

1. Winful H. G. Appl. Phys. Lett., 47, 213 (1985).
2. Dziedzic J. M., Stolen R. H., Ashkin A. Appl. Opt., 20, 1403 (1981).
3. Kitayama K., Kimura Y., Seikai S. Appl. Phys. Lett., 46, 317 (1985).
4. Stolen R. H., Botineau J., Ashkin A. Opt. Lett., 7, 512 (1982).

ԱՆԻՉՈՏՐՈՊ ԼՈՒՍԱՏԱՐՆԵՐՈՒՄ ՊԻԿՈՎԱՅՐԿՅԱՆԱՅԻՆ ԻՄՊՈՒԼՍՆԵՐԻ
ՈՉ ԳԾԱՅԻՆ ՏԱՐԱԾՈՒՄԸ

Վ. Ս. ԲԱԲԱՅԱՆ, Տ. Վ. ԲԱԲԿԻՆԱ, Վ. Ս. ԲՈՒՏԻԼԿԻՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆՑ, Պ. Ս. ՖԻՇԵՐ

Ուսումնասիրվել են անիզոտրոպ միամոդ լուսատարներում հզոր պիկովայրկյանային իմպուլսների տարածման մեխանիզմները: Ցույց է տրված բևեռացուցիչ, լուսատար, անալիզատոր համակարգի բացթողնման վրա բևեռացման էլիպսի ոչ գծային պտույտի ազդեցությունը:

THE NONLINEAR TRANSMISSION OF PICOSECOND PULSES
THROUGH ANISOTROPIC LIGHT GUIDES

V. S. BABAYAN, T. V. BABKINA, V. S. BUTYLKIN
V. V. GRIGORYANTS, P. S. FISHER

The propagation of high intensity picosecond pulses through single mode anisotropic light guides was investigated. The influence of the nonlinear rotation of the polarization ellipse on the transmission of a polarizer, light guide, analyzer system is obtained.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 22, вып. 2, 109—113 (1987)

УДК 537.611.43

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
БЕЗМЕТАЛЬНОГО ФТАЛОЦИАНИНА (H_2Pc),
ЛЕГИРОВАННОГО НАТРИЕМ

А. Р. АРУТЮНЯН, Л. С. ГРИГОРЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

(Поступила в редакцию 6 мая 1986 г.)

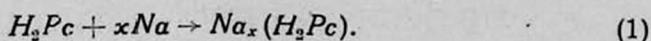
Экспериментально исследовано взаимодействие между поликристаллическими образцами безметаллового фталоцианина (H_2Pc) β -модификации и парами натрия, в результате которого образуется соединение $Na_x(H_2Pc)$ с $0 < x \leq 8,5$. Методом ЭПР установлено, что в зависимости от концентрации натрия можно осуществлять до четырех последовательных переносов электронов от атомов натрия к молекуле H_2Pc . Рассмотрены изменения электронной структуры молекулы H_2Pc в зависимости от степени легирования.

В работах [1—5] было показано, что металлофталоцианины MPc ($M=H_2, Cu, Zn, Pc=C_{32}H_{16}N_8$) взаимодействуют в растворе со щелочными металлами с образованием многозарядных молекулярных анионов MPc .

С целью исследования магнитных взаимодействий между парамагнитными анионами большой интерес представляет получение образцов MPc , легированных щелочным металлом в твердой фазе. В настоящей работе методом ЭПР исследовано взаимодействие между поликристаллическими образцами H_2Pc β -модификации и натрием в зависимости от концентрации щелочного металла.

Исходные фталоцианины очищались двойной возгонкой в вакууме ($10^{-2} - 10^{-3}$ мм рт. ст.), после чего легировались натрием по методике, описанной в работе [6]. Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре X-диапазона РЭ-1306. Концентрация натрия определялась путем сопоставления навесок исходных и легированных образцов H_2Pc .

Взаимодействие между поликристаллическими образцами H_2Pc β -модификации и натрием можно описать реакцией



Нами исследованы различные образцы $Na_x(H_2Pc)$, в которых концентрация натрия изменялась в интервале $0 < x \leq 8,5$.

Исходные образцы H_2Pc имели сигнал ЭПР с интегральной интенсивностью $I \approx 10^{16}$ спин/г, шириной линии $\Delta H = 6$ Гс и $g = 2,0030$, обусловленный структурными дефектами и комплексами с переносом заряда, образованными с молекулярным кислородом [7]. При легировании натрием появляется новый сигнал ЭПР с $g = 2,0021$, интенсивность и ширина линии которого сильно зависят от концентрации натрия в образце (рис. 1). На графике зависимости $I(x)$ можно выделить четыре диапазона:

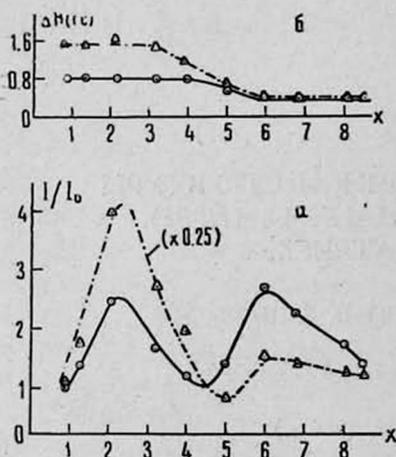


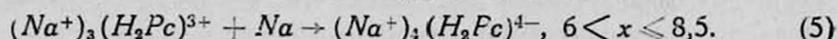
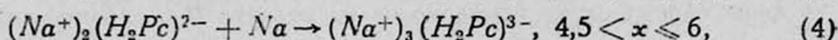
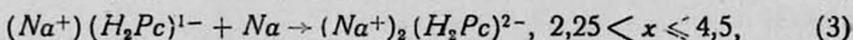
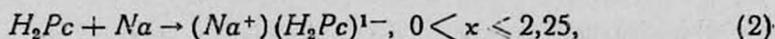
Рис. 1. Зависимость относительной интегральной интенсивности I/I_0 (а) и ширины линии сигнала ЭПР (б) образцов $Na_x(H_2Pc)$ от концентрации натрия при 300 (○) и 77К (△); $I_0 = 1 \cdot 10^{19}$ спин/г.

I ($0 < x \leq 2,25$), II ($2,25 < x \leq 4,5$), III ($4,5 < x \leq 6$), IV ($6 < x \leq 8,5$). В диапазонах I и III увеличение x сопровождается возрастанием, а в II и IV — уменьшением концентрации парамагнитных центров в образце. При этом ширина линии сигнала ЭПР и ее температурная зависимость в диапазонах I и II отличны от аналогичных характеристик в диапазонах III и IV.

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим взаимодействие между H_2Pc и натрием с учетом распределения зарядов, а также качественно электронную структуру H_2Pc и ее изменение при легировании. В работах [1—5, 8] было установлено, что взаимодействие между фталоцианином и натрием как в растворе, так и в твердом теле, приводит к переносу электронов от щелочного металла к фталоцианину; при этом образуются молекулярные анионы фталоцианина и катионы щелочного металла. Можно полагать, что в нашем случае также имеет место перенос заряда от натрия к молекуле H_2Pc , о чем свидетельствуют резкие изменения магнитных и электрических характеристик образцов при легировании (в частности, электропроводность возрастает на 5—7 порядков).

Согласно этому предположению в диапазоне $0 < x \leq 2,25$ имеет место образование парамагнитных моноанионов $(H_2Pc)^{1-}$, концентрация которых возрастает с увеличением x . Узкая линия сигнала ЭПР ($\Delta H = 1$ Гс) и значение $g = 2,0021$ свидетельствуют о том, что парамагнетизм моноанионов обусловлен неспаренным π -электроном, делокализованным по всему фталоцианиновому кольцу. Уменьшение концентрации парамагнитных центров с увеличением x в диапазоне $2,25 < x \leq 4,5$ мы связываем с тем, что при легировании образуются преимущественно диамагнитные дианионы $(H_2Pc)^{2-}$. Аналогично, возрастание интегральной интенсивности сигнала ЭПР в диапазоне $4,5 < x \leq 6$ и уменьшение в диапазоне $6 < x \leq 8,5$ обусловлено последовательным образованием парамагнитных трианионов $(H_2Pc)^{3-}$ и диамагнитных тетраанионов $(H_2Pc)^{4-}$ соответственно.

Таким образом, в целом процесс взаимодействия H_2Pc с Na схематически можно представить в виде совокупности следующих четырех последовательных процессов:



Следует иметь в виду, что в каждом из рассмотренных диапазонов x помимо доминирующего процесса могут иметь место и остальные. Обращает на себя внимание значительное несоответствие значений x , определенных при помощи взвешивания и следующих из формул (2)—(5). Такое расхождение заставляет предположить, что не весь натрий взаимодействует с фталоцианином по указанным формулам. Часть натрия, по-видимому, может расходоваться на побочные процессы, которые не приводят к образованию новых парамагнитных центров.

Рассмотрим теперь качественно, как процессы переноса зарядов (2)—(5) влияют на электронную структуру H_2Pc . Электронная структура π -электронов фталоцианинового кольца была рассчитана методом Хюккеля в рамках симметрии D_{4h} [9], которая имеет место для большинства металлофталоцианинов [2]. Однако молекулы H_2Pc имеют более низкую симметрию D_{2h} , что приводит к расщеплению молекулярных орбиталей (МО) симметрии e_g , как это было показано для аналогичных соединений порфиринов [10].

Первый электрон, перенесенный на фталоцианиновое кольцо от натрия в процессе (2), очевидно занимает наинизшую незаполненную МО a_{1g} (рис. 2а), что и обуславливает парамагнетизм моноанионов $(H_2Pc)^{1-}$. Тот факт, что дианионы $(H_2Pc)^{2-}$ являются диамагнитными, позволяет сделать вывод, что второй электрон также занимает МО a_{1g} (рис. 2б) и спаривается с первым. Аналогичным образом третий и четвертый электроны приводят к заполнению МО симметрии b_{1g} , что схематически показано на рис. 2в, г. Некоторое различие параметров спектров ЭПР $(H_2Pc)^{1-}$ и $(H_2Pc)^{3-}$, по-видимому, связано с тем, что неспаренные спины находятся на различных МО: a_{1g} и b_{1g} соответственно.

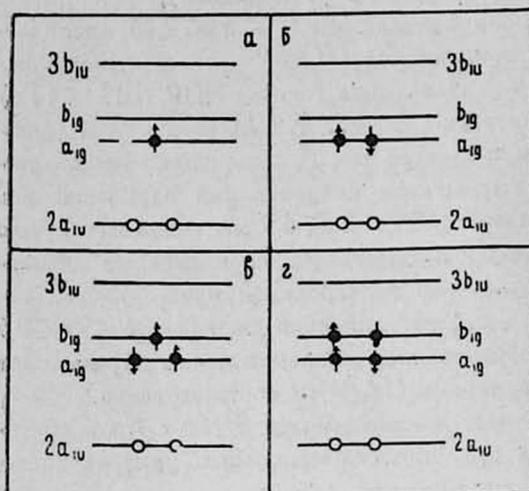


Рис. 2. Схема молекулярных орбиталей валентных π -электронов фталоцианинового кольца анионов $(H_2Pc)^{n-}$ при $n=1$ (а), $n=2$ (б), $n=3$ (в), $n=4$ (г).

Необходимо отметить, что максимально достигнутое экспериментальное значение интегральной интенсивности сигнала ЭПР соответствует всего лишь одному спину примерно на 40 молекул H_2Pc . Такая низкая концентрация спинов видимо обусловлена тем, что неспаренные спины, находящиеся на достаточно близко расположенных молекулах, могут попарно компенсировать друг друга посредством магнитного взаимодействия антиферромагнитного характера. Следовательно, экспериментально наблюдаемый сигнал ЭПР обусловлен не всеми одно- или трехзарядными анионами H_2Pc , а только теми, которые в ближайшей окрестности не имеют аниона, содержащего неспаренный спин.

Таким образом, в настоящей работе методом ЭПР однозначно установлено, что при взаимодействии поликристаллических образцов β - H_2Pc с парами натрия получают последовательно моно-, ди-, три- и тетраанионы безметалльного фталоцианина. Необходимо иметь в виду, что многозарядные анионы H_2Pc образуются в твердой фазе, в то время как в работе [11] на многочисленных примерах показано, что в квазиодномерных кристаллах с сегрегированными стопками (структуры которых аналогичны β -модификации MPc) зарядить все молекулы даже однократно связано с трудностями вследствие сильных кулоновских корреляций между заряженными молекулами. В свете вышесказанного, очевидно, представляет большой научный и практический интерес исследование таких систем, в кото-

рых аккумулярован большой заряд, до четырех на молекулу в твердой матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов В. Г., Сидоров А. Н. Теоретическая и экспериментальная химия, 7, 832 (1971).
2. Taube R. Z. Chem., 6, 8 (1966).
3. Guzy C. M. et al. J. Chem. Soc. (A), 997 (1969).
4. Rollman L. D., Iwamoto R. T. J. Am. Chem. Soc., 90, 1455 (1968).
5. Hush N. S., Iwamoto J. R. J. Am. Chem. Soc., 89, 2976 (1967).
6. Арутюнян А. Р., Григорян Л. С., Шароян Э. Г. Тезисы докладов I Всесоюзной школы-семинара по физике и химии интеркалирования. Харьков, 1985.
7. Шароян Э. Г., Тихомирова Н. Н., Блюменфельд Л. А. Журнал структурной химии, 6, 843 (1965).
8. Сидоров А. Н. ДАН СССР, Физика, 215, 1349 (1974).
9. Kobayashi H. J. Chem. Soc. Japan, 82, 272 (1961).
10. Соловьев К. Н. Оптика и спектроскопия, 10, 737 (1961).
11. Torrance J. B., Silverman B. D. Phys. Rev., B15, 788 (1977).

ՆԱՏՐԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ՈՉ ՄԵՏԱԴԱՅԻՆ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆԻ (H_2Pc) ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ա. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է β -մոդիֆիկացիայի ու մետաղային ֆտալոցիանինի (H_2Pc) բաղադրյալների և նատրիումի զուտրչիների փոխազդեցությունը, որի հետևանքով ստացվում է $Na_x(H_2Pc)$ միացությունը, որտեղ $0 < x < 8,5$: էՊՌ մեթոդով միարժեքորեն ցույց է տրվում, որ կախված x -ի արժեքներից կարելի է իրականացնել մինչև չորս էլեկտրոնների հաջորդական անցումներ նատրիումի ատոմներից H_2Pc -ի մոլեկուլին, առաջացնելով (H_2Pc)ⁿ⁻ տեսքի մոլեկուլային անիոններ, որտեղ $n=1, 2, 3, 4$, ընդ որում $n=1, 3$ արժեքների դեպքում անիոնները պարամագնիսային են, իսկ $n=2, 4$ դեպքում՝ դիամագնիսային: Դիտարկված է H_2Pc -ի մոլեկուլի էլեկտրոնային կառուցվածքի փոփոխությունը կախված լեգիրացման աստիճանից:

EPR STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SODIUM DOPED METAL-FREE PHTHALOCYANINE (H_2Pc)

A. R. HARUTYUNYAN, L. S. GRIGORYAN, E. G. SHAROYAN

The interaction between polycrystalline β - H_2Pc samples and sodium vapour, as a result of which $Na_x(H_2Pc)$ compounds with $0 < x \leq 8.5$ are formed, has been investigated. It was definitely established by means of EPR, that depending on the value of x up to four electrons can be transferred from sodium atoms to the H_2Pc molecule with the formation of (H_2Pc)ⁿ⁻ ($n=1, 2, 3, 4$) molecular anions. The anions are paramagnetic at $n=1, 3$ and diamagnetic at $n=2, 4$. The paramagnetic properties of mono- and trianions are due to unpaired π -electrons delocalized over the phthalocyanine ring. The change in the electronic structure of H_2Pc molecule is considered as a function of the level of sodium doping.