретого до температуры 800 °C, на подложку из порошка фуллерита C_{60}, подогретую до 500 °C. Контроль всех образцов на содержание примесей металлических Fe, Ni, Co проводился химическим анализом с чувствительностью 10^{-3}%. Отметим, что, несмотря на практическое отсутствие ферромагнитных примесей, такое допирование приводит к появлению в обработанном порошке C_{60} около 1% сильномагнитной фазы, отдельные частицы которой заметно реагируют на поле постоянного магнита при комнатной температуре.

Магнитная восприимчивость образцов исследовалась методами Фарадея и вибрационной магнитометрии в интервале магнитных полей 0,5–40 кЭ и температур 0,7–300 K. Для удаления возможно адсорбированного кислорода образцы перед началом измерений выдерживались в вакууме 10^{-2}–10^{-3} торр при комнатной температуре в течение 2 суток. Измерения проводились в атмосфере гелия при давлении 10 торр. Экспериментальное изучение восприимчивости образцов проводилось в тонкостенных полиэтиленовых ампулах, которые предварительно калибровались в том же интервале магнитных полей и температур. Восприимчивость исходного и допированного графита, представленная на рис. 1, диамагнитна в интервале значений магнитного поля от 1 до 7 кЭ. При уменьшении H наблюдается некоторое уменьшение диамагнитной восприимчивости исходного графита, что можно объяснить наличием остаточного адсорбированного кислорода. В то же время допирование графита продуктами пиролиза тефлона приводит к уменьшению его диамагнитной восприимчивости более чем в два раза (рис. 1, кривые *1–4*). Аналогичные зависимости магнитной восприимчивости от поля наблюдались при исследовании магнитных свойств C_{60}, допированного O_2 [6].

Восприимчивость исходного C_{60} (рис. 1, кривая *5*) в интервале температур 4,2–300 K и при $H > 4$ кЭ оказалась диамагнитной и малой по абсолютной величине (10^{-7} см^3/г). Как и в случае исходного и допированного графита, положительный вклад в восприимчивость C_{60} возрастает при уменьшении внешнего магнитного поля H.

На рис. 2 представлены зависимости статической восприимчивости $\chi(H)$ для допированного C_{60}. Измерения были проведены при температурах 274 K (кривая *1*) и 98 K (кривая *2*). Восприимчивость допированного C_{60} стала парамагнитной и существенно большей по абсолютной величине (см. рис. 1).

Зависимость восприимчивости от температуры исходного и обработанного графита, измеренная в магнитном поле $H = 5$ кЭ, диамагнитна и слабо зависит от T, а при 80 K $\leq T \leq$ 150 K восприимчивость слегка уменьшается по абсолютной величине, что также может быть обусловлено присутствием незначительного количества адсорбированного кислорода.

Восприимчивость $\chi(T)$ исходного C_{60}, измеренная при $H = 5$ кЭ, во всей области исследованных температур диамагнитна. Температурные зависи-

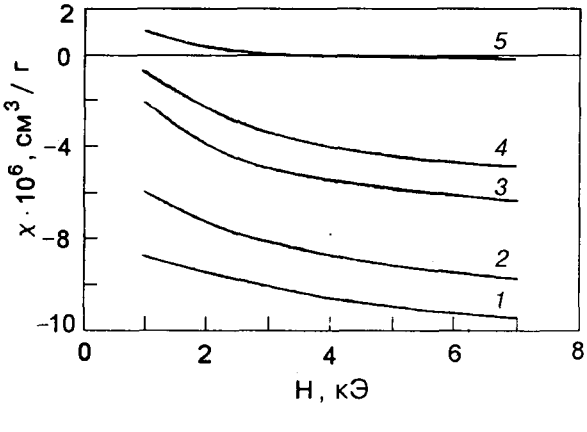

Рис. 1. Полевая зависимость магнитной восприимчивости: исходного графита при температурах T = 274 (*1*) и 82 (*2*) K; допированного графита при тех же температурах (*3* и *4* соответственно) исходного фуллерена при T = 274 K (*5*).

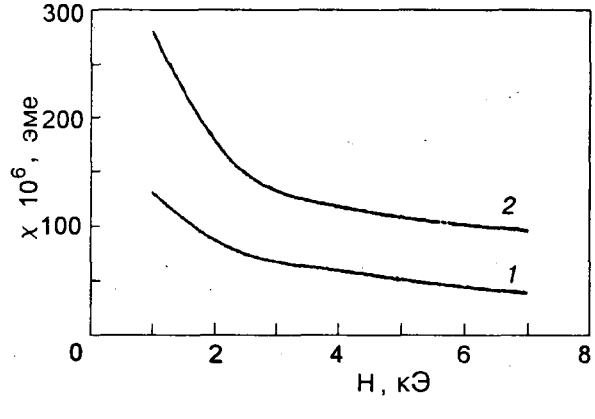

Рис. 2. Полевая зависимость магнитной восприимчивости допированного фуллерена C_{60} при температурах T = 274 (*1*) и 98 (*2*) K.

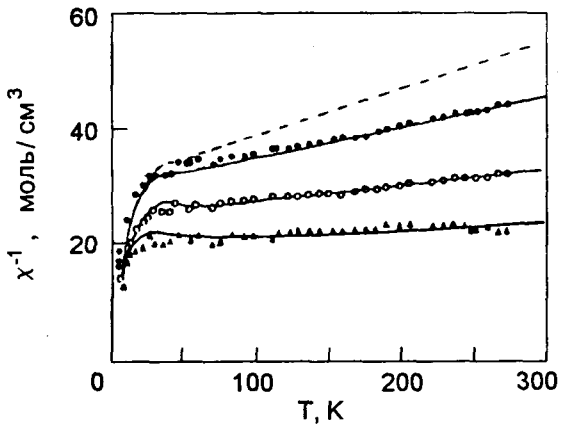

Рис. 3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости допированного фуллерена C_{60} для магнитных полей H, кЭ: 0,5 (▲); 1,0 (○); 1,5 (●). Пунктирная линия — результаты численного расчета магнитной восприимчивости для кумуленовых цепочек, сплошные линии — расчеты для соответствующих полей с учетом вклада термовозбужденных триплетных состояний.

мости обратной восприимчивости допированного C_{60} в намагничивающем поле $H = 0{,}5$; 1,0; 1,5 кЭ представлены на рис. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что поведение обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ для допированного C_{60} в этих полях и в области температур 50 K $< T <$ 300 K напоминает закон Кюри—Вейсса

$$\chi = C/(T - \Theta) ,$$

где C — постоянная Кюри; Θ — парамагнитная температура Кюри. Это необычный и противоречивый результат: кривые $\chi(H)$ (рис. 2) типичны для ферромагнетика, в то время как температурные зависимости $\chi(T)$ при $T > 50$ K указывают на парамагнетизм с аномально большим антиферромагнитным взаимодействием, но при этом Θ уменьшается с ростом магнитного поля H (рис. 3).

Обсуждение экспериментальных результатов

Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, представленные на рис. 3, характерны для металлоорганических координационных соединений, содержащих кластеры ионов переходных металлов с нечетным количеством ионов в кластере [8].

В исследованном веществе отсутствуют ионы с ненулевым моментом, тем не менее известно, что в органических веществах после термической деструкции проявляются парамагнитные свойства, в частности появляется сигнал ЭПР. Более того, сигнал ЭПР возникает в органических полупроводниках, не подвергавшихся пиролизу, но обладающих развитой системой сопряженных химических связей [8,9].

Причиной появления в веществе ненулевого магнитного момента после полимеризации продуктов пиролиза является, с одной стороны, существование относительно стабильных свободных радикалов, образовавшихся при разрыве химических связей, с другой — возникновение магнитного момента при термическом заселении низколежащих электронных триплетных состояний образовавшихся полимерных структур. В связи с этим дальнейшее рассмотрение механизма возникновения магнитных свойств допированного C_{60} проведем для модели, предполагающей одновременное присутствие линейных спиновых кластеров (цепочек) свободных радикалов и фрагментов полимерных структур с сопряженными химическими связями.

Одним из доводов в пользу такого подхода служит то обстоятельство, что использованная нами методика допирования фуллерена приводит к образованию комплексов, состоящих из полимеризованных цепочек мономера (C_2F_4) и молекул C_{60}. При пиролизе политетрафторэтилена при температуре 800 °C происходит разрыв не только связей C–C, но и, что более вероятно, связей C–F, так как энергия связи последних ниже энергии связи C–C. После возгонки продуктов пиролиза на микрокристалле C_{60} образуется конденсат, состоящий из возможных наборов: 1) моно- и бирадикалы; 2) кластеры, состоящие из линейных, так называемых кумуленовых цепочек типа $F-C^*=C^*-\ldots=C^*-F$ (звездочками отмечены неспаренные спины, локализованные на атомах углерода) с тремя, четырьмя и т.д. атомами C в цепочке; 3) зигзагообразные цепочки с протяженной системой сопряженных связей

$$(-CF=CF-CF-\ldots-CF-) ,$$

где в процессе пиролиза произошла потеря половины атомов фтора (полиеновые цепочки).

Подтверждением наличия такого набора структур является также анализ ИК-спектра конденсата, осаждаемого на поверхности молекул C_{60} (рис. 4). В области 1 635 см$^{-1}$ ИК спектра наблюдается как интенсивная линия (1 632 см$^{-1}$ для полиенов [10]), характерная для валентных колебаний сопряженных двойных связей, так и линии 850–1 300 см$^{-1}$ меньшей интенсивности, относящиеся к одинарным C–C и C–F-связям.

Поскольку фрагменты рассмотренного конденсата образуют, скорее всего, линейные цепочки, рассмотрим обменно-связанную линейную цепочку спинов. Впервые расчеты магнитной восприимчивости цепей конечной длины с количеством спинов в цепи $n = 3$–7 и величиной спина $s = 1/2$ выполнены в работе [11], в которой приведены энергетические диаграммы спиновых уровней и

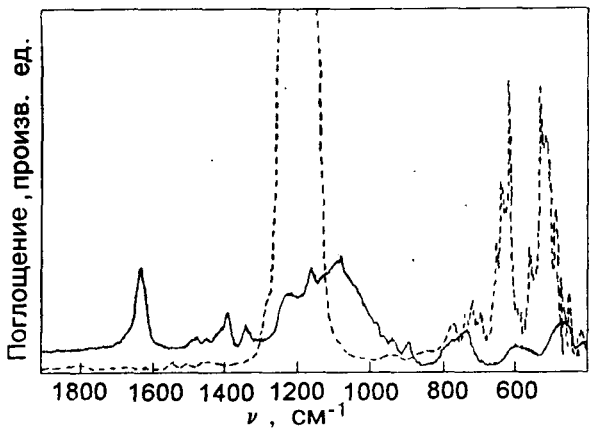

Рис. 4. ИК спектры поглощения политетрафторэтилена (пунктирная линия) и конденсата (сплошная линия) при комнатной температуре.

температурные зависимости эффективных магнитных моментов на атом. Теоретические расчеты конечных цепей в дальнейшем были распространены на более высокие значения спинов (до $s = 5/2$) [12–14]. Имеющиеся в этих работах результаты можно использовать, по нашему мнению, для интерпретации магнитных свойств достаточно широкого класса органических полимерных полупроводников, полученных как пиролитическими методами, так и прямым синтезом [3].

Рассмотрим набор указанных цепочек, конденсированных на фуллерене. Статистическое распределение по длине для фрагментов как спиновых, так и полиеновых цепочек можно выбрать в виде

$$\rho(N) = \rho_0 \exp\left(-[(N - N_0)/b_0]^2\right) , \qquad (1)$$

где N — длина цепочек любого типа; N_0, b_0 — подгоночные параметры; ρ_0 — нормировочный множитель, определяемый из условия

$$\sum_1^N \rho(N) = 1.$$

Оказалось, что для нашего анализа той точности, которая обеспечивается включением в расчеты предельной длины цепочек $N = 40$, вполне достаточно.

Очевидно, что рассматриваемые цепочки спинов, локализованных на кумуленовых структурах, можно рассматривать как кластеры, в которых обменное спиновое взаимодействие существует только между ближайшими соседями. В приближении Гейзенберга—Дирака—Ван-Флека несложно получить формулу Ван-Флека для магнитной восприимчивости в изотропной модели и зависящей только от полного спина S кластера [8]:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \frac{\sum S(S+1)(2S+1) \exp[-E(S)/kT]}{\sum (2S+1) \exp[-E(S)/kT]} ,$$

где N_A — число Авогадро; μ_B — магнетон Бора; k — постоянная Больцмана; g — фактор спектроскопического расщепления; $E(S)$ — зависящая от полного спина энергия кластера в магнитном поле. В случае изолированной пары взаимодействующих спинов эта формула существенно упрощается [8]:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} \left\{1 + (1/3)[\exp(-2J/kT)]\right\}^{-1} . \qquad (2)$$

Используя результаты работы [11] и формулу (2), мы рассчитали температурные зависимости $\chi(T)$, которые представлены для цепочек с $N = 2$–4 ($J = -150$ K) на рис. 5. Кривые $\chi(T)$ для цепочек с нечетными и четными N, как видно, существенно отличаются друг от друга в области низких температур. Это является отражением того, что в цепочке с нечетным N один спин остается нескомпенсированным. При высоких температурах, когда выравнивается заселенность всех спиновых уровней, цепочки при любых N ведут себя как совокупность невзаимодействующих спинов.

Значения эффективного магнитного момента на атом в интервале значений величин kT/J от -50 до $-0{,}05$, $s = 1/2$ ($2 < N < 8$), приведенные в [11], были использованы при учете распределения (1) и выражения (2) для расчета температурной зависимости средней магнитной восприимчивости набора кумуленовых цепочек $\chi_{cum}(T)$. На рис. 3 отдельно представлены экспериментальные данные $\chi^{-1}(T)$ (отмеченные точками) для допированного фуллерита и «наилучшая» теоретическая кривая $\chi_{cum}(T)$ (пунктирная линия), полученная при значениях

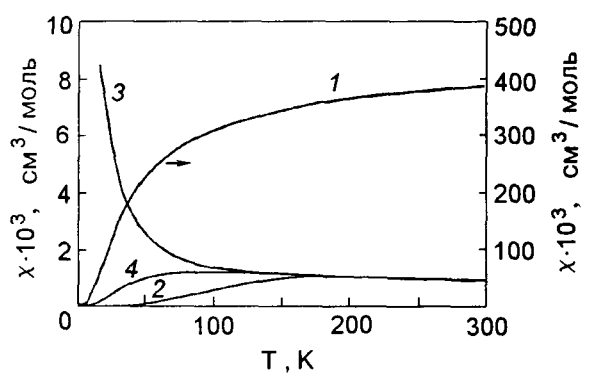

Рис. 5. Результаты расчетов температурной зависимости магнитной восприимчивости: кривая *1* — восприимчивость термовозбужденных триплетных состояний полиеновых цепочек; кривые *2*, *3* и *4* — восприимчивость спиновых цепочек (локализованных на кумуленовых фрагментах), состоящих соответственно из *2*, *3* и *4* спинов.

параметров $N_0 = 2$, $b_0 = 4$ в распределении (1), максимальным числом спинов в цепочке $N_m = 7$, $J = -150$ K. Включение в расчет цепочек, имеющих длину $N > 7$, не приводит к лучшему согласованию $\chi_{cum}(T)$ с экспериментальными данными $\chi^{-1}(T)$, так как число таких цепочек слишком мало при найденных значениях параметров N_0 и b_0.

Такой результат не является неожиданным, так как в расчете не принималось во внимание наличие упомянутых выше полиеновых цепочек типа (−CF=CF−) и цепочек, в которых атом фтора «замещен» молекулой C_{60}. Такими «замещенными» полиенами, как мы предполагаем, могут быть цепочки кумуленов =C=C=, непосредственно примыкающие к поверхности фуллерита и взаимодействующие с молекулами C_{60} при образовании комплексов с переносом заряда. Полученные нами до настоящего времени экспериментальные данные не дают возможности оценить их количество, поэтому в дальнейшем мы будем считать их полиенами одного типа (−CR=CR−), где R — некий «усредненный» акцептор. Эти «полиены», разумеется, включены в (1).

Исследования магнитных свойств линейных полимеров, строение основной цепи которых похоже на полиеновую цепь, в значительной мере стимулировались после того, как было установлено, что эти вещества дают сигнал ЭПР, несмотря на отсутствие носителей магнитного момента [9]. В настоящее время общепризнанно, что этот парамагнетизм не связан с примесями переходных металлов или стабильных радикалов. Сигнал ЭПР не исчезает при нагревании, и интенсивность его растет с увеличением длины N полимерной цепи, при этом в зависимости от N эквивалентная концентрация неспаренных электронов изменяется от 10^{17} до 10^{19} на 1 г вещества.

Общая классификация возбужденных состояний полимеров с сопряженными связями была впервые дана Мисуркиным и Овчинниковым [15], использовавшими одномерный гамильтониан Хаббарда

$$H = t \sum_{m,\sigma} (a^+_{m+1,\sigma} a_{m,\sigma} + a^+_{m,\sigma} a_{m+1,\sigma}) +$$

$$+ \frac{u}{2} \sum_{m,\sigma} a^+_{m,-\sigma} a_{m,-\sigma} a^+_{m,\sigma} a_{m,\sigma} , \qquad (3)$$

где $t < 0$ — резонансный интеграл; $u > 0$ — параметр кулоновского взаимодействия электронов на одном центре; $a^+_{m,\sigma}$, $a_{m,\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электронов со спином $\sigma = \downarrow, \uparrow$ на атоме m. Рассматривался случай циклической цепочки.

В силу циклической симметрии, собственные состояния системы можно характеризовать с помощью квантового числа n, а ее спектр возбуждений можно представить в виде следующих наборов уровней [16]:

1) набор триплетных уровней $\varepsilon_{trp}(n)$, имеющих полный спин равный единице и различающихся квантовым числом n. Основное состояние гамильтониана (3) синглетно. Состояния $\varepsilon_{trp}(n)$ отвечают перевороту одного спина в основном состоянии гамильтониана (14) при $u/t \to \infty$;

2) из 2^N уровней с различной мультиплетностью можно выделить уровни $\varepsilon_s(n)$, отвечающие синглетным состояниям. Существенно, что при увеличении длины цепи энергии как первого синглетного, так и первого триплетного состояний стремятся к нулю;

3) группа ионных возбуждений $\varepsilon_i(n)$, на которые происходит интенсивный оптический переход при поглощении света (при $N \to \infty$, $\varepsilon_i(n) \sim \Delta E^\infty$, т.е. совпадает с известной щелью в спектре поглощения полимеров с сопряженными связями).

Решающую роль при объяснении парамагнитных свойств полиеновых цепочек играют триплетные уровни. В работе [15] с использованием гамильтониана (3) получен спектр нижайших триплетных возбуждений полиеновой молекулы в магнитном поле H:

$$\varepsilon_{trp}(n) = \frac{\delta |n|}{N} + \frac{n}{|n|} \mu_B g H ,$$

где

$$\delta = 4\pi t \frac{I_1(2\pi u/t)}{I_0(2\pi u/t)} ;$$

$n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$; I_0, I_1 — Бесселевы функции мнимого аргумента нулевого и первого порядков.

Из статистической суммы такой системы возбуждений

$$Z = \prod_{n=-\infty}^{\infty} [1 + \exp(-\varepsilon_{trp}(n)/kT)] , \quad n \neq 0$$

несложно получить выражение для статической магнитной восприимчивости $\chi = M/H$, получаемой из измерений методом Фарадея. Для магнитного момента M моля вещества, обусловленного термическим заселением нижайших триплетных состояний (M_{trp}), были получены выражения

$$M_{trp} = 2N_A \mu_B g A(y) \operatorname{sh} x , \qquad (4а)$$

где

$$x = \mu_B g H/kT, \quad A(y) = \sum_{l=1}^{L} \frac{y^l(N, T)}{\alpha(T) + y^l(N, T)} , \qquad (4б)$$

$$y(N, T) = \exp\left(-\frac{\delta}{NkT}\right), \quad \alpha(T) = 2\,\mathrm{ch}\, x + 1 \ . \quad (4в)$$

Численные расчеты $\chi_{\mathrm{trp}}^{-1}(T)$ были проделаны по формулам (4) при $L = 50$, $8 < N < 40$ и при усреднении по распределению (1) (рис. 5, кривая *1*). Хорошее совпадение экспериментальных значений $\chi^{-1}(T)$, полученных, например, при $H = 1$ кЭ, с расчетной кривой (рис. 3, сплошная кривая) обеспечивается при значении $\delta = 2{,}2 \cdot 10^{-13}$ эрг в формуле (4в), что примерно на порядок ниже величины δ, использованной авторами работы [17] при аналогичных расчетах для углеводородных полиенов $(CH)_N$.

Поскольку экспериментальная восприимчивость зависит от магнитного поля, расчеты по формулам (4) были проделаны для трех серий экспериментальных данных, соответствующих различным H и представленных на рис. 3. Оказалось, что для совпадения рассчитанных кривых с экспериментальными значениями достаточно изменять в основном парциальный вклад полиеновых цепочек $\chi_{\mathrm{trp}}(T)$ в $\chi(T)$. Этот вклад (r) существенно уменьшается с ростом магнитного поля. Так, при $H = 0{,}5$ кЭ он равен 0,47, при $H = 1$ кЭ, $r = 0{,}34$ и при $H = 1{,}5$ кЭ, $r = 0{,}18$.

Низкое значение параметра δ в (4в) может быть обусловлено, по-видимому, взаимодействием молекул C_{60} в поверхностном слое с кумуленами с последующим переносом заряда на молекулу C_{60} от «полиеновых» цепочек, о которых упоминалось выше.

Если учесть тот факт, что $\chi_{\mathrm{trp}}(T)$ растет с повышением температуры (рис. 5), а $\chi_{\mathrm{cum}}(T)$ выше 100 К практически не зависит от температуры, ясно, что при высоких температурах ($50 < T < 300$) зависимость восприимчивости (рис. 2) от магнитного поля определяется в основном термическим заселением низколежащих триплетных состояний. Это обстоятельство объясняет поведение наших кривых намагничивания и «ферромагнитные» свойства, наблюдавшиеся в [3]. Подтверждением этого являются полученные при различных температурах зависимости намагниченности M от магнитного поля H (рис. 6), из которых видно, что уже при $T = 50$ К зависимость $M(H)$ нелинейна в области малых H и практически линейна при $H > 5$ кЭ, т.е. становится похожей на кривую $M(H)$ для ферромагнетика. Существенно здесь то, что этот эффект усиливается с повышением температуры.

Нелинейные магнитные свойства, обусловленные, по всей видимости, наличием триплетных возбужденных состояний полиеновых цепочек (как первого типа ...–CF=CF–CF=CF–... , так и второго ...–(C_{60}C)=(C_{60}C)–(C_{60}C)=..., где (C_{60}C) — молекула C_{60}, расположенная на поверхности кристалла фуллерита и взаимодействующая с атомом углерода из кумуленовой цепочки), представляются непонятными, если отнести эти возбуждения к типу спиновых волн. Возможно, нелинейная зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля, типичная для пиролизованных полимеров, известных под общим названием «угли», связана с нелинейными спиновыми возбуждениями, возникающими в полиеновых полимерных фрагментах. Эти фрагменты всегда присутствуют в подобных системах.

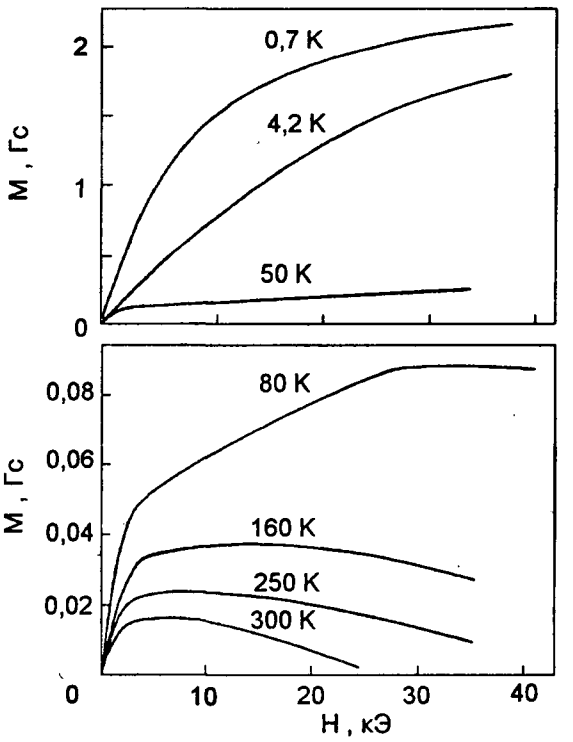

Рис. 6. Зависимость намагниченности M допированного C_{60} от магнитного поля при различных температурах. При $T > 80$ К начинает проявляться диамагнитный вклад в восприимчивость $\chi(T)$ (см. текст).

Зависимость $\chi^{-1}(T)$ для полимерного вещества, образующегося на поверхности кристаллов C_{60} в процессе допирования, исследованная при различных значениях внешнего магнитного поля H, качественно не отличается от $\chi^{-1}(T)$, представленной на рис. 3, с той лишь разницей, что магнитные поля, при которых проявляется качественное подобие кривых $\chi^{-1}(T)$, отличаются в четыре раза, т.е. кривая $\chi^{-1}(T)$, полученная, например, в поле $H = 0{,}5$ кЭ, для допированного C_{60} качественно подобна кривой $\chi^{-1}(T)$, полученной для конденсата в поле $H = 2$ кЭ, и т.д. Другими словами, маг-

нитная восприимчивость допированного C_{60} значительно быстрее уменьшается с ростом H, чем восприимчивость полимеризованного конденсата.

Это дает возможность утверждать, что, так как природа аномалий магнитных свойств C_{60}, допированного фторуглеродами, и допирующего полимерного конденсата сходна, молекулы C_{60} на поверхности микрокристаллов фуллерена, взаимодействующие с полимерным конденсатом, являются дополнительным источником как локализованных спинов, так и спинов, появляющихся при термическом заселении низколежащих триплетных состояний (примерно в том же соотношении, что и в полимерном конденсате).

Одним из возможных механизмов появления дополнительного количества локализованных спинов может быть перенос заряда на молекулу C_{60} с последующим образованием ион-радикального состояния. Конечно, при этом возможен механизм их появления, рассмотренный в работе [18], за счет различия спиновых взаимодействий в разных ориентациях деформированных вследствие янтеллеровского эффекта молекул C_{60}. Кристаллографические исследования полученного нами соединения, к сожалению, отсутствуют, поэтому трудно сказать, насколько его структура отличается от структуры комплексного соединения TDAE—C_{60}. По этой причине для более определенных выводов относительно роли C_{60} в появлении низколежащих триплетных состояний молекул в допированном фуллерене необходимо, кроме рентгеноструктурных (и, возможно, электроноструктурных), провести эксперименты с аналогичным допированием C_{70}.

Отметим, что при $T > 160$ K наблюдается падение намагниченности M с увеличением магнитного поля, связанное в основном с диамагнитным вкладом, хотя оценка этого вклада приводит к неожиданно большой величине (-10^{-5} эме), что соответствует диамагнитной восприимчивости графита.

Для выяснения вопроса о природе нелинейных зависимостей магнитных характеристик в слабых магнитных полях при высоких температурах необходимы дополнительные эксперименты, например низкочастотный ЭПР [19].

Выводы

1. Исследованы магнитные свойства фуллерита C_{60} и графита, допированных низкомолекулярными продуктами пиролиза политетрафторэтилена.

2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$ допированного C_{60} хорошо описывается в предположении, что $\chi(T)$ представляет собой сумму вкладов восприимчивостей одномерных цепочек двух типов, причем относительная доля каждого типа описывается единым нормальным распределением по длине.

3. Первый тип представляет собой цепочки, составленные из спинов электронов, локализованных на отдельных атомах полимерных фрагментов типа кумуленов, второй — цепочки, составленные из спинов, возникающих при термическом заселении низколежащих триплетных состояний полиеновых цепочек. При этом основной вклад в восприимчивость дают короткие цепочки первого типа и длинные — второго.

4. Наблюдаемая при высоких температурах нелинейная зависимость общей восприимчивости от H обусловлена вкладом цепочек спинов, возникающих при термическом заселении низколежащих триплетных состояний.

Авторы выражают благодарность В. В. Еременко за постановку задачи, интерес к исследованиям и полезные обсуждения.

1. А. А. Овчинников, *ДАН СССР* 236, 928 (1977).
2. А. Л. Бучаченко, *ДАН СССР* 244, 1146 (1979).
3. Ю. В. Коршак, А. А. Овчинников, А. М. Шапиро, Т. М. Медведева, В. Н. Спектор, *Письма в ЖЭТФ* 43, 309 (1986).
4. D. Gatteschi, *Europhys. News* 25, 50 (1994).
5. P. M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Hoczer, S. Donovan, G. Gruner, and J. D. Thompson, *Science*, 253 301 (1991).
6. W. Luo, H. Wang, *Proc. 185th Meet. of the Electrochem. Soc.*, San Francisco, May 22–27, (1994), p. 209.
7. С. Л. Мадорский, *Термическое разложение органических полимеров*, Мир, Москва (1967).
8. Б. С. Цукерблат, М. И. Белинский, *Магнетохимия и радиоспектроскопия обменных кластеров*, Штиинца, Кишинев (1983).
9. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, *Органические полупроводники и биополимеры*, Наука, Москва (1968).
10. Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, *Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников*, Наука, Москва (1971).
11. Б. С. Цукерблат, А. В. Аблов, В. М. Новоторцев, В. Т. Калинников, В. В. Калмыков, М. И. Белинский, *ДАН СССР* 210, 1144 (1973).
12. T. De Neef and A. J. M. Kupiers, *J. Phys.* A7, L171 (1974).
13. H. W. J. Blöte, *Physica* 78, 302 (1974).
14. Yu. V. Rakitin, V. T. Kalinnikov, W. E. Hatfield, *Phys. Status Solidi* 81, 379 (1981).
15. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *Теор. и эксп. химия* 3, 451 (1967).
16. А. А. Овчинников, А. Ф. Швец, В. Я. Кривнов, *Препринт ин-та физики металлов УНЦ АН СССР*, Свердловск (1974).
17. В. А. Виноградов, И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, *Теор. и эксп. химия* 12, 723 (1973).
18. В. М. Калита, В. М. Локтев, *ФНТ* 20, 1186 (1994).
19. P. Cevs, R. Blink, V. Erzen, D. Arčon, B. Zalar, D. Mihailovich, and P. Venturini, *Solid State Commun.* 90, 543 (1994).

Magnetic properties of fullerene C_{60} doped with the pyrolysis products of polytetrafluorethylene: triplet states contribution

A. I. Kaplienko, A. S. Cherny, E. N. Khatsko, L. A. Vashchenko, O. M. Vovk, and A. A. Kontar'

A study has been made of magnetic properties of fullerene C_{60} doped with the pyrolysis products of polytetrafluorethylene. The temperature dependence of the magnetic susceptibility $\chi(T)$ of doped C_{60} is shown to be satisfactorily described under the assumption that $\chi(T)$ is a total contribution of two types of one-dimensional finite-length spin chains. The chains consisting of electron spins which are localized at the separate (individual) atoms of cumulene-type polymer fragments may be identified as a first type and those consisting of spins caused by a thermal population of the low-lyin, triplet states of the polyene-type polymer chains as a second type. The non-linear dependence of the total susceptibility on H observed at high temperatures is found to be mainly defined by the magnetic-field dependence of susceptibility of the second-type chains.