

$\alpha, \text{ м}^{-1}$	9,8	11,7	8,5	9,1	7,8	10,5	11,0	9,8
$\Delta\theta_0, \text{ град}$	2,7	1,8	2,1	2,1	3,0	2,1	2,6	2,5
$\nabla_z\theta_z, \text{ град/м}$	16,6	21,0	17,8	19,2	23,4	22,0	28,6	24,5

В заключение следует отметить, что в самом верхнем подслое температура с глубиной меняется по линейному закону; средняя по ансамблю измерений глубина залегания этого подслоя составляет 0,06 м; ниже этого подслоя до глубин 0,2 м распределение температуры идет по экспоненциальному закону со значениями коэффициентов затухания  $\alpha$  от 8 до 17  $\text{м}^{-1}$  и указанный тонкий холодный поверхностный слой воды устойчив во времени и в наших измерениях был зарегистрирован при волнении моря вплоть до 2,5 баллов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев Е. Г., Лаворко В. С., Пивоваров А. А., Хунджуа Г. Г. «Океанология», 9, вып. 2, 1969.
2. Преображенский Л. Ю. Особенности профиля температуры в верхнем слое моря. Тр. ТГО, вып. 150, 1964.
3. Merz A. 1920. Inst. Meereskunde Univ., 5, Berlin, 1920.
4. Bruch H. Die vertikale Verteilung von Windgeschwindigkeit und Temperatur in den untersten Metern über der Wasseroberfläche. Veröffentl. Inst. Meereskunde Univ., NFA, Berlin, 1940.
5. Woodcock A. H., Stemmell H. J. Meteorol., 4, 102—103, 1947.
6. Roll H. U. Temperaturmessungen nahe der Wasseroberfläche. Deut. Hydrograph. Z. 5, 141—143, 1952.
7. Ewing G., Mc Alister E. D. On the thermal boundary layer of the ocean. Science, 131, 1374—1376, 1960.

Поступила в редакцию  
19.3 1970 г.

Кафедра  
физики моря и вод суши

УДК 537.226+537.311.33

Л. И. БУРБУЛЯВИЧУС, Ю. А. ЗАРИФЬЯНЦ, В. Ф. КИСЕЛЕВ

### ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ РУТИЛА

Известно, что адсорбция ряда акцепторных молекул на поверхности восстановленной  $\text{TiO}_2$  приводит к возникновению анион-радикалов [1—6]. Большинство авторов предполагает, что центрами адсорбции являются поверхностные парамагнитные ионы  $\text{Ti}^{3+}$ , проявляющиеся в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). С другой стороны, отмечается резкое несоответствие между числом возникающих при адсорбции кислорода радикалов ( $N_s$ ) и числом исчезающих в результате этого поверхностных центров ( $n_s$ ) на  $\text{TiO}_2$  [2, 3] и  $\text{ZnO}$  [5]. По оценкам [2, 3], отношение  $n_s/N_s$  составляет 10—15. Этот интересный факт не получил объяснения.

Возможность одновременного исследования сигналов ЭПР от центров поверхности и адсорбированных молекул с привлечением электрофизических измерений позволяет получить весьма ценную информацию о механизме электронных процессов в системе полупроводник—адсорбированные молекулы. Нами были проведены комплексные исследования спектров ЭПР восстановленного рутила с адсорбированными молекулами и изменений электропроводности  $\sigma$  и потенциала поверхности  $\Delta U_s$  при адсорбции. В качестве удобного акцептора был выбран п-бензохинон (п-бх), при адсорбции которого возникают анион-радикалы, наблюдаемые в спектре ЭПР с  $g$ -фактором, отличным от  $g$ -фактора сигнала от поверхностных центров [6]. В отличие от хемосорбции кислорода [1—4], адсорбция п-бх не сопровождается диффузией и достройкой решетки. Для изучения спектров ЭПР использовались мелкие кристаллики рутила средним размером 0,02 мм, полученные расколом монокристалла. Их удельная поверхность составляла 3  $\text{м}^2/\text{г}$ . Спектры записывались на ра-

диоспектрометре РЭ-1301. Измерения  $\sigma$  и  $\Delta Y_s$  производились на полированном монокристалле рутила размером  $0,4 \cdot 4 \cdot 12$  мм<sup>2</sup>, вырезанном перпендикулярно оси *c*. Величины  $\Delta Y_s$  определялись методом контактной разности потенциалов. Потенциал отсчетного золотого электрода стабилизировался прогревом.

После обработки кристаллов рутила при 870°K в вакууме  $7 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. при 77°K наблюдался анизотропный сигнал ЭПР с  $g_{\perp} = 1,96$  и  $g_{\parallel} = 1,945$  и шириной  $\Delta H = 48$  эрст по форме почти совпадающий с приведенным в [7]. Необходимым условием возникновения сигнала было быстрое охлаждение ампул, при котором

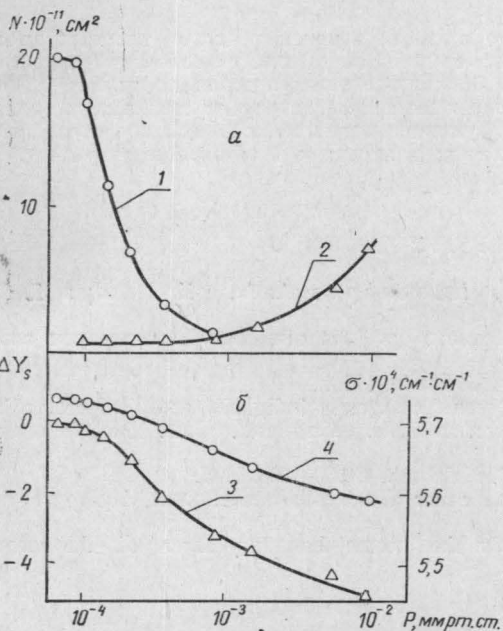
происходила «закалка» поверхностных дефектов. Как известно, в объеме рутила сигнал от  $Ti^{3+}$  наблюдается только при гелиевых температурах, а при 77°K соответствующий донорный уровень уже ионизуется [8]. На поверхности кристалла из-за нарушения симметрии решетки возникает отличная от объема система донорных уровней, заполнение которых электронами определяется как их положением в зоне, так и поверхностным изгибом зон  $Y_s$ . По-видимому, этим объясняется возможность наблюдения сигнала от  $Ti^{3+}$  на поверхности при 77°K.

Адсорбция п-бх при постепенном росте давления его паров (а следовательно, и концентрации адсорбированных молекул) приводит к резкому уменьшению, а затем и полному исчезновению исходного сигнала с  $g_{\text{сред}} = 1,95$  и росту интенсивности сигнала от анион-радикала с  $g = 2,003$  и  $\Delta H = 5_{\text{эрст}}$  (рис. 1, а). Одновременно наблюдается отрицательное заряджение поверхности и изгиб энергетических зон вверх, приводящий к уменьшению  $\sigma$  и  $\Delta Y_s$  (рис. 1, б). Как видно из рис. 1, а, число возникших при адсорбции п-бх спиновых центров почти в 30 раз меньше числа исчезнувших исходных центров на поверхности рутила ( $n_s/N_s \sim 30$ ). Одна из основных причин такого различия в  $N_s$  и  $n_s$ , вероятнее всего, связана с изменением заселенности мелких донорных уровней  $Ti^{3+}$  благодаря изгибу зон вверх. Отсутствие досто-

Рис. 1. а' изменение интенсивности сигнала с  $g_{\text{сред}} = 1,95$  (1) и  $g = 2,003$  (2) при напуске п-бензохинона на поверхность восстановленного рутила (спинов на см<sup>2</sup>); б — изменение поверхностного изгиба зон (в безразмерных единицах) (3) и электропроводности (4)

верных данных об энергетическом положении этих уровней и абсолютном значении  $Y_s$  не позволяет провести точного расчета заряда в поверхностных неонизированных донорах  $Ti^{3+}$ , наблюдаемых в спектре ЭПР. Мы провели ориентировочную оценку отношения этих величин до ( $Q_{ss}$ ) и после ( $Q'_{ss}$ ) адсорбции при допущении о выполнимости бoльцмановского распределения  $Q_{ss}/Q'_{ss} = \exp(\Delta Y_s)$ . Как видно из рис. 1, б, изменение  $Y_s$  при  $p = 10^{-3}$  мм рт. ст. составляет  $\sim 3,2$ , что приводит к снижению  $Q_{ss}$  в 25 раз. Предлагаемый механизм опустошения поверхностных уровней при изгибе зон вверх качественно объясняет наблюдаемое нами и в [1—3, 5] несоответствие между числом хемосорбированных радикалов и резким уменьшением концентрации исходных парамагнитных центров. Часть этих центров может находиться не только на внешней поверхности, но и в тонком приповерхностном слое рутила толщиной, меньшей дебаевской длины экранирования, т. е. на глубине  $\sim 10^{-7}$  см.

Имеющиеся данные пока не позволяют однозначно установить природу центров хемосорбции п-бх. Если молекулы п-бх взаимодействуют непосредственно с ионами  $Ti^{3+}$  на поверхности, то изменяется координационное окружение иона, а следовательно, и время спин-решеточной релаксации, в результате чего сигнал ЭПР перестает наблюдаться при 77°K. При взаимодействии молекул п-бх с  $Ti^{3+}$  возникают новые поверхностные состояния, локальные уровни которых лежат более глубоко в запрещенной зоне. Заселенность этих новых состояний увеличивается, что приводит к изгибу энергетических зон вверх и, согласно вышесказанному, к опустошению остальных, не принимающих участия в адсорбции неонизированных



донорных состояний. Однако для объяснения столь резкого несоответствия  $n_s$  и  $N_s$  приходится допустить возможность адсорбции на других центрах поверхности (не  $Ti^{3+}$ ). О существовании таких центров говорит то, что анион-радикалы  $p=bx$  образуются также при адсорбции на очень слабо восстановленной  $TiO_2$  (вакуумирование при  $500^\circ K$ ), когда концентрация  $Ti^{3+}$  ничтожно мала и не регистрируется прибором.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казанский В. Б., Никитина О. В., Парийский Г. Б., Киселев В. Ф. ДАН СССР, 151, 369, 1963.
2. Лу-Тун-Син, Раппопорт В. Л. «Вестн. ЛГУ», сер. физ., хим., вып. 2, № 10, 45, 1966.
3. Машенко А. И., Казанский В. Б., Парийский Г. Б., Шрапов В. М. «Кинетика и катализ», 8, 853, 1967.
4. Che M. Naccache C., Jmelik V. J. Chim. Phys., 65, 130, 1968.
5. Кван Т. Сб. «Электронные явления в адсорбции на полупроводниках». М., «Мир», 1969, стр. 278.
6. Пименов Ю. Д., Холмогоров В. Е., Теренин А. Н. ДАН СССР, 103, 935, 1965.
7. Juengar D., Code'll H., Karra J., Turkevich J. Disc. Farod. Soc., 41, 323, 1966.
8. Chester P. F. J. Appl. Phys., 32, 2232, 1961.

Поступила в редакцию  
4.9 1970 г.

Кафедра  
общей физики для химического факультета

УДК 539.12.01

Д. Ф. КУРДГЕЛАИДЗЕ

### ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И СЛАБЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НЕЛИНЕЙНОЙ КВАРКОВОЙ ТЕОРИИ

Электромагнитное взаимодействие. Исходя из нелинейного уравнения кварков  $\Psi_A$  [1] были введены уравнения для бозонных  $M_A^B$  и фермионных полей  $\Psi_{ABC}$ . В частности, для последних уравнение с учетом их взаимодействия с полем  $M_A^{B\prime}$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 (\gamma P)_{\alpha\alpha'} \Psi_{\alpha'\beta\gamma}^{lmn} + m\Psi_{ABC} &= g' \{M_A^D \Psi_{DBC} + M_B^D \Psi_{ADC} + M_C^D \Psi_{ABD} - 3M_D^D \Psi_{ABC}\}, \\
 (\gamma P)_{\alpha\alpha'} \Psi_{\alpha'\beta\gamma}^{lmn} &= (\gamma P)_{\beta\beta'} \Psi_{\alpha\beta'\gamma}^{lmn} = (\gamma P)_{\gamma\gamma'} \Psi_{\alpha\beta\gamma'}^{lmn}, \\
 (\gamma P)_{\alpha\alpha'} M_{\alpha'l}^{Bm} + \mu M_A^B &= g' \{M_A^C M_C^B + M_C^B M_A^C\} - 3 \{M_C^B M_A^B + M_A^B M_C^B\}, \\
 (\gamma P)_{\alpha\alpha'} M_{\alpha'l}^{Bm} &= -(\gamma P)_{\beta'\beta} M_{\alpha l}^{B'm}; \quad (\gamma P) \equiv \gamma_\mu P_\mu, \\
 A &\equiv (\alpha, l); \quad B \equiv (\beta, m); \quad C \equiv (\gamma, n); \quad D \equiv (\delta, s),
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

$(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$  — спиноры,  $(l, m, n, s)$  — унитарные индексы.

Рассмотрим дублет  $(\gamma_e)$  или  $(n)$  и в (1) совершим известный переход к электромагнитному полю  $A_\mu$ ;  $\omega_\mu \rightarrow \alpha_0 A_\mu$ ,  $\rho_\mu \rightarrow \beta_0 A_\mu$ ,  $\Phi_\mu \rightarrow \delta_0 A_\mu$ . Постоянные  $\alpha_0, \beta_0, \delta_0$  определяются из унитарной симметрии [2] и требования равенства нулю электрического заряда нейтрино (нейтрона):  $\beta_0 = 3\alpha_0$ ;  $\delta_0 = -2\sqrt{\alpha_0}$ . При этом уравнение (1) можно записать в виде обычного уравнения Дирака при наличии электромагнитного поля  $A_\mu$ , где однако, вместо электрического заряда будет стоять величина

$$e = \left(\frac{l}{\lambda_0}\right)^2 \frac{\sqrt{3}}{20}; \quad e^2 = \frac{1}{133,3} \left(\frac{l}{\lambda_0}\right)^4, \tag{2}$$

$l^2$  — нелинейный параметр,  $\lambda_0^2$  — нормировочная постоянная — электромагнитного поля ( $[\lambda_0] = \text{см.}$ ). Приняв  $l^2 = \lambda_0^2$  (другого размерного параметра в электромагнит-