

УДК 537.622.3 + 541.183.56

© 1996 г. А.М. Знатдинов, Н.М. Мищенко

ФОРМА ЛИНИИ ЭПР, КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ДВУМЕРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВКЛЮЧЕННЫХ МОЛЕКУЛ В ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ГРАФИТА

Экспериментально обоснована применимость одномерных выражений Дайсона для формы линии ЭПР электронов проводимости (ЭП) в изотропных металлах для анализа формы линии ЭПр ЭП пластинок квазидвумерного сильноанизотропного проводника интеркалированного соединения графита (ИСГ) $C_{20}HNO_3$. Из ЭПр-данных определены значения некоторых кинетических параметров носителей спина и проводимости вдоль оси c до и после кристаллизации подсистемы "гостевых" молекул. Установлено, что кристаллизация двумерных слоев интеркалата реализуется двухступенчато и сопровождается уменьшением подвижности носителей спина, увеличением электропроводности и некоторым перераспределением электронной плотности между подсистемами углерода и интеркалата.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы метод ЭПр ЭП часто используется при изучении интеркалированных соединений графита (ИСГ), представляющих собой чередующуюся последовательность h -гексагональных слоев графита (h – так называемый индекс стадии соединения) и слоя "гостевых" молекул (интеркалата) [1–10]. Однако ИСГ являются анизотропными проводниками: в акцепторных и донорных ИСГ отклонение проводимости вдоль и перпендикулярно углеродным слоям, σ_c/σ_a , соответственно $\sim 10^5$ и ~ 10 [11]. Поэтому вопрос о применимости к анализу их формы линии ЭПр ЭП известной теории Дайсона [12] и Каплан [13], разработанной для бесконечных изотропных металлических пластинок произвольной толщины с одним типом носителей тока и распространенной Фехером и Кипом [14], Кодера [15] и Пайфером и Магно [16] на пластинки изотропных металлов конечных размеров, до сих пор остается открытым. Отсутствие экспериментально обоснованного метода анализа формы линии ЭПр ЭП сильноанизотропных проводников затрудняет широкое использование этого метода для изучения физико-химических процессов в ИСГ.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты исследований зависимости формы линии ЭПр ЭП пластинок четвертой стадии α -модификации ИСГ с азотной кислотой, $C_{2n}HNO_3$ ($n=4$), от 1) размеров образца, 2) ориентации внешнего постоянного магнитного поля H_0 относительно оси c графитовой матрицы, 3) моды микроволнового поля и 4) агрегатного состояния интеркалата (в $C_{2n}HNO_3$ двумерные жидкообразные слои HNO_3 при $T_c = 250$ К кристаллизуются [11, 17]). На основе полученных экспериментальных данных обоснована применимость одномерных выражений Дайсона [12] для анализа формы линии ЭПр ЭП пластинок сильноанизотропного

проводника $C_{20}HNO_3$. Из данных ЭПР ЭП определены значения некоторых кинетических параметров носителей спина и σ_e . Выявлено уменьшение при кристаллизации интеркалата подвижности носителей спина вдоль базовой плоскости при одновременном увеличении их концентрации, свидетельствующие о некотором перераспределении электронной плотности между подсистемами графита и интеркалата. Установлено, что кристаллизация решеточной жидкости в исследуемом ИСГ реализуется двухступенчато (через промежуточное состояние).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры ЭПР ЭП пластинок ИСГ $C_{20}HNO_3$ записывались на радиоспектрометре ESR-231 (производство Академии наук бывшей ГДР) в X -диапазоне ($\nu = 9,52$ ГГц) в прямоугольном резонаторе с модой TE_{102} при частоте модуляции $H_0\nu_m = 2,5$ кГц. При общепринятой установке резонатора вектор электрической компоненты микроволнового поля \vec{E}_f параллелен H_0 ; в геометрической середине резонатора вектор магнитной компоненты микроволнового поля \vec{H}_f параллелен вертикальной оси резонатора, а вектор Пойнтинга \vec{P} расположен в горизонтальной плоскости и перпендикулярен H_0 . Для выяснения влияния конфигурации силовых линий микроволнового поля на форму линии ЭПР ЭП спектры в X -диапазоне при 300 К были записаны и в цилиндрическом резонаторе с модой H_{011} .

Все необходимые для синтеза ИСГ пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) были вырезаны из одного бруска, проводимость которого вдоль базовой плоскости была равна $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^4$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ и имели форму прямоугольных параллелепипедов с размерами: ширина (l) \times высота (h) \times толщина (d), где $(l \times h)$ – площадь базовой грани. Точность определения размеров пластинок $= 5 \cdot 10^{-4}$ см.

Синтез ИСГ с HNO_3 четвертой стадии внедрения осуществлялся на двух рядах пластинок ВОПГ: 1) с l , изменяющимся от 0,032 до 0,315 см при постоянных $h = 0,505$ см и $d = 0,018$ см и 2) с d , изменяющимся от 0,024 до 0,043 см при постоянных $h = 0,505$ см и $l = 0,323$ см в азотной кислоте с плотностью $\rho = 1,492$ г см $^{-3}$. Стадия ИСГ контролировалась дифракционным методом. По данным этого метода, расстояние между примыкающими к интеркалату слоями углерода равно $(7,79 \pm 0,01)$ Å. Измерения приращения веса пластинок до и после внедрения в них молекул азотной кислоты привели к формуле соединения $C_{20 \pm 1}HNO_3$. По этим характеристикам синтезированные соединения были отнесены к четвертой стадии α -модификации ИСГ с HNO_3 , представители которой описываются общей формулой $C_{2n}HNO_3$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) [11, 17]. В этой модификации плоскости молекул HNO_3 ориентированы практически перпендикулярно углеродным слоям [11].

Пластинки ИСГ помещались в запаянные кварцевые ампулы и при измерениях ориентировались таким образом, чтобы их ось c была перпендикулярна, а вертикальные грани параллельны \vec{H}_f . Образцы располагались в пучности \vec{H}_f (в геометрической середине резонатора).

Температурные исследования спектров ЭПР ЭП пластинок ИСГ проводились в интервале 2(Х)–3(Х) К. Изменение температуры осуществлялось путем регулировки скорости и температуры потока газобразного азота, протекающего через кварцевый дьюар с образцом. В области T_c температура изменялась ступенчато с шагом $\Delta T = 0,2$ град и поддерживалась с точностью 0,1 град/ч. Зависимость формы линии ЭПР ЭП от размеров пластинок ИСГ исследовалась при 3(Х) и 22(Х) К.

Значение σ_e синтезированных ИСГ определялось бесконтактным индукционным методом на установке, схема которой аналогична описанной в [18].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Во всем температурном интервале исследований от ИСГ $C_{20}HNO_3$ наблюдается одиночный сигнал ЭПР ЭП с "нормальной" фазой формы линии, в том смысле, что более интенсивное крыло сигнала с пиковой интенсивностью A находится в меньших, чем менее интенсивное крыло интенсивностью B , магнитных полях. При данной температуре и l значения A/B и ширины линии ЭПР ЭП ΔH , измеренной на полувысоте пика A , не зависят от h , d и моды микроволнового поля и ориентации пластинки относительно H_0 . Спектр аксиален относительно ϵ и имеет независимые от температуры главные значения g -тензора: $g_{\parallel} = 2,0023 \pm 0,0001$ и $g_{\perp} = 2,0028 \pm 0,0001$, определенных по процедуре Фехера и Кипа [14] или Кодера [15]. При $H_0 \perp (\parallel \epsilon)$ интегральные интенсивности сигнала, вычисленные по формуле $I = (A + B)\Delta H^2$, в обоих резонаторах относятся соответственно как 11:10. Заметим, что наличие слабой угловой зависимости значения I от ориентации пластинки ИСГ относительно H_0 и в цилиндрическом резонаторе означает, что ее причиной является взаимодействие электронной подсистемы ИСГ с H_0 , а не с микроволновым полем.

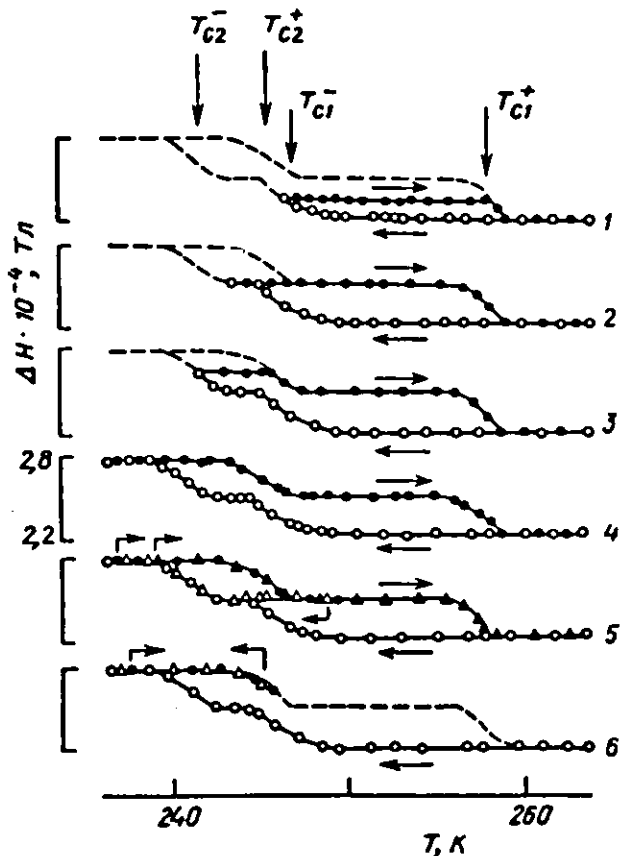


Рис. 1. Температурная зависимость ширины ΔH линии ЭПР ЭП при кристаллизации (плавлении) интеркалата в $C_{20}HNO_3$. Светлые (темные) фигуры отвечают экспериментальным значениям параметров при охлаждении (нагревании) ИСГ. Кривые 1-6 отвечают различным предельным температурам прохождения из жидкой в твердую фазу интеркалата; $T_{C1}^-(T_{C1}^+)$ и $T_{C2}^-(T_{C2}^+)$ - соответственно температура первого и второго ступенчатых изменений ΔH при охлаждении (нагревании) образца. Стрелки указывают направления изменения температуры по соответствующим кривым; $H_0 \perp \epsilon$, $\nu = 9,52$ ГГц

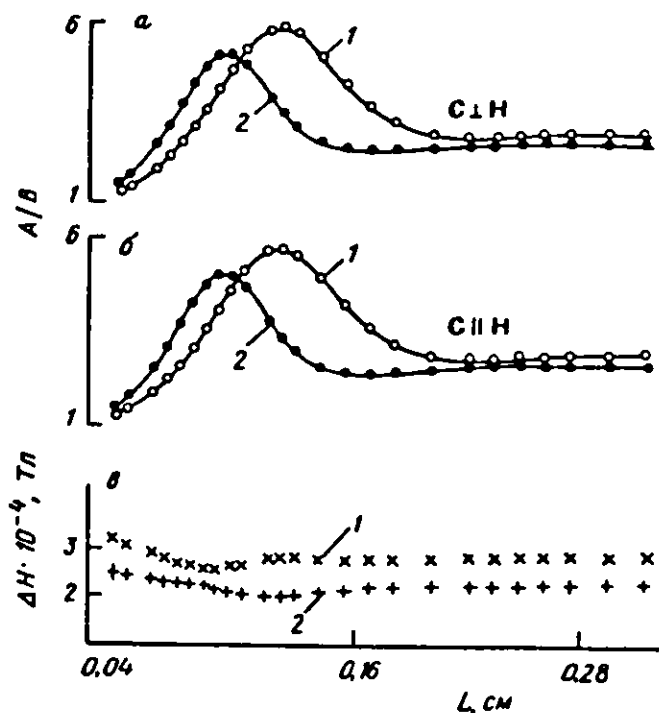


Рис. 2. Зависимость параметра асимметрии A/B (а, б) и ширины ΔH (в) линии ЭПР ЭП пластинок ИСГ $C_{20}HNO_3$ с размерами $l \times 0,505 \times 0,018$ см³ от l при 300 К (1) и 220 К (2) и $\nu = 9,52$ ГГц. Теоретические кривые при 300 (200) К рассчитаны по уравнению формы линии Дайсона [12] с $\sigma_e = 1,6$ (2,7) Ом⁻¹ · см⁻¹, $R_e = 1,2$ (1,8) и $T_2 = 2,84$ (2,13) · 10⁻⁴ с

Значения A/B и ΔH вплоть до 250 К не зависят от температуры и соответственно равны $3,2 \pm 0,2$ и 2,2 Гс. При дальнейшем понижении температуры значение ΔH двухступенчато растет (рис. 1). В области ступенчатого увеличения ΔH , производная $d(\Delta H)/dT$ имеет максимумы при $T_{c1} = (247 \pm 0,3)$ К и $T_{c2} = (242 \pm 0,3)$ К. При увеличении температуры ΔH и A/B изменяются в обратной последовательности, однако с "глобальным" температурным гистерезисом. В частности, наиболее быстрое уменьшение ΔH наблюдается при $T_{c2}^* = (245 \pm 0,3)$ К и $T_{c1}^* = (258 \pm 0,3)$ К (рис. 1). Независимо от направления изменения температуры переходы между различными участками кривой $\Delta H(T)$ (ее "изломы") наблюдаются примерно при одном и том же значении (рис. 1). Наличие температурного гистерезиса областей ступенчатого изменения $\Delta H(T)$ позволяет рассматривать эти изменения как обусловленные фазовыми переходами первого рода. Значение l при понижении температуры от 300 до 220 К увеличивается в $\approx 1,4$ раза. Поскольку, согласно литературным данным [11, 17], в $C_{5n}HNO_3$ температура кристаллизации (плавления) двумерных слоев интеркалата $T_c = 250$ К, выявленные в $C_{20}HNO_3$ при температурах, близких к указанной, изменения формы линии ЭПР ЭП в дальнейшем рассматривались как обусловленные изменением агрегатного состояния подсистемы "гостевых" молекул. При мощностях, далеких от насыщения, и одинаковой температуре значение ΔH в Q -диапазоне на 7% больше, чем в X -диапазоне.

Зависимость A/B от l при 300 и 220 К имеет однопиковый вид, при $l \rightarrow 0$ проходит через предшествующий максимуму минимум, а при больших l выходит на "плато" (рис. 2, а, б). При $T > (<) T_c$ - значения A/B в максимуме, достигаемом при $l_{max} = 0,12(0,085)$ см, в минимуме, достигаемом при $l_{min} = 0,22(0,16)$ см и на "плато",

достигаемом при $l > 0,36$ (0,28) см, соответственно равны: $5,8 \pm 0,2$ ($5,1 \pm 0,2$), $2,9 \pm 0,2$ ($2,5 \pm 0,2$) и $3,2 \pm 0,2$ ($2,8 \pm 0,2$). Зависимость $\Delta H(l)$ в общих чертах повторяет вид зависимости A/B от l , однако при $l \rightarrow 0$, начиная с $l > l_{\text{мат}}$, наблюдается некоторое увеличение ΔH (рис. 2, в), объяснимое трансформацией дайсоновской формы линии к лоренциану.

Значение σ_p пластинок ИСГ $\text{C}_{20}\text{HNO}_3$ при понижении температуры увеличивается от $= 3,2 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 300 К до $= 4,1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 200 К.

ОБСУЖДЕНИЕ

Уровень Ферми ИСГ с $n > 1$ пересекает несколько зон [11, 19, 20]. Однако в шкале времени ЭПР из-за усреднения по поверхности Ферми различные состояния носителей тока в ИСГ неразличимы [1-11, 20]. Это позволяет рассматривать ИСГ $\text{C}_{20}\text{HNO}_3$ в ЭПР-эксперименте как проводник с одним типом носителей тока.

В изотропных металлах с одним типом носителей тока, если средняя длина свободного пробега электронов намного меньше толщины скин-слоя δ (так называемый "нормальный" скин-эффект), последний связан с проводимостью σ на частоте ν известным соотношением $\delta = c / (2\pi\nu)^{1/2}$, где c — скорость света. Семейство кривых зависимости параметра асимметрии A/B линии ЭПР ЭП от приведенной к δ толщины L металлической пластинки для различных значений отношения $R = (T_D / T_2)^{1/2}$ (T_D время диффузии носителей спина сквозь скин-слой δ , T_2 — время спин-решеточной релаксации), вычисленное авторами для этого случая исходя из одномерного уравнения формы линии Дайсона для изотропных металлов $F(\sigma, T_2, R, L)$ [12], представлено на рис. 3. В последующей интерпретации эксперимента интерес представляют только кривые с $R > 0,55$. Эти кривые имеют однопиковый вид зависимости A/B от L/δ и при больших L/δ выходят на "плато" с $2,55 \leq A/B < 5$. При $L/\delta \rightarrow 0$ они проходят через предшествующий максимуму минимум. Номограммы, рассчитанные авторами по уравнению формы линии Дайсона [12] для определения при $R > 0,55$ по значению $A/B(L)$ в минимуме и в максимуме значения L/δ соответствующего экстремума, по значению L/δ экстремума значения R и по значению $A/B(L)$ на "плато" значения R , представлены на рис. 4.

В прямоугольном резонаторе с модой TE_{102} при $\text{H}_0 \parallel (\perp)c$, в допущении слабого возмущения образцом конфигурации и плотности силовых линий ненагруженного резонатора, \vec{E} перпендикулярен вертикальным граням $h \times d$ ($h \times l$) и микроволновое поле должно поглощаться только через эти грани. Очевидно, при справедливости сделанного допущения из-за большой анизотропии проводимости акцепторных ИСГ ($\sim 10^5$ [11]) значения l и A/B резонансного сигнала должны сильно зависеть от ориентации пластинки относительно силовых линий микроволнового поля. Как уже отмечалось, в экспериментах с пластинками ИСГ $\text{C}_{20}\text{HNO}_3$ такие зависимости не наблюдаются. Этот факт, а также совпадение форм линий ЭПР ЭП в прямоугольном и в цилиндрическом резонаторах указывают на то, что доминирующая роль в формировании микроволнового поля вблизи поверхности исследуемых пластинок ИСГ принадлежит им самим. Иными словами, а priori нет оснований считать \vec{H}_r вблизи вертикальных граней пластинок ИСГ однородным. Однако тем не менее в рассматриваемом случае отсутствие данных о характере распределения \vec{H}_r вблизи поверхности пластинок ИСГ не препятствует анализу их формы линии ЭПР ЭП. Действительно, отсутствие зависимости формы линии ЭПР ЭП от d и h и совпадение вида кривых $A/B(l)$ и $\Delta H(l)$ при $\text{H}_0 \parallel (\perp)c$ (рис. 2) указывают на то, что при всех l независимо от ориентации пластинок относительно H_0 микроволновое поле поглощается ими преимущественно через вертикальные грани, параллельные с. Или, иначе говоря, в исследуемых рядах пластинок ИСГ из-за пренебрежимо малого вклада в резонанс

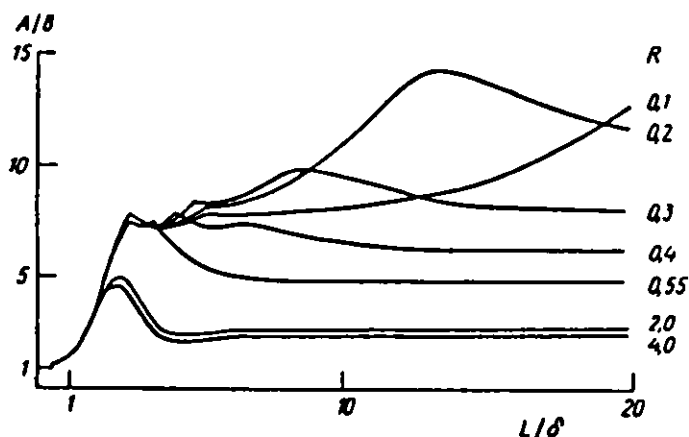


Рис. 3. Теоретические кривые зависимости параметра асимметрии A/B линии ЭПР подвижных носителей спина от приведенной к скин-слою толщины пластинок L при различных значениях $R = (T_{D_0}/T_2)^{1/2}$, рассчитанные по уравнению формы линии Дайсона [12]

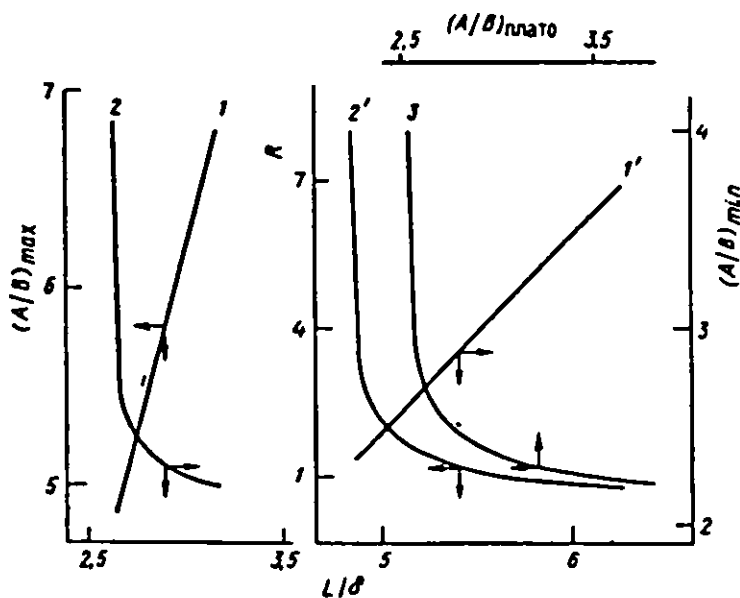


Рис. 4. Теоретические кривые для определения по значению параметра асимметрии $A/B(L)$ в максимуме (минимуме) и кривой 1 (1') значения L/δ экстремума; по значению L/δ максимума (минимума) и кривой 2 (2') значения R ; по значению $A/B(L)$ на "плато" и кривой 3 значения R

областей, прилегающих к их базовым граням, характер распределения N_H вблизи вертикальных граней в пределах точности эксперимента не влияет на контур линии ЭПР ЭП. Поэтому для его описания можно использовать одномерное выражение Дайсона для формы линии ЭПР ЭП в изотропных металлах: $F(\sigma_s, R_s, T_2, l)$ [12], где $R_s = (T_{D_0}/T_2)^{1/2}$ (T_{D_0} - время диффузии носителей спина вдоль базовой плоскости сквозь скин-слой δ_s , определяемый проводимостью σ_s).

Однолинейная зависимость A/B от l , выходящая при больших l на "плато" с $A/B < 5$, а при $l \rightarrow 0$ проходящая через предшествующий максимуму минимум (рис. 2, а), свидетельствует о том, что в $C_{20}HNO_3$ как до, так и после кристаллизации интеркалата $R_s > 0.55$. Поэтому значения δ_s (и при известных ν отвечающие им значе-

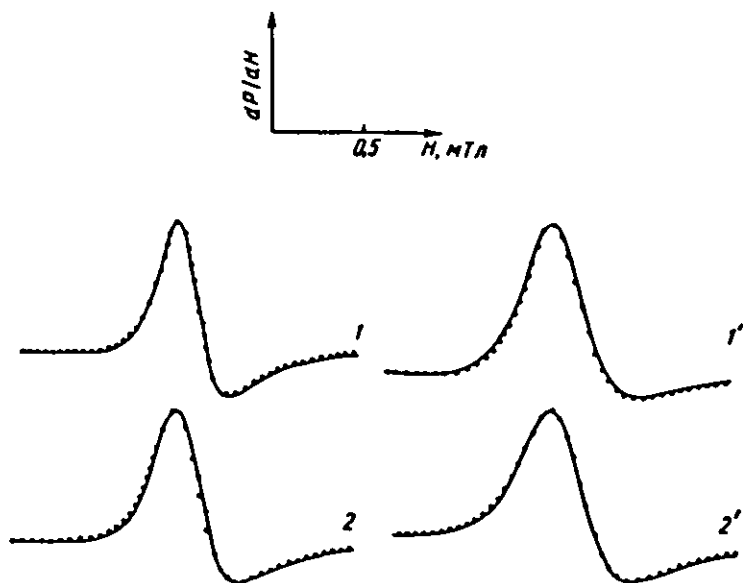


Рис. 5. Сравнение экспериментальных (сплошная линия) и теоретических (пунктирная линия) контуров первой производной ЭПР поглощения пластинок ИСГ $C_{20}HNO_3$ с размерами $l \times 0,505 \times 0,043 \text{ см}^3$ при $l = 0,073$ (1, 1') и $0,294 \text{ см}$ (2, 2') и $T = 300$ (1, 2) и 220 К (1', 2'); $H_0 \uparrow c$; $\nu = 9,52 \text{ ГГц}$. Теоретические кривые при 300 (220) К вычислены по уравнению формы линии Дайсона [12] с $\sigma_c = 1,6$ (2,7) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $R_a = 1,2$ (1,8) и $T_2 = 2,84$ (2,10) $\cdot 10^{-8} \text{ с}$

ния σ_c) и R_a определялись по номограммам, представленным на рис. 4 по экспериментальным значениям A/B , выбранным в максимуме или в минимуме зависимости A/B от l . Значение R_a можно также оценить по значению A/B на "плато" этой же зависимости. Все указанные варианты оценки значений искомым параметров при 300 (220) К приводят к одним и тем же значениям: $\delta_c = 0,041$ (0,031) см, $\sigma_c = 1,6$ (2,7) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $R_a = 1,2$ (1,8). Значение T_2 при 300 (220) К, вычисленное из соотношения $T_2 = (g \perp \beta / \hbar) / \Delta H$, где β – магнетон Бора, ΔH – ширина линии ЭПР ЭП пластинок ИСГ с l из области "плато" зависимости A/B от l равно $2,84$ (2,10) $\cdot 10^{-8} \text{ с}$. Отметим, что при 300 К значение σ_c исследуемого ИСГ \approx в 4,5 раза меньше значения соответствующей компоненты проводимости ВОПГ [21, 22] и близко к известному из литературы значению σ_c пластинок ИСГ C_3HNO_3 при этой же температуре ($\approx 1,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [23]). Численное моделирование экспериментальных зависимостей A/B от l и контуров линий ЭПР ЭП пластинок ИСГ $C_{20}HNO_3$, проведенное с использованием одномерного уравнения формы линии Дайсона $F(\sigma_c, T_2, R_a, l)$ при подстановке в нее определенных выше значений σ_c , T_2 и R_a , приводит к хорошему соответствию между теоретическими и экспериментальными кривыми (рис. 2, а, б и рис. 5). Зная R_a и T_2 при 300 (200) К, по номограммам Фехера и Кипа [14] легко определить $T_{D_s} = 2,09$ (9,52) $\cdot 10^{-8} \text{ с}$. Согласно Дайсону [12], в приближении независимых электронов T_D связано с константой диффузии D носителей спина соотношением $D = \delta^2 / 2T_D$. В свою очередь подвижность μ связана с D известным вторым соотношением Эйнштейна для процессов диффузии: $\mu = eD/kT$. По аналогии из этих соотношений можно вычислить константу диффузии D_s и подвижность μ_s носителей спина вдоль слоев графита в $C_{20}HNO_3$. Результаты такого рода вычислений при 300 (220) К приводят к значениям $D_s = 2,06$ (7,1) $\cdot 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $\mu_s = 6,9$ (3,7) $\cdot 10^5 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Как видим, при кристаллизации интеркалата μ_s уменьшается при одновременном увеличении σ_s . Объяснение этому противоречию содержится в темпе-

ратурной зависимости I . Действительно, при данной геометрии образца $I \propto Nd$, где N — концентрация носителей тока. Поэтому наблюдаемое в $C_{20}HNO_3$ при кристаллизации интеркалата увеличение I при одновременном уменьшении d , однозначно указывает на происходящее при этом увеличение N .

В $C_{20}HNO_3$ отсутствие частотной зависимости ΔH как в квазижидкой, так и в твердой фазе интеркалата указывает на однородное уширение линии ЭПР ЭП этого соединения. Близость главных значений g -тензора носителей спина в исследуемых ИСГ к g -фактору свободного электрона и их неизменность при изменении агрегатного состояния интеркалата свидетельствуют о том, что плотность вероятности носителей спина на молекулах интеркалата мала и не изменяется при фазовом переходе. Этот результат свидетельствует в пользу возможности рассмотрения происходящих при фазовом переходе изменений электронных свойств $C_{20}HNO_3$ в рамках модели жестких зон ИСГ [11, 19]. В рамках указанной модели в акцепторных ИСГ, относящихся к проводникам с дырочной поверхностью Ферми [11], увеличение N при понижении температуры возможно только при понижении уровня Ферми вследствие "изъятия" дополнительной электронной плотности у слоев графита [11, 24]. Иначе говоря, кристаллизация (плавление) решеточной жидкости в $C_{20}HNO_3$ индуцирует в нем окислительную (восстановительную) реакцию. В ИСГ $C_{3n}HNO_3$ отрицательный заряд в слое интеркалата представлен в виде фрагментов NO_3^- , окруженных нейтральными молекулами HNO_3 [11, 25]. Поэтому одной из форм локализации заряда при кристаллизации интеркалата может быть увеличение концентрации NO_3^- . Поскольку локализованные заряды являются для электронов проводимости центрами рассеяния, увеличение N , очевидно, должно сопровождаться уменьшением μ_n и увеличением ΔH . Иными словами, модель жестких зон ИСГ качественно правильно предсказывает изменения σ_n и ΔH при кристаллизации подсистемы "гостевых" молекул, что служит хорошим аргументом в пользу ее применимости для интерпретации экспериментальных данных.

Из вида зависимости $\Delta H(T)$ в критической температурной области (рис. 1) следует, что двумерное плавление интеркалата реализуется через некоторое промежуточное состояние, т.е. является двухступенчатым процессом. Из-за отсутствия структурных данных в интервале существования этой "промежуточной" фазы ее идентификация затруднена. Тем не менее некоторые предположения о ее природе можно сделать. Действительно, из теории двумерного плавления известно [26], что в идеальных двумерных системах (при отсутствии потенциала подложки) переход из твердой фазы в жидкую происходит через промежуточную "гексатическую" фазу. "Гексатическая" фаза характеризуется наличием квазидальнего ориентационного упорядочения и отсутствием позиционного упорядочения [26]. При отсутствии влияния подложки переходы как из твердой фазы в "гексатическую" фазу, так и из последней в жидкую являются непрерывными, а при наличии взаимодействия с подложкой оба эти перехода могут совершаться скачкообразно [26]. В $C_{3n}HNO_3$ в квазижидкой фазе интеркалата молекулы HNO_3 вращаются относительно связи углерод — кислород [25, 27] и совершают трансляционные "прыжки" между позициями, задаваемыми периодическим кулоновским потенциалом прилегающих к интеркалату слоев графита [27]. В твердой фазе интеркалата оба указанных вида движений молекул HNO_3 "заморожены" [27]. Опираясь на эти данные, можно высказать предположение, что выявленная в $C_{20}HNO_3$ "промежуточная" фаза сходна "гексатической" фазе, т.е. в этом состоянии молекулы интеркалата возможно уже совершают трансляционные "прыжки", но их вращения еще "заморожены".

Таким образом, экспериментальное обоснование возможности применения одномерной теории Дайсона [12] для анализа формы линии ЭПР ЭП пластинок квазидвумерного сильновзаимодействующего синтетического проводника $C_{20}HNO_3$ позволило определить значения некоторых кинетических параметров носителей спина и σ_n в этом

соединении. В свою очередь анализ температурной зависимости последних позволил выявить ранее неизвестные аспекты двумерного плавления слоя интеркалата в кулоновском потенциале прилегающих к нему слоев углерода.

Авторы признательны В.В. Серде за модернизацию установки бесконтактного измерения электропроводности и Л.Б. Непомнящему (НИИ Графит) за предоставленные для синтеза ИСГ пластинки ВОПГ. Анализ и интерпретация изложенных в статье экспериментальных данных выполнены А.М. Зиятдиновым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muller K.A., Kleiner R. // *Phys. Lett.* 1962. V. 1. № 1. P. 98.
2. Khanna S.K., Falardeau E.R., Heeger A.J., Fischer J.E. // *Sol. Stat. Comm.* 1978. V. 25. № 12. P. 1059.
3. Laughlin P., Estrade H., Conard J. et al. // *Physica.* 1980. V. 99B. № 3. P. 514.
4. Davidov R., Milo O., Palchan I., Selig H. // *Synth. Met.* 1983. V. 8. № 1. P. 83.
5. Palchan I., Davidov D., Zevin V. et al. // *Synth. Met.* 1985. V. 12. № 5. P. 413.
6. Stein R.M., Wamsley L., Rettori C. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 6. P. 4134.
7. Зиятдинов А.М., Цветников А.К., Мищенко Н.М., Глуценко В.Ю. // *Хим. физика.* 1989. Т. 8. № 12. С. 1680.
8. Saint-Jean M., McRae E. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 5. P. 3969.
9. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. // *Synth. Met.* 1993. V. 59. № 2. P. 253.
10. Ziatdinov A.M. // *Ferroelectrics (USA).* 1994. V. 155. № 1-3. P. 383.
11. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // *Adv. Phys.* 1981. V. 30. № 2. P. 139.
12. Dyson F.J. // *Phys. Rev.* 1955. V. 98. № 2. P. 349.
13. Kaplan J.I. // *Phys. Rev.* 1959. V. 115. № 3. P. 575.
14. Feher G., Kip A.F. // *Phys. Rev.* 1955. V. 98. № 2. P. 337.
15. Kodera H. // *J. Phys. Soc. Japn.* 1970. V. 28. № 1. P. 89.
16. Pifer J.H., Magno R. // *Phys. Rev.* 1971. V. 3. № 3. P. 663.
17. Buttumly M.J., Parry G.S., Ubbelohde A.R. // *Proc. R. Soc. London.* 1964. V. A279. № 291. P. 291.
18. Pendry L.A., Zeller C., Vogel F.L. // *J. Mat. Sci.* 1980. V. 15. № 11. P. 2103.
19. Leung S.Y., Dresselhaus G. // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 24. № 5. P. 3490.
20. Sugihara K., Matsuhara K., Tsuzuku T. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1984. V. 53. № 2. P. 795.
21. Fischer J.E., Fuerst C.D., Kim H.J. // *J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1983. V. 20. P. 169.
22. Зиятдинов А.М., Мищенко Н.М. // *ФТТ.* 1987. Т. 29. № 9. С. 2849.
23. Ubbelohde A.R. // *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 1972. V. 321. № 3. P. 445.
24. Laughlin S., Grayeski R., Fisher J.E. // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 69. № 8. P. 3740.
25. Conard J., Fuzellier H., Vangelisti R. // *Synth. Met.* 1988. V. 23. № 2. P. 277.
26. Strandburg K.J. // *Rev. Modern Phys.* 1988. V. 60. № 1. P. 161.
27. Batallan F., Rosenman I., Magerl A., Fuzellier H. // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 7. P. 4810.

Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук
Владивосток

Поступила в редакцию
10.02.1994

Технический редактор Т.Н. Смоляникова

Сдано в набор 04.12.95 Подписано к печати 26.12.95 Формат бумаги 70 x 100 ¹/₁₆
Офсетная печать Усл. печ. л. 11,7 Усл. кр.-отт. 1,6 тыс. Уч.-изд. л. 13,7 Бум. л. 4,5
Тираж 374 экз. Зак. 3700

Адрес редакции: 117977, ГСП, Москва, В-334, ул. Косыгина, 4. Тел. 939-74-95
Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской АН
Московская типография № 2 РАН 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6