

ности свечения в пользу акцепторной полосы, причем ее максимум постепенно смещается в низкочастотную область (рис. 3).

Кинетика затухания возбужденных донорных центров в теории статистического переноса энергии в неупорядоченных средах для общего случая мультипольного взаимодействия описывается выражением [8]:

$$I_D(t) = I_D(0) \exp(-t/\tau - \gamma t^{3/5}), \quad (1)$$

где  $S$  — порядок мультипольности взаимодействия;  $\tau$  — радиационное время жизни;  $\gamma$  — макропараметр, характеризующий среднюю скорость (или среднее характерное время  $\tau_T = \gamma^{-S/3}$ ) переноса энергии от донорных ионов к акцепторным. Выражение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты для ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  в сернокислом растворе при  $S = 6,5 \pm 0,5$  ( $t \geq 100$ —150 мкс), что позволяет предполагать определяющую роль диполь-дипольного механизма межионного взаимодействия в процессе переноса энергии. Значение макропараметра  $\gamma$  для частоты возбуждения  $\nu_b = 20492,4 \text{ см}^{-1}$  оказалось равным  $37,5 \text{ с}^{-1/2}$  ( $T = 4,2 \text{ К}$ ), что соответствует характерному времени переноса  $\tau_T = 710 \text{ мкс}$  (при концентрации акцепторных молекул  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ). Длинноволновое смещение максимума акцепторной полосы с увеличением времени задержки объясняется наличием повторных актов переноса энергии (от акцепторных к соседним молекулам с меньшими энергиями 0-0-переходов) за среднее время жизни в возбужденном электронном состоянии. Повышение температуры (до 77 К и более) приводит к быстрому росту скорости переноса энергии, как этого и следует ожидать для случая нерезонансного механизма переноса с участием фононов [9].

### Список литературы

1. Бойков В. Н., Кулешов Н. В., Красовский А. Н. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 1. С. 94.
2. Kushida T., Takushi E. // Phys. Rev. 1975. В. 12. Р. 824.
3. Hegarty J., Yen W. M. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. Р. 1126.
4. Гороховский А. А., Ребане Л. А. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 11. С. 3417.
5. Luo S. K., Orbach R. // Phys. Rev. 1980. В. 22. Р. 4223.
6. Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. // Phil. Mag. 1972. V. 25.
7. Осадько И. С. // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 33. № 12. С. 640.
8. Зусман Л. Д., Бурштейн А. И. // ЖПС. 1971. Т. 15. С. 124.
9. Алимов О. К., Ашуров М. Х., Басиев Т. Т., Воронько Ю. К. // Препринт ФИАН. 1982. № 77.

Поступила в редакцию 16.09.86.

УДК 538.113

А. И. ВРУБЛЕВСКИЙ, П. В. КУЗОВКОВ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Способность порфириновых оснований образовывать устойчивые комплексы с различными металлами позволяет изучать влияние природы металла на спектроскопические свойства продуктов окисления металлопорфиринов. Проведенные к настоящему времени исследования, например [1—4], показали, что отрыв электрона при окислении металлопорфиринов может происходить как из  $\pi$ -системы комплекса, так и с атомных орбиталей металла. Для установления общих закономерностей влияния природы металла и структуры порфиринового лиганда на свойства продуктов окисления необходимо провести дальнейшие систематические исследования и в первую очередь — расширение круга изучаемых порфиринов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований методом ЭПР продуктов электрохимического окисления некоторых металло-

порфиринов, проведенных с целью выяснения влияния центрального металла и структуры порфиринового лиганда на электронную структуру продуктов окисления тетрапиррольных пигментов.

Объектами исследования служили комплексы тетрафенилпорфина (ТФП) с кадмием, свинцом, кобальтом и палладием, а также производные этиопорфирина II (ЭП) с серебром и кобальтом и кобальтовый комплекс мезопорфирина IX (диметилловый эфир) Со МП. Выбор соединений диктовался стремлением изучить зависимость направленности электрохимического окисления от природы металла и порфиринового лиганда. В качестве растворителя выбран хлористый метилен. Остальная экспериментальная часть работы изложена ранее [5].

Параметры спектров ЭПР исследованных радикалов

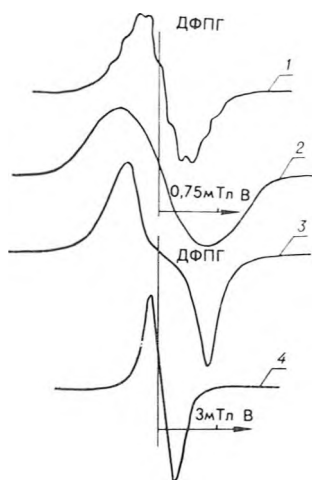
Радикал	$\Delta B$ , мТл	$g$	$a$ , мТл	Примечание
Cd ТФП <sup>+</sup>	0,70	2,0028	$a_N=0,160$	СТС разрешена плохо Протонная СТС не наблюдается
Ag ЭП <sup>+</sup>	—	—	—	Катион диамагнитен
Pb ТФП <sup>+</sup>	1,00	2,0021	—	СТС не разрешена
Mg ТФП <sup>+</sup>	0,56	2,0029	$a_N=0,148$	СТС разрешена хорошо
Zn ТФП <sup>+</sup>	0,59	2,0027	$a_H=0,028$ $a_N=0,162$ $a_H=0,028$	»
Со МП <sup>++</sup>	1,16	2,0040	—	СТС отсутствует
Со ЭП <sup>++</sup>	1,16	2,0040	—	»
Со ТФП <sup>++</sup>	4,10	2,0040	$a_{Co}=5,4$	СТС не разрешена

В таблице приведены характеристики спектров ЭПР продуктов окисления изученных металлопорфиринов, а также магниторезонансные параметры спектров ЭПР, полученных в аналогичных условиях, продуктов одноэлектронного окисления Mg и Zn ТФП [3]. Эти продукты в случае данных комплексов надежно идентифицированы [3, 6] как  $\pi$ -катион-радикалы, и параметры их спектров ЭПР могут служить тестом для отнесения спектров ЭПР исследованных продуктов к определенному типу парамагнитных центров.

Продукты одноэлектронного окисления Cd и Pb ТФП парамагнитны и характеризуются изотропными спектрами ЭПР (см. рисунок, 1, 2). В спектре кадмиевого комплекса проявляется слабо разрешенная сверхтонкая структура (СТС) из девяти линий с константой расщепления, равной 0,16 мТл,  $g$ -фактор равен  $2,0028 \pm 0,0003$ . Такие особенности спектра позволяют утверждать, что, как и в случае катион-радикалов Mg и Zn ТФП [3, 5], СТС является следствием взаимодействия неспаренного электрона, делокализованного в  $\pi$ -системе порфиринового макроцикла, с четырьмя эквивалентными ядрами азота порфириновой системы.

Спектр ЭПР продуктов одноэлектронного окисления Pb ТФП характеризуется бесструктурной синглетной линией. Сравнение параметров спектра для этого порфирина с параметрами для  $\pi$ -катион-радикалов Mg и Zn ТФП позволяет утверждать, что и в этом случае образуются  $\pi$ -катион-радикалы, компоненты сверхтонкой структуры которых уширены (возможно потому, что ион Pb(II) значительно выходит из плоскости порфиринового кольца [7], что, в свою очередь, приводит к понижению симметрии макроцикла) и не разрешаются.

В отличие от рассмотренных металлопорфиринов при аналогичных условиях эксперимента одноэлектронное окисление Pd ТФП не приводит к появлению спектра ЭПР.



Спектры ЭПР монокатионов Cd ТФП (1) и Рb ТФП (2); дикатионов Co ТФП (3) и Co ЭП (4) в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Полярнографические исследования [2, 8] установили, что порфирины кобальта могут окисляться в три одноэлектронные стадии. При потенциалах первой стадии окисления мы не наблюдали сигнала ЭПР. Учитывая результаты работы [10] по исследованию спектров ЯМР монокатионов Co-октаэтилпорфина, можно считать, что в результате одноэлектронного окисления Co ЭП и Co ТФП отрыв электрона происходит с атомной  $3d^2$  орбитали кобальта и образуются диамагнитные продукты с переходом конфигурации Co( $3d$ )<sup>7</sup> в ( $3d$ )<sup>6</sup>.

Продукты двухэлектронного окисления кобальтовых комплексов парамагнитны и им соответствуют спектры ЭПР, представленные на рисунке (спектры 3, 4). Из анализа спектров следует, что в случае Co ТФП существует СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядром Co, характеризующимся ядерным спином  $I=7/2$ , в случае же Co ЭП это взаимодействие отсутствует. Этот экспериментальный факт можно объяснить, считая, что в результате отрыва второго электрона, т. е. в дикатионе, неспаренный электрон локализуется на существенно разных молекулярных орбиталях  $\pi$ -системы комплекса. В случае Co ЭП<sup>++</sup> электрон локализован на орбитали симметрии  $a_{1u}$ , являющейся чисто лигандной, в случае Co ТФП<sup>++</sup> — на  $a_{2u}$ , характеризующейся делокализацией на ядро Co за счет сопряжения с  $p_z$ -орбиталью металла.

Серебряные комплексы порфиринов также парамагнитны, и их изотропный спектр ЭПР состоит из одиннадцати эквидистантных линий сверхтонкой структуры ( $g=2,0054$ ;  $a=2,22$  мТл). Наблюдающаяся структура может быть отнесена к взаимодействию неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными ядрами азота ( $I_N=1$ ) и ядром <sup>109</sup>Ag ( $I_{Ag}=1/2$ ) [11]. Причем константы сверхтонкого взаимодействия связаны соотношением  $a_{Ag}=2a_N$ . Такое отнесение предполагает, что неспаренный электрон в комплексе находится на молекулярной разрыхляющей  $\sigma$ -орбитали, имеющей следующий вид [10]:  $\Psi(b_{1g}) = \alpha(d_{x^2-y^2}) - \beta(\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4)$ , где  $\sigma_i - sp^2$  — гибридная орбиталь  $i$ -го атома азота лиганда;  $d_{x^2-y^2}$  — металлическая атомная  $4d$  орбиталь;  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты.

При потенциалах одноэлектронного окисления ( $E_{1/2}^1 = 0,30$  В относительно насыщенного каломельного электрода) этот спектр ЭПР практически полностью исчезает. Отсутствие спектра ЭПР на этой стадии окис-

При потенциалах, отвечающих второй стадии окисления, для всех рассмотренных порфиринов (включая магниевый и цинковый комплексы) наблюдается уменьшение интенсивности сигнала ЭПР, характеризующего монокатионы. В дальнейшем сигнал практически исчезает полностью. Этот факт, а также полярографические данные, показывающие, что разность между потенциалами второй и первой стадий окисления ( $\Delta E = E_{1/2}^2 - E_{1/2}^1$ ) практически не зависит от природы металла [8], позволяют считать, что при потенциалах второй стадии окисления происходит отрыв электрона также из  $\pi$ -сопряженной системы с образованием диамагнитного дикатиона  $\text{Me(II)P}^{2+}$ . В противном случае величина  $\Delta E$  существенно зависла бы от природы центрального металла.

Кобальтовые комплексы порфиринов парамагнитны с эффективным электронным спином  $S=1/2$ , соответствующим основной электронной конфигурации иона  $\text{Co}^{2+}(3d)^7$ . Спектр ЭПР этих металлопорфиринов при 300 К не регистрируется вследствие

ления Ag ЭП можно объяснить двумя причинами, а именно: образованием диамагнитного продукта; образованием частицы с основным tripletным состоянием.

Исходя из результатов работы [12] по использованию магнитометрических измерений для перхлората Ag ОЭП<sup>+</sup> и учитывая, что структура ОЭП близка к структуре ЭП (оба порфирина являются алкилпирролзамещенными), можно считать, что и в случае Ag ЭП в результате одноэлектронного окисления происходит отрыв электрона из  $\sigma$ -системы комплекса и образуется диамагнитный продукт. Дальнейшее увеличение потенциалов электродов в этом случае не привело к образованию устойчивых парамагнитных продуктов окисления.

### Список литературы

1. Wolberg A., Manassen J. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 8. P. 2365.
2. Wolberg A., Manassen J. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 3. P. 2982.
3. Глазков Ю. В., Журавлев А. Г., Кузовков П. В., Шульга А. М. // ЖПС. 1973. Т. 18. № 1. С. 117.
4. Врублевский А. И., Круглик Е. К., Стополянская Л. В., Глазков Ю. В., Бытева И. М. // ЖПС. 1980. Т. 33. № 3. С. 517.
5. Глазков Ю. В., Кузовков П. В., Рябцев А. Н. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 1: Физ. Мат. Мех. 1972. № 3. С. 39.
6. Fajer J., Borg D. C., Forman A., Felton R. H., Vegh L., Dolphin D. // Ann. N. Y. Acad. Sc. 1973. V. 206. P. 349.
7. Schaffer A. M., Gouterman M. // Teor. Chim. Acta. 1970. V. 18. № 1. P. 1.
8. Stanienda A., Biebl G. // Z. physik. Chem. Neue Folge. 1967. B. 52. № 6. S. 254.
9. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М., 1970. С. 42.
10. Dolphin D., Forman A. // Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 1971. V. 68. № 4. P. 614.
11. Kneubuhl F. K., Koski W. S., Caughey W. S. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 10. P. 1607.
12. Kadish K., Davis D. G., Fuhrhop J. H. // Angew. Chem. 1972. V. 84. № 6. P. 1072.

Поступила в редакцию 25.05.86.

УДК 621.039

*В. В. ХОДАСЕВИЧ, В. В. УГЛОВ,  
М. В. ГОЛЬЦЕВ, А. Ф. СЫЩЕНКО*

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО НИКЕЛЯ

В последние годы поверхность материала стала объектом широких исследований в связи с тем, что свойства поверхностных слоев зачастую определяют эксплуатационные качества и долговечность изделия в целом. Метод ионной имплантации, являясь на микроскопическом уровне активным и неравновесным процессом, позволяет получать материалы с составом и структурой, недостижимыми другими, например, металлургическими способами [1].

При выборе легирующих элементов для создания сплавов с повышенными свойствами, в частности прочностью и износостойкостью, рекомендуют [2] исходить из значений энергий решеток этих элементов и образовавшихся на их основе твердых растворов.

Основной проблемой направленного изменения свойств в результате легирования приповерхностных областей методом ионной имплантации является установление связи между дозой облучения ионами, структурой и фазовым составом поверхностного слоя.