

## МОЛЕКУЛЕН МАГНЕТИЗЪМ

Н. ТЮТЮЛКОВ\* , Ф. ДИЕТЦ<sup>1</sup>*Химически факултет, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, 1126 София**Ел. поща: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg*<sup>1</sup> *Институт по физикохимия и теоретична химия „Вилхелм Оствалд“, Лайпцигски университет, Лайпциг, Германия*

## ВЪВЕДЕНИЕ

Понятието „молекулен магнетизъм“ е събирателно [1,2]. То включва широк кръг от въпроси, свързани с магнитните свойства на органични молекулни системи: олигомери, едномерни (1-Д), двумерни (2-Д) и три-мерни (3-Д) полимери със различен състав и строеж и магнитни характеристики [1,2].

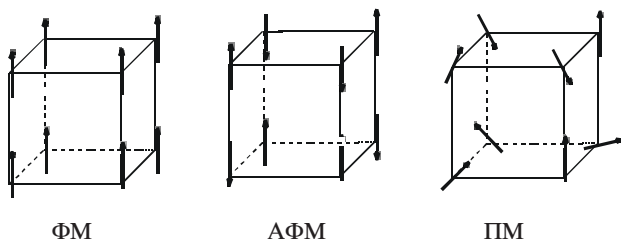
В настоящия момент са познати повече от 40 вида вещества с различни магнитни характеристики: феромагнитни (ФМ), антиферомагнитни (АФМ), диамагнитни (ДМ), парамагнитни (ПМ), феримагнитни, мезомагнитни и др.

Веществата от тази широка група се разделят на две подгрупи:

а) Високоспинови вещества с магнитна подредба. При тях магнитните диполи на електроните–електронните спинове, са разположени по възлите на кристална решетка с трансляционна симетрия.

б) Вещества без магнитна подредба – ПМ и ДМ вещества. При тях спиновете не образуват решетка с трансляционна симетрия.

Прости модели за трите вида вещества са показани на долната схема:



При ФМ вещества (Fe, FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) всички спинове са паралелно разположени в кристалната решетка. Системата е високоспинова. Сумарният ѝ спин е  $S = N/2$  ( $N$  е броят на електроните). При АФМ вещества (NiO) всички спинове са антипаралелно разположени в кристална-

та решетка. Системата е нискоспинова. Сумарният спин е  $S = 0$ . При ПМ вещества средната стойност на проекцията на магнитните диполи върху произволна ос е равна на нула.

Важна физическа характеристика на веществата с магнитна подредба е т.нар. критична температура,  $T_k$  (при ФМ вещества – температура на Кюри; при АФМ вещества – температура на Нейл). При температура  $T > T_k$  веществата преминават в парамагнитно състояние; макроскопският феро-, съответно антиферо-, магнетизъм не се наблюдава.

Материалите с магнитна подредба, в частност ФМ материали, научно-техническото приложение на които е огромно, са неорганични: метали или главно оксиди на елементите от групата на желязото,  $f$  елементи, напр. редкоземни елементи: Eu, EuO и др. Тук ще се спрем само на едно от приложенията им.

ФМ материали са основните носители на информацията в електронноизчислителните устройства – от калкулатора до суперкомпютрите, битовата електроника и т.н. Този вид носители на информация имат това преимущество пред системите с фотозапис, че записът е обратим. Обаче, плътността на записа при магнитните носители е съществено по-малка в сравнение с тези с фотозапис. Причината е следната. В един микрокристал или кластер от ФМ вещество може да се запише само *един бит* информация. За да се повиши информационната плътност, необходимо е големината на микрокристалите, примерно диспергирани в инертен носител, да се намали, при което на единица площ или дължина ще има голям брой кристали. Обаче, когато големината на кристала стане по-малка от  $\sim 10^2$  nm, макроскопският ФМ изчезва.

Много физически свойства: свръхпроводимост, феромагнетизъм, свръхфлуидност и др. са т.нар. *кооперативни* феномени. Те се проявяват

тогава и само тогава, когато броят на електроните  $N \rightarrow \infty$ . Тази е една от причините, породила идеята за търсене на органични полимери с феромагнитни свойства. В една елементарна клетка на полимера ( $\sim 1$  nm) може да се запише един бит информация, т.е. плътността на записа да се увеличи с два порядъка. Техническата реализация на запомнящи устройства, използващи такива полимери, е свързана с редица трудности, за преодоляване на които има принципни решения.

Научно-техническата значимост на тези полимери не се ограничава само с приложението им като запомнящи устройства. Една група от тези полимери са органични метали с принципно нови свойства [3].

Както неорганичните, молекулните системи с магнитна подредба в зависимост от магнитните си характеристики могат да бъдат феромагнитни, феримагнитни и др. В статията ще бъдат разгледани само системи с ФМ, съответно АФМ, свойства. Феримагнитните системи, които се характеризират с две спиновы подрешетки, не се различават съществено от тези с ФМ свойства, поради което няма да бъдат специално разглеждани.

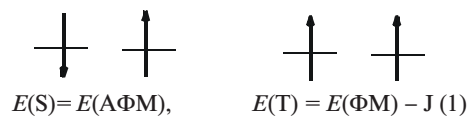
Органичните молекулни системи с магнитна подредба се разделят на два класа: „чисто органични системи“, т.е. системи, които не съдържат метални атоми; органометални системи, които съдържат атоми на  $d$  или  $f$  елементи.

Тук ще бъдат разгледани само системите от първата група. В обзорните статии [4,5] и монографиите [1,2] са описани нивото и резултатите от изследванията на втората група.

## ТЕОРИЯ НА ОБМЕННИТЕ ЕФЕКТИ В ОРГАНИЧНИ ВИСОКОСПИНОВИ СИСТЕМИ

В едноелектронно МО приближение теорията на обменните ефекти в органични системи с отворена обвивка е свързана с правилото на Хунд. Съгласно правилото основното състояние на една атомно-молекулна система с изродени квантови състояния е мултиплетно. Примерно, енергията на триплетното състояние  $E(T)$  на система с две изродени състояния е по-ниска от тази на синглетното АФМ състояние  $E(S)$ . Разликата се дава с т.нар. обменен интеграл,  $J$ , който е винаги положителен:  $J > 0$ . Това означава, че триплетното състояние е по-стабилно в сравне-

ние с нискоспиновото АФМ състояние.

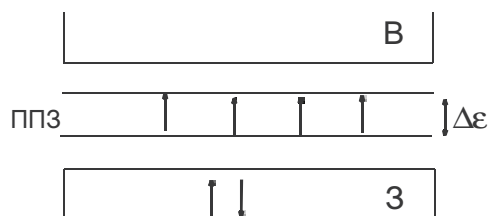


Взаимодействието на два електрона се нарича ФМ ако основното състояние е триплетно. Такова е взаимодействието на електроните в молекулата на кислорода, но газообразният кислород не е феромагнетик.

Правилото на Хунд е валидно и за система с произволен брой изродени квантови състояния, т.е. в случая, когато броят на магнитно свързаните електрони е много голям – условие за възникване на макроскопски феромагнетизъм. Това означава, че енергетичният спектър на една многоелектронна система с възможно ФМ основно състояние, показан на фиг. 1, се характеризира със забранена зона, в която е разположена полузапълнена зона (ППЗ) от изродени или полуизродени квантови състояния. Наличието на изродени квантови състояния не е винаги достатъчно условие за възникване на ФМ основно състояние, обаче е важно указание за съществуването му.

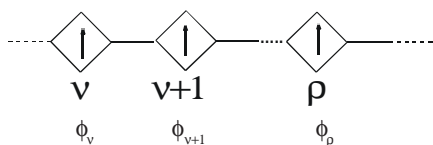
Тъй като феромагнетизмът е кооперативно явление, то теорията трябва да бъде многоелектронна – при коректно отчитане на електронното взаимодействие, т.е. на електронната корелация. Елементите на теорията, която ще разгледаме, се отнасят за системи, които имат трансляционна симетрия – кристали. За простота ще разгледаме 1-Д системи, които са теоретично и опитно най-изследваните.

Да разгледаме една 1-Д  $\pi$  система, елементарните клетки на която имат един нездвоен електрон ( $\phi$  са функциите, локализиращи в еле-



Фиг. 1. Енергетичен спектър (зонна структура) на полимери с полузапълнена зона от изродени или полуизродени МО (З – зона с двукратно заети МО, В – зона с вакантни МО,  $\Delta\epsilon$  е ширината на ППЗ)

ментарните клетки):



Хамилтонианът на Хаизенберг–ван Флек–Дирак за системата има вида:

$$H = - \sum_{v, \rho} J_{\text{eff}}(v, \rho) S_v S_\rho, \quad (2)$$

където  $v$  и  $\rho$  са означени елементарните клетки;  $J_{\text{eff}}(v, \rho)$  изразява ефективното обменно взаимодействие между електроните в  $v$ -та и  $\rho$ -та елементарна клетка;  $S_v, S_\rho$  са спиновите оператори.

Използвайки общата теория на Андерсон [6], бе показано [7,8], че ефективният обменен интеграл може да се представи като сума от три компонента:

$$J_{\text{eff}}(v, \rho) = J(v, \rho) + J_{\text{kin}}(v, \rho) + J_{\text{ind}}(v, \rho), \quad (3)$$

където  $J(v, \rho)$  е Кулоновият обменен интеграл (виж уравнение (1)) между електроните в  $v$ -та и  $\rho$ -та елементарна клетка:

$$J(v, \rho) = \int \phi_v(1) \phi_v(2) e^2 / r_{12} \phi_\rho(1) \phi_\rho(2) d\tau_{12}.$$

$J_{\text{kin}}(v, \rho)$  е т.нар. кинетичен интеграл, който изразява АФМ принос към спиновия обмен. Той има винаги отрицателна стойност и се определя с израза:

$$J_{\text{kin}}(v, \rho) = - \text{const. } \Delta \epsilon^2 / U, \quad (4)$$

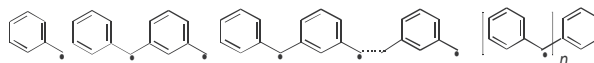
където  $\Delta \epsilon$  е ширината на ППЗ, а  $U$  е енергията на кулоновото взаимодействие на два електрона, заемащи една и съща елементарна клетка;  $J_{\text{ind}}(v, \rho)$  изразява т.нар. индиректен или косвен обмен (свръхобмен). Той се осъществява чрез делокализираните електрони, заемащи двукратно заетите зони  $Z$ . Знакът на  $J_{\text{ind}}(v, \rho)$  зависи от структурата на 1-Д системата (виж раздел I.Б).

Характерът на основното състояние на 1-Д кристала се определя от знака на ефективния обменен интеграл: ако  $J_{\text{eff}}(v, \rho) > 0$ , състоянието е ФМ; ако  $J_{\text{eff}}(v, \rho) < 0$ , състоянието е АФМ.

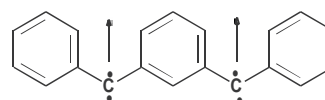
## МОНОРАДИКАЛИ, ПОЛИРАДИКАЛИ, ОЛИГОМЕРИ, ПОЛИМЕРИ, ФЕРОМАГНЕТИЦИ

От физическа гледна точка един органичен полимер с ФМ свойства е многоелектронна високоспинова система, в която спиновете обра-

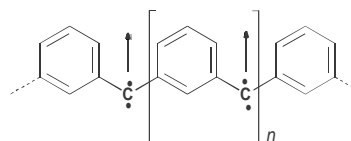
зуват една спинова кристална решетка. От гледна точка на структурната химия такъв полимер е стабилен високоспинов полирадикал. Преходът монарадикал(м) → бирадикал(д) → полирадикал(п) → високоспинов полимер(вп) → феромагнетик(ф) е показан на схемата:



Изхождайки от тези представи за връзката между магнитните и структурните характеристики на органичните радикалоидни системи, през 1967 г. Ито [9] и Вассерман [10] синтезираха високоспинови дикарбени с мултиплетно основно състояние, т.е. с ФМ свързани електрони:



През следващата година Матага [11] дава теоретична интерпретация на свойствата им и предлага 1-Д модел на полимер с ФМ основно състояние:



Поликарбени с мултиплетно основно състояние са синтезирани от различни автори в последните години (виж [1,2] и посочената литература), но те са стабилни при крайно ниски температури, напр. в аргонова матрица.

Теоретичните и опитните изследвания на 1-Д и 2-Д полимери с магнитна подредба са фокусирани върху 2 основни групи от полимери:

I. Системи с вътрешномолекулно магнитно взаимодействие на електроните в полимери с непрекъсната  $\pi$  система от спрежение;

II. Системи с междумолекулно магнитно взаимодействие на електроните.

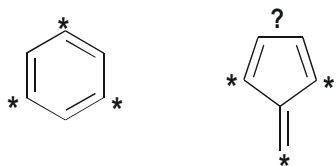
Магнитното взаимодействие се реализира в 1-Д молекулни радикал-кристали, в които елементарните клетки са слабо взаимодействащи радикали или йон-радикали.

# I. СИСТЕМИ С ВЪТРЕШНОМОЛЕКУЛНО МАГНИТНО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ЕЛЕКТРОНИТЕ. УСЛОВИЯ ЗА ВЪЗНИКВАНЕ НА ИЗРОДЕНИ КВАНТОВИ СЪСТОЯНИЯ

Наличието на изродени квантови състояния в една  $\pi$  система може да бъде обусловено от следните основни причини: молекулна топология, молекулна симетрия и пространствени ефекти.

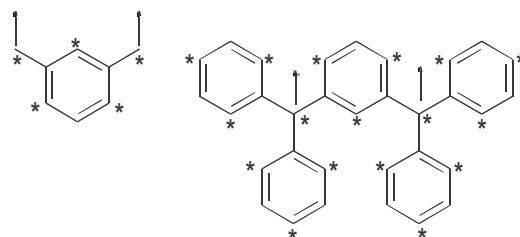
*И.А. Системи с изродени квантови състояния, обусловени от молекулната топология.* Квантовата теория на тези системи е разработена главно от школата на Кулзън, Рашбрук, Люнге–Хигинс (КРЛХ) през 40-те и началото на 50-те години на миналия век. В редица публикации [12–14] те формулират теорема (теорема на КРЛХ), която е водещо начало в молекулния дизайн на хомоядрени полимери с  $\pi$  електронна система от спрежение и феромагнитни свойства. Теоремата, основана на топологичните свойства на хомоядрените алтернантни въглеродороди, дава прости достатъчни условия за наличието на изродени квантови състояния – молекулни орбитали (МО) с еднаква енергия.

При алтернантните въглеродороди C атоми ( $\pi$  центрове) се разделят на две подгрупи, маркирани със звездичка и без звездичка, така че всеки атом със звездичка е свързан с атоми без звездичка и обратно. Към тази група принадлежат ароматните въглеродороди, напр. бензен. Неалтернантен въглеродород е фулвенеът.



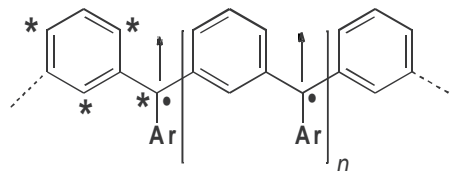
Теоремата на КРЛХ гласи: *Ако в един алтернантен въглерод броят на атомите, маркирани със звездичка,  $S^*$ , е по-голям от броя на атомите без звездичка,  $R$ , въглеродородът има:  $n = S^* - R$  изродени несвързващи МО (НСМО). НСМО са тези, при които енергията условно е равна на 0.*

Както се вижда от следващата схема,  $m$ -хинодиметанът и въглеродородът на Шленк имат по две изродени МО. Основното състояние и на двата бирадикала е триплетно, т.е. електроните са свързани феромагнитно.



$$5^* - 3 = 2 \text{ изродени МО}, \quad 17^* - 15 = 2 \text{ изродени МО}$$

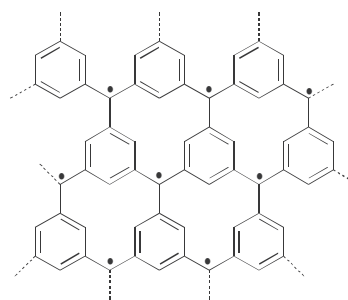
Въз основа на теоремата на КРЛХ, в работите [12–14] са предложени теоретични модели на много 1-Д и 2-Д полимери с ФМ основно състояние. Тъй като на тези полимери не може да се съпостави класическа структурна формула на Кекуле, те са наречени неklasически или не-Кекулеви (НК) полимери. Типичен пример за този клас НК полимери са тези с обща формула:



Когато Ar остатък е фенилов ( $Ar = Ph$ ), стабилен бирадикал на Шленк е структурен елемент.

Много от теоретично предложените моделни НК полимери са синтезирани и е показано, че електроните са свързани ФМ [1,2,5,6].

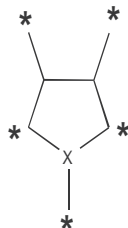
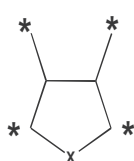
Към групата на неklasическите полимери се отнасят и 2-Д полимерните  $\pi$  системи. Предложеният в [11] високоспинов полимер:



е синтезиран от Райка [19] (виж също [5]).

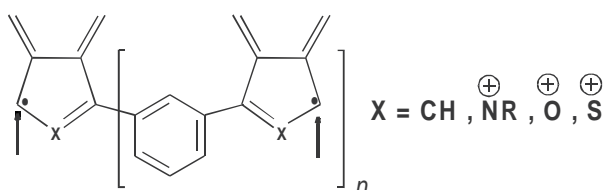
Теоремата на КРЛХ дава само достатъчни, но не и необходими условия за наличието на изродени квантови състояния в една  $\pi$  електронна молекулна система. При това, тя е приложена само за алтернантни въглеродороди. В работите [20,21] теоремата е обобщена за неалтернантни въглеродороди и  $\pi$  електронни системи

с хетероатоми. Обобщената теорема гласи: *Броят на изродените квантови състояния – НСМО, в една  $\pi$  електронна система се определя с уравнението  $n = 2S^* - M$ , където  $M$  е броят на атомите а  $S^*$  е максималният брой несъседни  $S$  атоми, маркирани със звездичка. При това  $\pi$  центровете, които не са маркирани със звездичка, могат да бъдат и хетероатоми. Долните примери показват приложимостта на разширената теорема:*

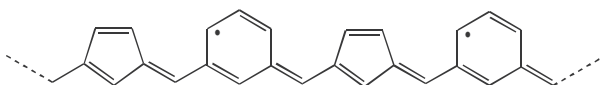


$$n = 2 \cdot 4 - 7 = 1 \text{ НСМО} \quad n = 2 \cdot 5 - 8 = 2 \text{ НСМО}$$

В работите [22,23] Берсон описва синтеза на високоспинов олигомер, в който наличието на изродени МО е предсказано от разширената теорема:



Съществуват  $\pi$  електронни системи, при които наличието на изродени квантови състояния се определя от топологията, но не може да се предвиди и обясни с описаните по-горе теореми. Пример за това е полимерът [24]:

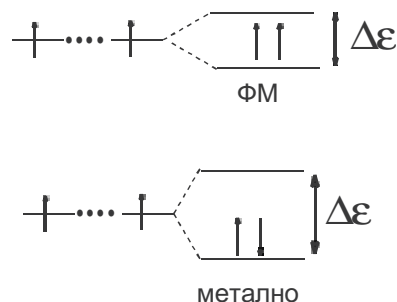


В този случай наличието на изродени МО следва от теорема, формулирана от Сакс [25].

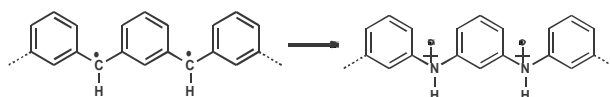
При субституция на един  $\pi$  център, маркиран без звездичка в една високоспинова хомоядрена алтернантна система с хетероатом, броят на изродените МО не се изменя. При субституция на един (или повече)  $\pi$  център, маркиран със звездичка  $S^*$  в една високоспинова хомоядрена алтернантна система, полузапълнената зона се разцепва – израждането се сменя. В зависимост от степента на пертурбацията: вид и брой

на субституентите, ширината на ППЗ е различна. Уангбо [26] и Хаббард [27] извеждат прости уравнения, които позволяват да се предвижда характерът на основното състояние на една 1-Д  $\pi$  система. Уравненията, които включват само два параметъра, имат следния вид (виж уравнение (4)):

$$\begin{aligned} \text{(Уангбо)} \quad & \Delta\epsilon/U < \pi/4 \\ \text{(Хаббард)} \quad & \Delta\epsilon/U < 2/\sqrt{3} \end{aligned}$$



Ако горните условия са изпълнени, т.е. ако  $\Delta\epsilon$  е по-малка от  $U$ , то основното състояние на хетероатомната система е ФМ. Такова е основното състояние на полимера поли-*мета*-анилин:

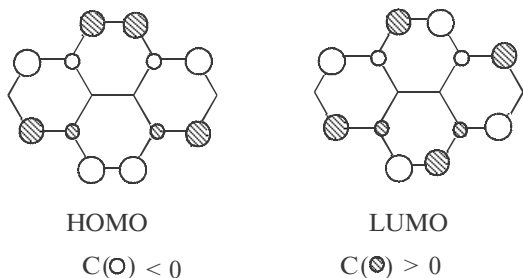


По същество, поли-*мета*-анилинът принадлежи и към групата на поларонните феромагнетици, които са разгледани в раздел I.G.

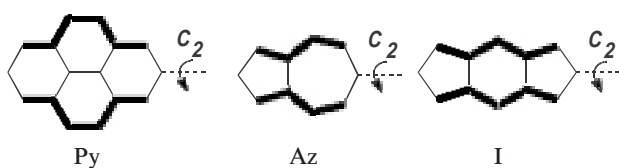
*I.B. Системи с изродени квантови състояния, обусловени от молекулната симетрия. Полимери с индиректно обменно взаимодействие между електроните в ППЗ.*  $\pi$  електронните молекули, които имат ос на симетрия от втори порядък  $C_2$  (или симетрична равнина  $\sigma$ ) преминаваща през два центъра, се разделят на две групи. Към първата група принадлежат молекулите, при които граничните МО (НОМО или/и LUMO) са симетрични по отношение на ротацията по  $C_2$ . Към втората група се отнасят молекулите, при които граничните МО (НОМО или/и LUMO) са асиметрични по отношение на ротацията по  $C_2$ . Към тази група принадлежат молекулите на пирена, азулена и s-индацена. При тях коефициентите на атомните орбитали, лежащи на симетричната ос, на граничните МО са равни на нула, както това се вижда от приме-



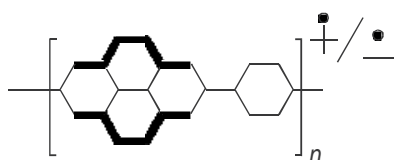
ра на пирена:



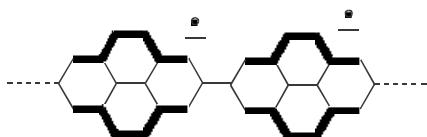
Това означава, че граничните МО са локализиращи върху фрагментите, показани с плътни линии на долната схема:



От това също следва, че при катионно или съответно анионно дотиране на молекулите електроните са локализиращи върху указаните фрагменти. При свързване на два или повече йон-радикала, при съхранение на симетричната ос, възникват изродени локализиращи орбитали. Системата от изродени локализиращи орбитали се запазва и в случая, когато йон-радикалите са свързани не директно а чрез друг  $\pi$  електронен фрагмент, примерно *para*-фенилен:



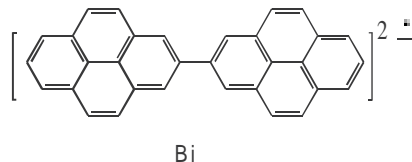
Тъй като разстоянието между локализиращите орбитали в един олигомер или полимер е голямо:



то директното магнитно взаимодействие между електроните, заемащи тези орбитали, е равно на нула, понеже обменните интегрални зависят експоненциално от разстоянието  $r$ :  $J \sim \exp(-\alpha r)$ . В този случай магнитното взаимодействие е индиректно – косвено (свърхобменно) и се изразява с  $J_{ind}(v, \rho)$  (виж уравнение (3)), който е основният компонент на ефективния обменен интеграл.

Теоретичните изследвания показват [28], че основното състояние на полимерите от този тип, в

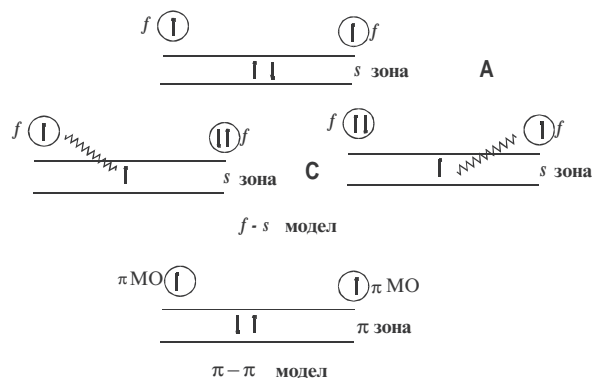
зависимост от структурата на йон-радикала, може да бъде ФМ или АФМ. Такива полимери не са познати, но олигоарилени са синтезирани [29]. Спектралните и магнитните изследвания показват [29], че основното състояние на дианиона  $Vi$  е АФМ, т.е. той е синглетен бирадикал.



Индиректно обменно взаимодействие между несдвоени електрони в органични полирадикали е опитно демонстрирано в работата на Нишиде и съгр. [30]. Минато и Лати [31] дискутират възможността за индиректно взаимодействие между електрони върху примера на хиноноид динитрени.

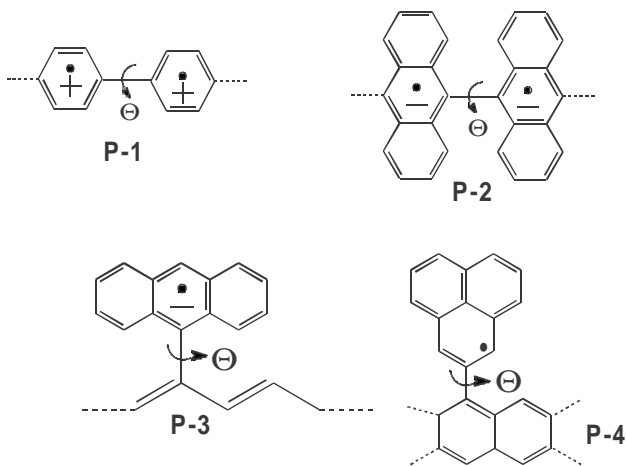
Теорията на индиректното обменно взаимодействие е развита в работите на Шубин и Вонсовски [32] и Крамерс–Андерсон [6,33]. Тя се отнася за неорганични кристали, съдържащи парамагнитни йони, напр. оксиди на преходни  $d$  или  $f$  елементи или редкоземни метали и техни сплави.

В кристалите на някои редкоземни елементи разстоянието между йоните, в които  $f$  електроните са локализиращи, е толкова голямо, че Кулоновият обменен интеграл  $J \sim 0$ . В тези метали  $s$  електроните (проводящите електрони) са делокализиращи. Чрез тях именно се осъществява косвеното обменно взаимодействие. Образно механизма на косвения обмен е показан на фиг. 2.



$\text{c} \sim \text{~~~~}$  е символично означено магнитното взаимодействие

**Фиг. 2.** Модел на косвено обменно взаимодействие между локализиращите  $f$  електрони чрез  $s$  електроните от зоната на проводимост. А е основната конфигурация, а С са възбудените конфигурации, в които се реализира косвеното взаимодействие. При полимерите то се осъществява чрез  $\pi$  зоните с двукратно заети МО (виж фиг. 1)



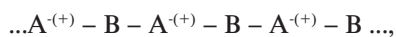
Фиг. 3. Полимери с изродени квантови състояния, обусловени от стерични причини

Първият модел и теорията на органични 1-Д полимери с косвено обменно взаимодействие на електроните са описани в работата [34].

*I.V. Системи с изродени квантови състояния обусловени от стерични причини.* Наличието на ППЗ от изродени или почти изродени квантови състояния може да бъде обусловено от пространствени причини, ако те редуцират припокриването между еднократно заети орбитали. На фиг. 3 са показани някои моделни полимери, изследвани в работите [35,36].

Теоретичните изследвания показват [35], че когато диедричният ъгъл  $\Theta \rightarrow \pi/2$ , електроните в ППЗ са свързани ФМ. Тези резултати са в съответствие с опитните резултати в работата [37], в която е показано, че основното състояние на дианиона на диантрила (димер на P-2, фиг. 3) е триплетно.

*I.G. Поларонни феромагнетици.* Първият теоретичен модел на поларонен феромагнит е предложен от Фукутоме [38]. Моделът на Фукутоме е 1-Д система:

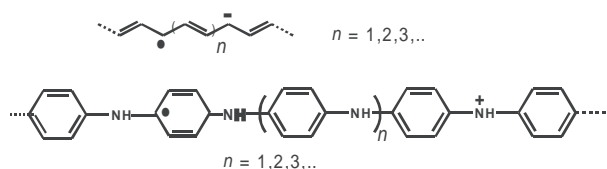


в която  $A^{(+)}$  е зареден фрагмент с изродено основно състояние, а B е фрагмент с неизродено състояние. Експериментално такива системи са интензивно изследвани в работите на Догерти [39].

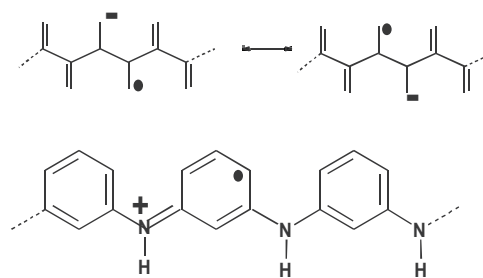
Едно съществено условие, което характеризира ФМ състояние, е локализацията на вълновите функции. При металите вълновите функции са делокализирани, а при ФМ вещества са ло-

кализирани върху елементарните клетки на кристала.

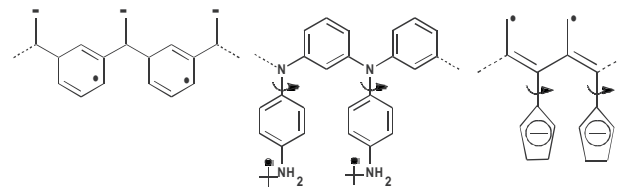
Органични полимери с електронна проводимост – „органични метали“, са дотирани 1-Д полимери с  $\pi$  система от спрежение. При тях полароните са делокализирани, както това се вижда от примерите с полиацетилен и поли-*para*-анилина:



Изхождайки от условието за локализация на вълновите функции (полароните) при феромагнитните системи, в работите [40,41] бе предложен нов тип 1-Д поларонни феромагнетици. За разлика от полиацетилен и поли-*para*-анилина, при радиалените и поли-*meta*-анилина:



една структурна релаксация, съответстваща на поларон, делокализиран в повече от една елементарна клетка, *не е възможна*. За такъв поларон няма валентна формула. Това ще рече, че поларонът, съответно вълновите функции, са стриктно локализиращи в елементарните клетки. Други примери за полимери от този клас са:



Числените резултати показват, че ефективният обменен интеграл е положителен  $J_{\text{eff}} > 0$ , като главният компонент е Хундовият обменен интеграл, J.

Експерименталните резултати в работите на Виенк и Янсен [42] върху олигомери на поли-*meta*-анилина показват, че електроните са свързани феромагнитно.

В публикациите [43–45] се съобщават резул-

тати от теоретичните и експерименталните изследвания на поларонни феромагнетици с друг структурен принцип.

*Вещества – фантоми?* Фантомите са обекти, за които всички говорят, но никой не ги е виждал.

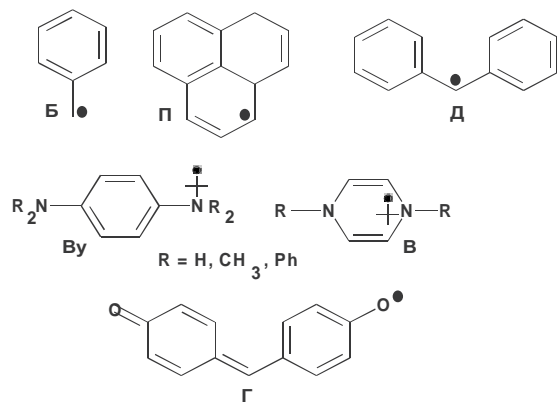
В последните три десетилетия са синтезирани голям брой органични високоспинови полимери с вътрешномолекулно ФМ взаимодействие на електроните. Но, засега няма полимери, при които се наблюдава макроскопски феромагнетизъм и които имат подходящи експлоатационни качества. Поради това тези вещества са вещества фантоми.

Причината, заради която макроскопският феромагнетизъм не се наблюдава, най-вероятно се определя от малкия брой магнитно взаимодействащи електрони, съответно недостатъчно дълги 1-Д полимерни вериги (?). Възможно е отсъствието на макроскопски ФМ при някои системи да се определя от доменната структура на материалите. Много от идеите и интензивните изследвания в тази насока дават основание да се очаква в близко бъдеще да се синтезират вещества с желаните магнитни характеристики.

Органични системи, при които се наблюдава макроскопски феромагнетизъм, макар и при крайно ниски температури ( $T_c \sim 10$  К), са тези от група II.

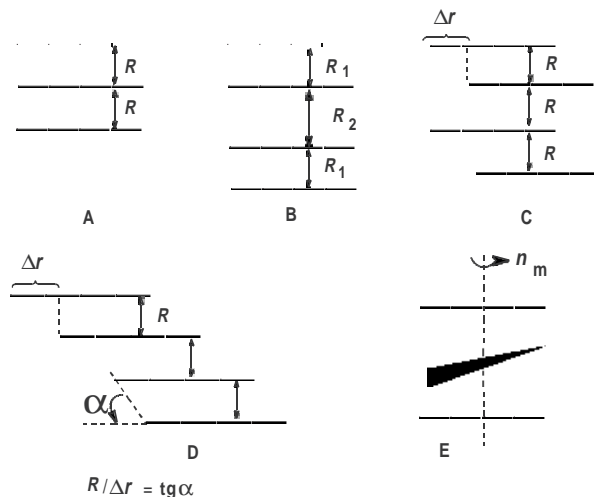
## II. СИСТЕМИ С МЕЖДУМОЛЕКУЛНО МАГНИТНО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ЕЛЕКТРОНИТЕ

Тези системи са 1-Д молекулни радикал-кристали (МРК), елементарните клетки на които се



Фиг. 4. Типични монорадикали и йон-радикали, изграждащи МРК

Б – бензил; П – перинафтехил; Д – дифенилметил; Ву – радикали от Вурстеров тип; В – радикали от Веитцов тип; Г – галвиноксил



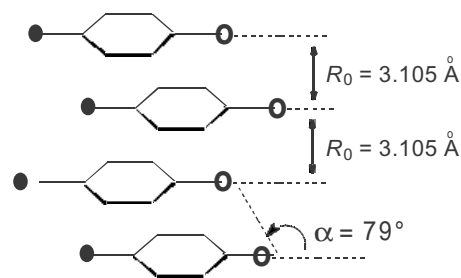
Фиг. 5. 1-Д МРК с различна конфигурация

А: пълно симетричен. В този вид радикалите са разделени със симетрична равнина  $\sigma_n$ , перпендикулярна на трансляционната ос; В и С: в този вид МРК се характеризират с удвояване на елементарната клетка – Пайерлсови системи [58]; Е: системи, притежаващи винтова ос  $n_m$

състоят от слабовзаимодействащи  $\pi$  радикали или йон-радикали (МРИК). Типични монорадикали и йон-радикали, изграждащи МРК, са показани на фиг. 4.

Най-често срещаните се конфигурации на 1-Д МРК са показани на фиг. 5.

С изключение на конфигурациите А, които са симетрично забранени, всички останали са наблюдавани при различни МРК. Един пример на МРК с конфигурация С, елементарните клетки на които са Вурстеров радикал, е показан на схемата:



Кристалната структура съответства на МРК от Вурстеров радикал, N,N-диметил-фенилендиамин [47].

Характерът на магнитното взаимодействие зависи от вида на радикалите, изграждащи МРК, и от конфигурацията на кристала. При МРК, показани на горната схема (МРК от Вурстерови

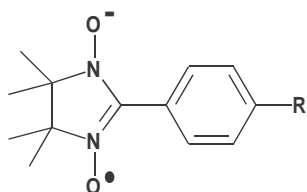


радикали), основното състояние е АФМ [48]. То се характеризира с ефективен обменен интеграл  $J_{\text{eff}} = -78 \text{ eV} \approx J_{\text{kin}}$ . Необикновено късото разстояние между радикалите ( $1.05 \text{ \AA}$ ) определя силно  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие между тях. Голямата ширина на ППЗ,  $\Delta\epsilon = 1.01 \text{ eV}$ , която е резултат от взаимодействието, определя голямата стойност на индиректния обменен интеграл (виж уравнение (3)).

Магнитните свойства на МРК от галвиниксил (фиг. 3,Г) са изследвани от Мукаи и др. [49,50] и от Авага и др. [51].

Във високотемпературната фаза (стабилна над  $85 \text{ K}$ ) МРК взаимодействието на електроните в ППЗ е ФМ. То се характеризира с ефективен обменен интеграл  $J_{\text{eff}} = 0.75 \pm 0.35 \text{ eV}$ . Теоретичните изследвания показват [51], че главните приноси към  $J_{\text{eff}}$  са Кулоновият и индиректният обмен. Кристалната структура на нискотемпературната фаза не е известна. В тази фаза взаимодействието между електроните е АФМ.

Синтезът и изследванията на магнитните свойства на МРК се провеждат особено интензивно. Броят им след 1980 г. надвишава 100 [2]. След 1991 г. особено интензивно се изследват МРК от производни (различни R) на *пара*-нитрофенил нитронил нитроксида [52]:



Природата на межумолекулното  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие в МРК е същото, както в някои Лангмюир-Блоджет (ЛБ) филми. Това обстоятелство определя целесъобразността на изследванията на магнитните свойства на ЛБ филми. Тези изследвания започват с пионерските работи на Померанц [54]. В тази и следващите работи се изследват ЛБ филми от органометални системи, като манганов стеарат. В неотдавнашна публикация на Турек [55] се изследват магнитните свойства на ЛБ филми от *мета*-алкилфенил-нитронил-нитроксидни радикали. Изследванията с ЕПР показват, че електроните в ЛБ филма са ФМ свързани.

С изследванията в направлението магнитни свойства на ЛБ филми с органични радикали или йон-радикали се открива едно ново направле-

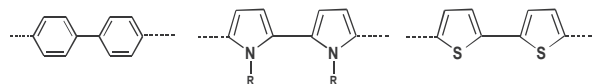
ние в областта на изследванията на молекулярния магнетизъм. Съществено новото в това направление е това, че ЛБ филмите са 2-Д системи, т.е. това са двумерни ферромагнетици.

В работата [56] е показано, че теорията на магнитното взаимодействие при МРК е приложима и за ЛБ филмите.

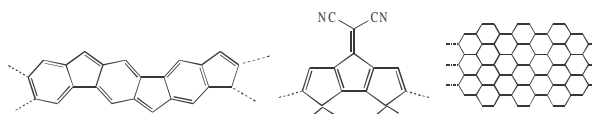
## ЕДИН НОВ ВИД ОРГАНИЧНИ МЕТАЛИ

Проводящите органични полимери (органични метали), при които токовете носители са електрони, са  $\pi$  електронни системи [57,58]. Изследванията в тази област са насочени към две групи от 1-Д полимери.

1. Дотирани полимери като полиацетилен, *пара*-полианилин (виж глава I.Г), поли-*пара*-фенилен, полипироли, политиофен:



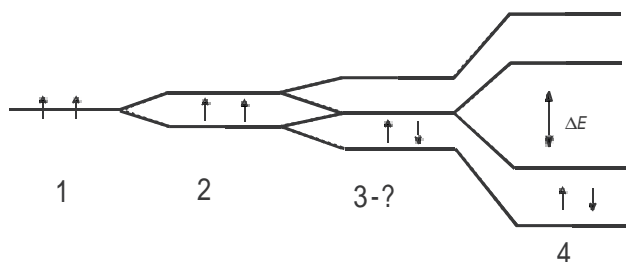
2. Полимери с малка ширина на забранената зона  $\Delta E$ . Това са полимери с поликондензирани ароматни пръстени, полимери с акцептор-донорни фрагменти в ЕК [57-59].



1-Д недотирани полимери с  $\pi$  система от спрежение с метално основно състояние, т.е. с ширина на забранената зона  $\Delta E = 0$ , не са познати. Има много теоретични модели за 1-Д органични  $\pi$  системи с метално основно състояние, но в едноелектронно МО приближение. Обаче, при отчитане на електронната корелация „металът“ преминава в диелектрик – Мот-Хаббардов преход метал-диелектрик [27,60]. При отчитане на геометричните корекции забранената зона става различна от нула,  $\Delta E \neq 0$  – Пайерлсов преход [51] (виж [62]).

Един принципно нов клас проводящи 1-Д полимери е предложен от Берсон [22,23]. Идеята може да се изрази с прехода ферромагнетик  $\rightarrow$  метал.

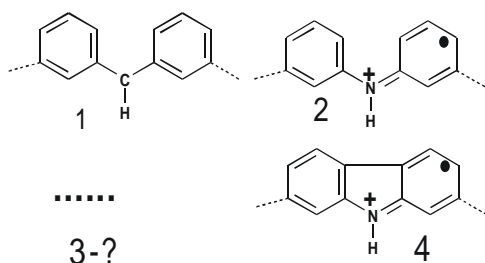
Тази идея е изказана в цитираните вече работи на Хаббард и Уангбо [26,27], както и в работата на Слейтер [63], но в тези публикации не се предлагат химически структури. Ще илюстрираме идеята за синтеза на този нов тип органични  $\pi$  системи с метално основно състояние със



Фиг. 6. Изменение на ширината на ППЗ на полимера 1 при различна степен на пертурбация  
1 – непертурбирана система; 2 – слабо пертурбирана; 3 – умерено пертурбирана; 4 – силно пертурбирана

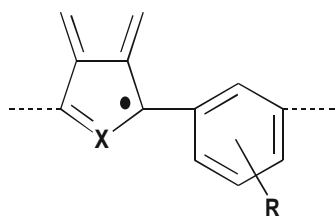
следния пример.

Основното състояние на полимера 1, който има ППЗ със стриктно изродени МО, е ФМ.



При пертурбация на  $\pi$  системата чрез субституция на мезо С атом с N атом 2 (поли-метанилин) ППЗ се разцепва, но понеже пертурбацията е слаба, основното състояние остава ФМ (виж глава I.A). При особено силна пертурбация, чрез промяна на топологията, както е при полимера 4, разцепването е толкова силно, че ширината на зоната  $\Delta E = 1.5 \text{ eV}$  [65] съответства на диелектрично основно състояние на полимера 4. Този преход е илюстриран на фиг. 6.

Засега не е известен полимер 3-? с умерена пертурбация, която да доведе до метално състояние. Един теоретичен модел е предложен в работите на Берсон [3,22,33]. При вариране на субституентите X и R в полимера:



възможно е енергетичният спектър да съответства на метално състояние. Теоретични и опитни резултати, които да потвърдят тази идея не са публикувани.

Наличието на забранена зона  $\Delta E = 0$  не ви-

наги е достатъчно условие за проводящ материал с високи експлоатационни качества. Подвижността на токовите носители – електроните, също съществено зависи от структурата на полимера. Това означава, че теоретични изследвания, които да оценят подвижността на електроните, трябва да се провеждат успоредно с горните.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 'Magnetic Properties of Organic Materials', Ed. P. M. Lahti, Marcel Dekker, New York, 1999.
2. 'Molecular Magnetism', Eds. K. Itoh, M. Kinoshita, Kodansha, Tokio, 2000.
3. M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, Chem. Europ. J., 4 (1998) 987.
4. H. Iwamura, Adv. Phys. Org. Chem., 26 (1990) 179.
5. A. Rajka, Chem. Rev., 94 (1994) 871.
6. P. W. Anderson, in: Solid State Physics, Eds. F. Seitz, D. Turnbull, Vol. 14, New York, Academic Press, 1963, p. 99.
7. N. Tyutyulkov, F. Dietz, in: 'Magnetic Properties of Organic Materials', Ed. P. M. Lahti, Marcel Dekker, New York, 1999.
8. C. I. Ivanov, N. Tyutyulkov, S. Karabunarliev, J. Magnet. Magn. Materials, 92 (1990) 171.
9. K. Itoh, Chem. Phys. Lett., 1 (1967) 235.
10. E. Wasserman, R. W. Murai, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G. Smolinsky, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 5076.
11. N. Mataga, Theoret. Chim. Acta, 10 (1968) 372.
12. C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, Proc. Cambridge Phil. Soc., 36 (1940) 193.
13. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London), A191 (1947) 39; A192 (1947) 16; 193A (1948) 447.
14. H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Phys., 18 (1950) 256.
15. N. Tyutyulkov, I. Bangov, Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 27 (1974) 1517.
16. D. J. Klein, C. J. Nelin, S. Alexander, F. A. Matsen, J. Chem. Phys., 77 (1982) 3101.
17. N. Tyutyulkov, P. Schuster, O. E. Polansky, Theor. Chim. Acta, 63 (1983) 291.
18. N. Tyutyulkov, O. E. Polansky, P. Schuster, S. Karabunarliev, C. I. Ivanov, Theor. Chim. Acta, 67 (1985) 211.
19. A. Rajka, S. Rajka, R. S. Desai, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 806.
20. N. Tyutyulkov, O. E. Polansky, Chem. Phys. Lett., 139 (1987) 281.
21. S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov, Theoret. Chim. Acta, 76 (1989) 65.
22. H. S. M. Lu, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc., 119 (1977) 1428.
23. J. A. Berson, Acc. Chem. Res., 30 (1997) 238.
24. N. Tyutyulkov, F. Dietz, K. Müllen, M. Baumgarten, S. Karabunarliev, Theoret. Chim. Acta, 86 (1993) 353.
25. H. Sachs, Publikationes Mathematicae Debrecen, 11 (1964) 119.
26. M.-H. Whangbo, J. Chem. Phys., 70 (1979) 4963.
27. J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London, A276 (1963) 238; A277 (1964) 401.
28. N. Tyutyulkov, G. Madjarova, F. Dietz, M. Baumgarten, Int. J. Quantum Chem., 66 (1998) 425.
29. M. Kreynschmidt, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, K. Müllen, Angew. Chem. Int. Edition, 33 (1994) 1957.

30. N. Nishide, T. Yoshioka, T. Kaneko, E. Tsushida, *Macromol.*, 23 (1990) 4487.
31. M. Minato, P. M. Lathi, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2187.
32. S. P. Shubin, S. V. V. Vonsovskii, *Sov. Phys.*, 7 (1935) 292.
33. H. Kramers, *Physika*, 1 (1934) 182.
34. N. Tyutyulkov, S. Karabunarliev, *Chem. Phys.*, 112 (1987) 293.
35. K. Müllen, M. Baumgarten, N. Tyutyulkov, S. Karabunarliev, *Synth Met.*, 40 (1991) 127.
36. P. M. Lahti, *Int. J. Quantum Chem.*, 44 (1992) 785.
37. Md. N. Khan, C. Palivan, F. Barbosa, J. Amaudrut, G. Gescheidt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (2001) 1522.
38. H. Fukutome, A. Takahashi, M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.*, 133 (1987) 34.
39. D. A. Dogherty, D. A. Kaizaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 183 (1990) 71.
40. N. Tyutyulkov, F. Dietz, K. Müllen, M. Baumgarten, *Chem. Phys.*, 189 (1994) 83.
41. N. Tyutyulkov, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 345.
42. M. M. Wienk, R. A. J. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4492; 118 (1996) 10626.
43. K. Okada, in 'Molecular Magnetism', Eds. K. Itoh, M. Kinoshita, Kodansha, Tokio, 2000.
44. A. Ito, H. Miyajima, K. Yoshizawa, K. Tanaka, T. Yamabe, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 38.
45. M. Mitani, Y. Takano, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.*, 111 (1999) 1309.
46. K. Yoshizawa, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.*, 1 (1995) 403.
47. J. Tanaka, M. Mizuno, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 1841.
48. F. Dietz, N. Tyutyulkov, K. Lüders, C. Christen, *Chem. Phys.*, 218 (1997) 43.
49. K. Mukai, H. Nishiguchi, Y. Deguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 23 (1967) 125.
50. K. Mukai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42 (1969) 40.
51. K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 128 (1986) 587; 141 (1987) 540.
52. M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, 186 (1991) 401.
53. N. Tyutyulkov, A. Ivanova, F. Dietz, *Chem. Phys.*, 287 (2003) 71.
54. M. Pomerantz, F. H. Dakol, A. Segmuler, *Phys. Rev. Lett.*, 40 (1978) 246.
55. J. L. Gallani, J. Le Moinge, L. Oswald, M. Bernard, P. Turek, *Langmuir*, 17 (2001) 1104.
56. N. Tyutyulkov, A. Ivanova, F. Dietz, *Chem. Phys.*, 287 (2003) 71.
57. A. J. Heeger, *J. Phys. Chem.*, B105 (2001) 8475.
58. T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker, New York, 2nd edition, 1997.
59. K. Bakhshi, Y. Yamaguchi, H. Ago, T. Yamabe, *Synth. Metals*, 79 (1996) 115.
60. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, 62 (1949) 416; *Phyl. Mag.*, 61 (1961) 287.
61. R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, 1955.
62. N. Tyutyulkov, F. Dietz, J. Klein, T. Schmalz, *Int. J. Quantum Chem.*, 51 (1994) 173.
63. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 82 (1951) 538.
64. M. Baumgarten, L. Müllen, N. Tyutyulkov, G. Madjarova, *Chem. Phys.*, 169 (1993) 81.

*Постъпила на 13.02.2003 г.  
Рецензирана на 14.04.2003 г.*

## MOLECULAR MAGNETISM

N. TYUTYULKOV\*, F. DIETZ<sup>1</sup>

*Faculty of Chemistry, University of Sofia,  
J. Bourchier Blvd., 1126 Sofia, Bulgaria  
E-mail: tyutyulkov@chem.uni-sofia.bg  
<sup>1</sup>Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und  
Theoretische Chemie, Universität Leipzig,  
D-04103 Leipzig, Johannisallee 29, Deutschland*

### ABSTRACT

Theoretical and experimental investigations of the structure, energy spectra and magnetic properties of pure organic high-spin low-dimensional (1-D and 2-D) polymers with possible magnetic ordering (ferro- or antiferro-) are reviewed. The nature and the magnitude of the spin exchange interaction between the electrons within the half-filled band in two types of polymers with magnetic ordering are considered:

– Polymers with intramolecular magnetic interaction – polymers with a continual  $\pi$  system of conjugation;

– A system with intermolecular magnetic interaction – molecular radical crystals in which the elementary units are weakly interacting  $\pi$  subsystems.

Many examples of high-spin systems with different constitution, topology, geometry and symmetry, and different character of the magnetic interaction between the electrons: direct, kinetic, indirect (superexchange) are considered. Also different types of polaronic ferromagnets are studied.

A new concept (approach) to organic metals is discussed.

*Keywords:* molecular magnets, molecular structure, band structure, magnetic interaction.