

ЭПР СВОБОДНОГО РАДИКАЛА ДФПГ В ОБЛАСТИ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. Р. Кессель, Б. М. Козырев, Э. Г. Харахашьян,
С. Я. Хлебников, Ш. З. Шакиров

Методом ЭПР на частоте 300 МГц измерена температура фазового перехода (точка исчезновения резонансного сигнала – $T_{кр}$) для двух типов образцов свободного радикала ДФПГ, кристаллизованного из бензола и хлороформа. Обнаружено сильное различие величин $T_{кр}$ для обоих типов образцов.

Изучение магнитных свойств органических парамагнетиков типа свободных радикалов в области очень низких температур представляет несомненный интерес, поскольку в них часто реализуются простые модели магнитных систем, доступные для строгого теоретического анализа. Одним из наиболее изученных представителей такого класса веществ является свободный радикал *αα*-дифенил-*β*-пикрилгидразил (ДФПГ).

В работе [1] методом ЭПР на низких частотах впервые было обнаружено исчезновение резонансного сигнала в области температур $T_{кр} = 0,2 - 0,3^\circ\text{K}$ в образцах радикала ДФПГ, кристаллизованных из бензола. Этот факт интерпретировался как результат фазового перехода в антиферромагнитное состояние, а отсутствие подобного перехода при измерениях на высоких частотах [2] было объяснено [1] разрушением антиферромагнитного порядка постоянным магнитным полем, необходимым для выполнения условий резонанса.

В этой заметке сообщается об обнаружении методом ЭПР на промежуточных частотах (300 МГц) фазового перехода в двух типах образцов ДФПГ в области температур ниже 1°K . Образцы представляли собой мелкокристаллический порошок радикала, кристаллизованного из двух растворителей – бензола и хлороформа.

Сигнал ЭПР детектировался супергетеродинным спектрометром при уровне рабочей мощности порядка 10^{-7} вт для исключения спинового насыщения и высокочастотного нагрева образца. Температуры ниже 1°K достигались адиабатическим размагничиванием блока парамагнитной соли железоаммониевых квасцов, с которым образцы находились в контакте через медный холодопровод. Для получения размагничивающих полей порядка 20 кГс использовался небольшой сверхпроводящий соленоид.

Полученные результаты приведены в таблице:

тип образца	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\delta H(4,2^\circ\text{K}), \text{гс}$	$\delta H(1,8^\circ\text{K}), \text{гс}$	$T_{кр}, ^\circ\text{K}$
ДФПГ (I) (из бензола)	106	5,3	5,9	$0,25 \pm 0,15$
ДФПГ (II) (из хлороформа)	120	3,1	3,8	$0,9 \pm 0,1$

где $t_{пл}$ — температура плавления образца, δH — пиковая ширина линии ЭПР при соответствующей температуре, $T_{кр}$ — температура исчезновения сигнала ЭПР.

Полученное значение $T_{кр}$ для бензольного образца хорошо согласуется с результатами работы [1], несмотря на то, что наши измерения проведены при больших значениях постоянного магнитного поля. Это означает, что при измерениях на частотах до 300 *МГц* обменная энергия все еще значительно превышает зееманову.

Свойства радикала ДФПГ, как известно [3], сильно зависят от способа его приготовления. Приведенные в таблице значения $t_{пл}$ и δH согласуются с литературными данными. Можно утверждать, что значение обменного интеграла и, следовательно, температура $T_{кр}$ в образце ДФПГ (II) окажутся выше. Действительно, в наших экспериментах сигнал ЭПР образца ДФПГ (II) исчезал при более высокой температуре. Полученное различие температур для обоих образцов оказалось, однако, неожиданно большим (в 3 — 4 раза).

Магнитные свойства радикала ДФПГ могут быть удовлетворительно описаны одномерной моделью Изинга с учетом слабого взаимодействия между цепочками, которое и приводит к существованию фазового перехода (см., например, [4, 5]). В нашем случае можно показать, что возможное различие в концентрации молекул растворителя недостаточно, чтобы полностью вызвать обнаруженное различие температур $T_{кр}$. По-видимому, следует предположить, что в образцах ДФПГ (I) и ДФПГ (II) отличаются также обменные интегралы внутри цепочек.

В заключение отметим, что измерения на различных частотах температур фазового перехода для образцов ДФПГ, кристаллизованных из различных растворителей, совместно с данными рентгеноструктурного анализа дают принципиальную возможность экспериментального исследования зависимости обменного взаимодействия от расстояния.

Авторы выражают благодарность Н.Е.Алексеевскому за консультацию по технике получения сверхнизких температур и М.М.Зарипову за обсуждение работы, а также Ф.Г.Валитовой за приготовление образцов.

Казанский
физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20 апреля 1973 г.

Литература

- [1] А.М.Прохоров, В.Б.Федоров. *ЖЭТФ*, 43, 2105, 1962.
- [2] R.H.Ruby, H.Benoit, C.D. Jeffries. *Phys. Rev.* 127, 51, 1962.
- [3] С.А.Альтшулер, Б.М.Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*, ФМ, М., 1961, гл. 7.
- [4] A.S.Edelstein. *J.Chem. Phys.*, 40, 488, 1963.
- [5] W.Daffy, D.L.Strandberg. *J. Chem. Phys.*, 46, 456, 1967.