

առանձին-առանձին ենթարկվում են Պուասոնի բաշխմանը, եթե գումարային բաշխումը նույնպես պուասոնյան է: Ստացված են նաև δ - և ֆոտոկլաստերների բաշխումները այն դեպքում, երբ մտցված է կլաստերների պրոծարարական շեմ ըստ նրանց թվի, և այդ բաշխումների օգնությամբ ստացված են ընդհանուր դեպքում δ - և ֆոտոկլաստերների միջին թվի որոշման համար բանաձևեր:

ON THE DISTRIBUTION OF CLUSTERS ALONG THE TRACKS OF PARTICLES ACCOMPANIED WITH TRANSITION RADIATION

M. S. KORDONSKIJ, R. A. SARDARYAN, K. K. SHIKHLYAROV

It is shown that the distributions of δ - and photoclusters along the tracks of particles accompanied with transition radiation each possess a Poisson distribution, provided that all the combinations of clusters are taken into account and that their summary distribution is also a Poisson one. At the introduction of experimental threshold of cluster number detection, the distributions of δ - and photoclusters essentially differed from the Poisson ones. By their means formulae for the determination of the average number of δ - and photoclusters were obtained in the general case, and the decomposition of total efficiency of particle detection into components allowing to estimate the contribution of different combinations of clusters was made.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 22, вып. 3, 160—166 (1987)

УДК 537.611.43

ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕДИ И ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННЫХ НАТРИЕМ

A. P. АРУТЮНЯН, А. С. ГРИГОРЯН, Э. Г. ШАРОЯН

Институт физических исследований АН АрмССР

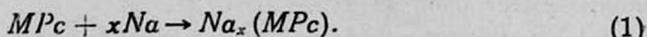
(Поступила в редакцию 2 марта 1986 г.)

Экспериментально исследовано взаимодействие между поликристаллическими образцами фталоцианинов меди ($CuPc$) и цинка ($ZnPc$) β -модификации и парами натрия, в результате которого образуются соединения $Na_x(MPc)$ ($M = Cu, Zn$) с $0 < x \leq 11$. Методом ЭПР установлено, что в зависимости от концентрации натрия можно осуществлять до четырех последовательных переносов электронов от атомов натрия к молекуле MPc . Рассмотрены изменения электронной структуры молекул MPc в зависимости от степени легирования.

В работе [1] методом ЭПР исследовано взаимодействие между поликристаллическими образцами H_2Pc β -модификации и натрием. Известно, что кристаллы H_2Pc , $CuPc$ и $ZnPc$ ($Pc = C_{32}H_{16}N_8$) β -модификации обладают сходными кристаллическими структурами [2]. Вместе с тем металлофталоцианины MPc (в частности, $CuPc$ и $ZnPc$) имеют ряд

существенных отличий от H_2Pc . Во-первых, при замещении металлом двух атомов водорода в H_2Pc симметрия молекулы повышается от D_{2h} до D_{4h} [3,4]. Во-вторых, взаимодействие между валентными $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -атомными орбиталями металла, с одной стороны, и π - и σ -орбиталями фталоцианинового кольца, с другой стороны, приводит к значительным изменениям электронной структуры по сравнению с H_2Pc [3,5]. Представляет интерес выяснить, как эти отличия влияют на процессы восстановления $CuPc$ и $ZnPc$ натрием в экспериментальных условиях, аналогичных использованным в [1].

В настоящей работе методом ЭПР исследовано взаимодействие между поликристаллическими образцами $CuPc$, $ZnPc$ и натрием. Взаимодействие между поликристаллическими MPc β -модификации ($M = Cu, Zn$) и натрием протекает посредством следующей реакции



Нами исследованы различные образцы $Na_x(MPc)$, в которых концентрация натрия менялась в интервале $0 < x \leq 11$.

ЭПР сигнал исходных образцов $CuPc$ обусловлен ионами Cu^{2+} и имеет следующие параметры: $g_{эфф} = 2,056$ и $\Delta H_{эфф} \approx 45$ Гс (рис. 1а).

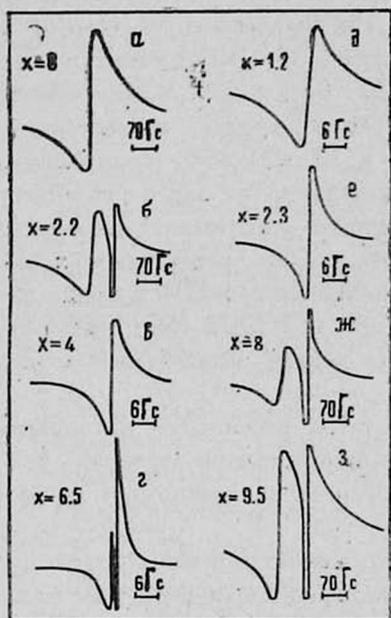


Рис. 1.

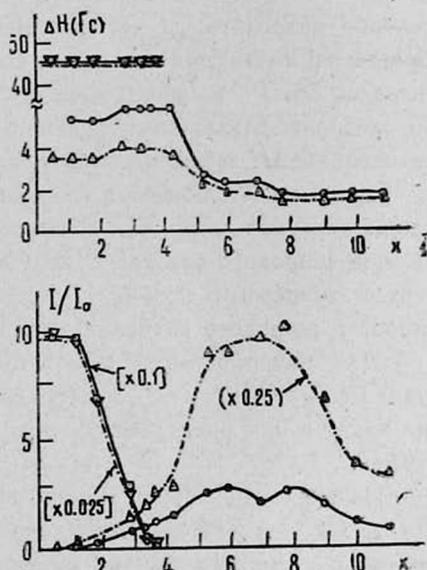


Рис. 2.

Рис. 1. Спектры ЭПР образцов $Na_x(CuPc)$: а) $x=0$, $T=300$; б) $x=2,2$, $T=300$; в) $x=4$, $T=300$; г) $x=6,5$, $T=77$ К. Спектры ЭПР образцов $Na_x(ZnPc)$: д) $x=1,2$, $T=300$; е) $x=2,3$, $T=300$; ж) $x=3$, $T=300$; з) $x=9,5$, $T=300$ К.

Рис. 2. Зависимость относительной интегральной интенсивности (I/I_0) и ширины линии (ΔH) сигнала ЭПР образцов $Na_x(CuPc)$ от концентрации натрия (x): $T=300$ К (\square — широкий сигнал, \circ — узкий сигнал) и $T=77$ К (∇ — широкий сигнал, Δ — узкий сигнал; $I_0 = 10^{19}$ спин/г).

При взаимодействии с натрием на первоначальный сигнал Cu^{2+} налагается новый узкий ($\Delta H = 1,5 - 5,7$ Гс) сигнал ЭПР с $g = 2,0023$ (рис. 1б). Зависимости интегральной интенсивности ЭПР I и ΔH обоих сигналов от концентрации натрия в образце приведены на рис. 2. График зависимости $I(x)$ можно разделить на четыре диапазона. При $0 < x \leq 1,5$ с увеличением x интенсивность исходного сигнала не меняется, в то время как интенсивность узкого сигнала растет. Во втором диапазоне $1,5 < x \leq 4$ дальнейшее увеличение концентрации натрия приводит к резкому падению интенсивности исходного сигнала от Cu^{2+} . После этого при $4 < x \leq 11$ в спектре ЭПР наблюдается только узкий сигнал (рис. 1в). С ростом x интенсивность узкого сигнала растет в диапазоне $4 < x \leq 7$ и уменьшается при $7 < x \leq 11$. Соответственно, при переходе через точки $x = 4$ и $x = 7$ ширина узкой линии меняет свои значения (рис. 2).

Парамагнитные свойства исходного $ZnPC$ обусловлены структурными дефектами и комплексами с молекулярным кислородом, как и в случае H_2PC [1]. При взаимодействии с натрием появляется интенсивный узкий ($\Delta H = 5$ Гс) сигнал ЭПР с $g = 2,0018$ (рис. 1д). Зависимости I и ΔH этого сигнала, а также широкого ($\Delta H \approx 40 - 105$ Гс) сигнала с $g = 2,072$ (рис. 1ж, з), который наблюдается в спектре ЭПР при $4,3 < x \leq 11$, от концентрации натрия приведены на рис. 3. По аналогии с $Na_x(H_2PC)$ и $Na_x(CuPC)$ график зависимости I от x в случае $Na_x(ZnPC)$ также можно условно разделить на четыре диапазона. При $0 < x \leq 3$ с увеличением концентрации натрия I монотонно растет. Однако следует отметить, что сигналы ЭПР в диапазонах $0 < x \leq 1,7$ и $1,7 < x \leq 3$, по-видимому, обусловлены различными парамагнитными центрами, так как в указанных диапазонах ΔH и его температурная зависимость, а также отношение I_{77}/I_{300} резко различаются. В диапазоне $3 < x \leq 6$ с увеличением x наблюдается уменьшение интенсивности узкого сигнала при 77К, а также появление широкого сигнала ЭПР ($\Delta H = 68$ Гс) с $g = 2,072$ (рис. 1ж). Четвертый диапазон $6 < x \leq 11$ характеризуется резким возрастанием интенсивности широкого сигнала (рис. 1з).

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим взаимодействие между $CuPC$, $ZnPC$ и натрием с учетом распределения зарядов, а также качественно электронную структуру MPC и ее изменение при легировании.

По аналогии с H_2PC можно полагать, что взаимодействие с натрием в случае $CuPC$ и $ZnPC$ также приводит к последовательным переносам электронов с атомов натрия на молекулу MPC с образованием молекулярных анионов металлофталоцианинов. Рассмотрим отдельно эти два класса соединений.

Фталоцианин меди—натрий. Исходя из идентичности параметров ЭПР узкого сигнала $Na_x(CuPC)$ при $0 < x \leq 1,5$ и $Na_x(H_2PC)$ при $0 < x \leq 2,25$ можно заключить, что в случае $CuPC$ также имеет место образование парамагнитных моноанионов $(CuPC)^{1-}$ с локализацией неспаренного спина на фталоцианиновом кольце. Резкое падение интенсивности широкого сигнала в диапазоне $1,5 < x \leq 4$ позволяет предположить, что второй электрон локализуется на ионе меди. Дальнейший рост интенсивно-

сти узкого сигнала с увеличением x при $4 < x \leq 7$ свидетельствует о том, что, в отличие от случая H_2Pc , добавление второго электрона на фталоцианиновое кольцо приводит к образованию внутримолекулярного триплета в основном состоянии. Это подтверждается также расщеплением узкого сигнала на две компоненты при 77 К (рис. 1з) и резким возрастанием отношения I_{77}/I_{300} . При $7 < x \leq 11$ увеличение концентрации натрия сопровождается падением интенсивности, что, очевидно, обусловлено образованием тетраанионов $(CuPc)^{4-}$ с локализацией четвертого электрона на фталоцианиновом кольце, где он спаривается с одним из двух электронов, образующих триplet.

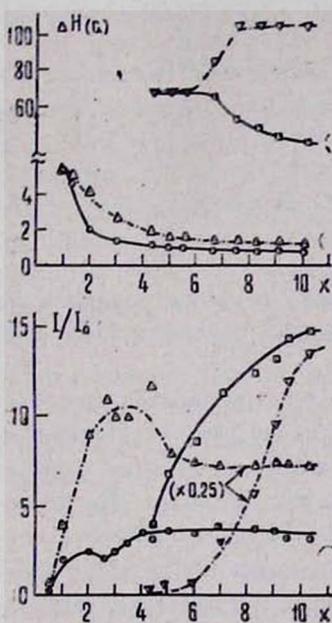


Рис. 3.

Рис. 3. То же самое, что и на рис. 2, для образцов $Na_x(ZnPc)$.

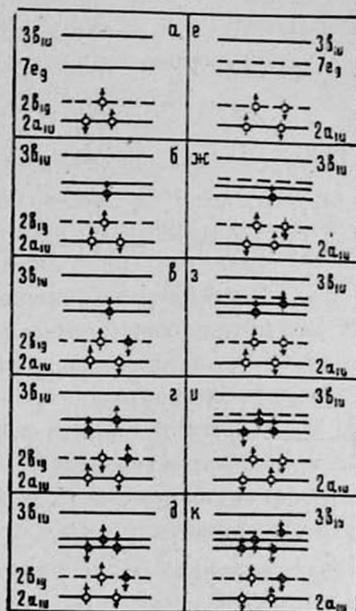


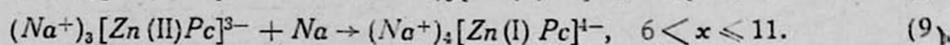
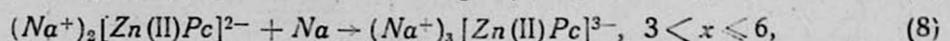
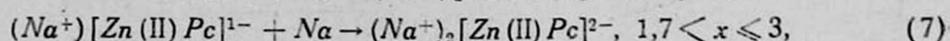
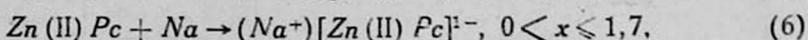
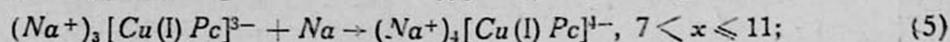
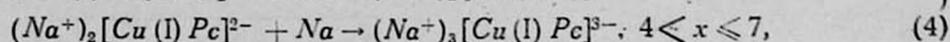
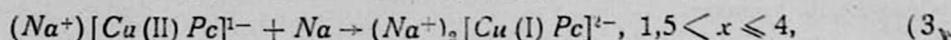
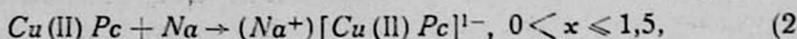
Рис. 4.

Рис. 4. Схема молекулярных орбиталей валентных электронов фталоцианинового кольца (—) и иона металла (---): нейтрального $CuPc$ (а) (согласно [5]) и анионов $(CuPc)^{n-}$ при $n=1$ (б), $n=2$ (в), $n=3$ (г), $n=4$ (д), а также нейтрального $ZnPc$ (е) и анионов $(ZnPc)^{n-}$ при $n=1$ (ж), $n=2$ (з), $n=3$ (и), $n=4$ (к).

Фталоцианин цинка — натрий. Сигнал ЭПР $Na_x(ZnPc)$ при $0 < x \leq 1,7$ полностью аналогичен сигналу $Na_x(H_2Pc)$ при $0 < x \leq 2,25$ и узкому сигналу $Na_x(CuPc)$ при $0 < x \leq 1,5$, что позволяет предположить, что в случае $Na_x(ZnPc)$ имеет место образование парамагнитных моноанионов $(ZnPc)^{1-}$ с локализацией неспаренного спина на фталоцианиновом кольце. Аналогия между сигналами ЭПР $Na_x(CuPc)$ при $4 < x \leq 7$ и узким сигналом $Na_x(ZnPc)$ при $1,7 < x \leq 3$ показывает, что основное состояние $(ZnPc)^{2-}$ является триплетным, обусловленным двумя π -электронами на фталоцианиновом кольце. Третий электрон, перенесенный на кольцо $ZnPc$, спаривается с одним из электронов, образующих триplet. Большие значения g-фактора (по

сравнению с 2,0023) и ширины линии (ΔH), наблюдавшиеся в спектре ЭПР $Na_x(ZnPc)$ при значениях $4,3 < x \leq 11$, свидетельствуют о том, что этот сигнал обусловлен ионом металла. На это же указывает его большое сходство с сигналом ЭПР $(CuPc)^{1-}$ (рис. 1б, з).

Таким образом, процесс взаимодействия MPc ($M = Cu, Zn$) с натрием целиком можно представить в виде следующей последовательности процессов:



Для более детального понимания процессов переноса зарядов на MPc рассмотрим качественно электронные структуры исходных MPc и их изменения при легировании.

Схема молекулярных орбиталей (МО) валентных электронов молекулы $CuPc$, рассчитанная в работе [5], приведена на рис. 4а. Изменения электронной структуры $CuPc$ при последовательном добавлении четырех электронов в процессах (2)—(5) показаны на рис. 4б, в, г, д. Особенностью электронной структуры $CuPc$ по сравнению с H_2Pc является наличие МО b_{1g} , связанной в основном с $3d_{x^2-y^2}$ -орбиталью иона меди Cu^{2+} и содержащей неспаренный спин (конфигурация d^9), обуславливающей парамагнетизм исходного $CuPc$. В отличие от H_2Pc низшая незаполненная π -электронная МО вырождена вследствие повышения симметрии до D_{4h} . Локализация первого перенесенного электрона на МО симметрии e_g , по-видимому, обусловлена тем, что на МО b_{1g} кулоновское отталкивание превосходит разницу энергий b_{1g} и e_g . Второй электрон, перенесенный от атомов натрия на молекулу $CuPc$, локализуется на ионе меди Cu^{2+} и тем самым спаривается с электроном на орбитали b_{1g} . Мы полагаем, что образование триплетного основного состояния при $4 < x \leq 7$ связано с вырожденностью низшей незаполненной МО.

На рис. 4е представлена схема энергетических уровней МО валентных электронов исходного $ZnPc$, которая предложена нами, поскольку теоретические расчеты электронной структуры $ZnPc$ в литературе отсутствуют. На рис. 4ж, з, и, к представлены электронные уровни соответствующих анионов молекулы $ZnPc$, образующихся в процессах (6)—(9). Первый перенесенный электрон локализуется на вырожденной МО симметрии e_g . По аналогии с $Na_x(CuPc)$ при $4 < x \leq 7$ образование триплетного основного состояния для $Na_x(ZnPc)$ при $1,7 < x \leq 3$ связано с наличием двух неспаренных электронов на МО симметрии e_g . Близость параметров широкого сигнала ЭПР, наблюдаемого в спектре $(ZnPc)^{4-}$, к параметрам

$(CuPc)^{1-}$ — позволяет предположить, что четвертый электрон, перенесенный на молекулу $ZnPc$, локализован на МО, имеющей значительную долю $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали металла.

Однако, с другой стороны, ион Zn^{2+} имеет конфигурацию $3d^{10}$, т. е. $3d$ -оболочка полностью заполнена. Для объяснения этого противоречия следует предположить, что валентные орбитали иона Zn^{2+} ($3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$) в $ZnPc$ являются гибридными (dsp^2)-орбиталями, что также согласуется с эквивалентностью четырех связей Zn^{2+} с лигандными атомами азота. Гибридизация по схеме dsp^2 приводит к образованию четырех гибридных орбиталей цинка, содержащих вклад от $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали, низшая из которых по энергии, аналогичная МО b_{1g} в случае $CuPc$, заполнена. Таким образом, четвертый электрон, перенесенный от натрия на ион цинка в $ZnPc$, локализуется на наинизшей незаполненной гибридной орбитали и обуславливает широкий сигнал ЭПР с $g=2,072$. Наличие этого сигнала в спектрах ЭПР образцов $Na_x(ZnPc)$ даже при $6 < x \leq 11$ позволяет утверждать, что замещение атома цинка в $ZnPc$ натрием не имеет места.

Таким образом, методом ЭПР установлено, что при взаимодействии MPc ($M = Cu, Zn$) с натрием в твердой фазе происходит последовательный перенос четырех электронов от атомов натрия к молекуле MPc . В случае $Na_x(ZnPc)$ однозначно показано, что не имеет места замещение ионов цинка атомами натрия даже при максимально достижимых значениях x .

По сравнению с результатами экспериментов по взаимодействию MPc со щелочным металлом в растворе имеются следующие особенности: 1) при переносе двух электронов на сопряженное кольцо молекул MPc ($M = Cu, Zn$) наблюдалось образование внутримолекулярного триплетного основного состояния; 2) в $Na_x(ZnPc)$ при $x \geq 4,3$ наблюдался перенос электрона на ион цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян А. Р., Григорян Л. С., Шароян Э. Г. Изв. АН АрмССР, Физика, 22, 109 (1987).
2. Moser F. H., Thomas A. L. Phthalocyanine Compounds. New York, 1963.
3. Taube R. Z. Chem., 6, 8 (1966).
4. Соловьев К. Н. Оптика и спектроскопия, 10, 733 (1961).
5. Malter H. Phys. Stat. Sol. (b), 74, 627 (1976).

ՆԱՏՐԻՈՒՄՈՎ ԼԵԳԻՐԱՑՎԱԾ ՊՂՆՁԻ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆԻ
ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴԻՎ

Ա. Ի. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Է. Գ. ՇԱՌՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է β -մոդիֆիկացիայի պղնձի և ցինկի ֆտալոցիանինների ($CuPc$, $ZnPc$) բազմարյուրեղների և նատրիումի գոլորշիների փոխազդեցությունը, որի հետևանքով ստացվում է $Na_x(MPc)$ միացությունը ($M = Cu, Zn$), որտեղ $0 < x \leq 11$: էՊՌ մեթոդով, կախված x -ի արժեքներից, ցույց է տրվում, որ կարելի է իրականացնել մինչև չորս էլեկտրոնների հա-

չորրորդական անցումներ նատրիումի ատոմներից MPc -ի մոլեկուլի, առաջացնելով $(MPc)^{n-}$ տեսքի մոլեկուլային անիոններ, որտեղ $n=1, 2, 3, 4$, ընդ որում, էլեկտրոնը կարող է լոկալիզացվել ինչպես ֆտալոցիանինի π -ի էլեկտրոնային օղակի, այնպես էլ կենտրոնական մետաղի վրա: Դիտարկված է MPc -ի մոլեկուլի էլեկտրոնային կառուցվածքի փոփոխությունը կախված լեգիրացման աստիճանից:

EPR STUDY OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF COPPER PHTHALOCYANINE AND ZINC PHTHALOCYANINE DOPED WITH SODIUM

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

The interaction between polycrystalline samples of copper phthalocyanine ($CuPc$) and zinc phthalocyanine ($ZnPc$) of β -modification and the sodium vapour leading to the formation of $Na_x(MPc)$ compounds, where $M=Cu, Zn$ and $0 < x \leq 11$, has been investigated. It was definitely established by means of EPR that depending on the values of x up to four electrons could be transferred from the sodium atoms to the MPc molecule, thus forming $(MPc)^{n-}$ (where $n=1, 2, 3, 4$) molecular anions. The transferred electrons are shown to be localized either at the central metal ion or distributed over the phthalocyanine ring. A model is proposed for the electronic structure of $ZnPc$. Variations of the electronic structure of the MPc molecule as a function of the doping level are considered.

Изв. АН Армянской ССР, Физика, т. 22, вып. 3, 166—170 (1987)

УДК 537.311.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $In_{1-x}Ga_xP$ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

В. М. АРУТЮНЯН, М. А. ДИМАКСЯН, А. И. ВАГАНЯН,
Г. Е. ГРИГОРЯН, А. Б. ДИМАКСЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 2 октября 1986 г.)

Методом усреднения кинетического уравнения Больцмана выполнен расчет скорости дрейфа электронов, их подвижности, коэффициента диффузии, а также плотности тока в зависимости от напряженности электрического поля. Показано изменение указанных характеристик с изменением зонного строения $In_{1-x}Ga_xP$ различных составов.

Среди множества полупроводников наиболее перспективными в смысле эффекта Ганна являются некоторые соединения $A^{III}B^V$ и твердые растворы на их основе. В настоящее время наиболее подробно изучен как экспериментально, так и теоретически фосфид индия [1, 2]. Рассчитаны также сильнополевые характеристики твердого раствора $In_{0,8}Ga_{0,2}P$ [3] и показано наличие области отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП).