

метод сдвига полос, обращая при этом особое внимание на точность определения начальной разности хода, введенной в интерферометр, поскольку в ней содержится основной источник ошибок определения  $Nfl$ . Обработка результатов измерений достаточно трудоемка. Практическая точность в зависимости от  $Nfl$  0.5—5%.

#### Литература

- [1] Л. П. Разумовская, Н. С. Рязанов, С. Э. Фриш. Опт. и спектр., 41, 353, 1976; Opt. Commun., 22, 87, 1977.
- [2] Л. П. Разумовская, Н. С. Рязанов, С. Э. Фриш. Опт. и спектр., 45, 861, 1978.
- [3] Н. С. Рязанов, С. В. Панько. Вестн. ЛГУ, № 10, 65, 1977.
- [4] Н. С. Рязанов, С. Э. Фриш. Вестн. ЛГУ, № 10, 7, 1978.
- [5] Д. Худсон. Статистика для физиков. «Мир», М., 1967.

Поступило в Редакцию 23 марта 1980 г.

УДК 539.194

### ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВЯЗЕЙ НА ЧАСТОТУ ВНУТРЕННЕГО КОЛЕБАНИЯ ИОНА ГИДРОКСИЛА

Я. И. Рыскин и Г. П. Ставицкая

Электростатическое поле обычно причисляют к факторам, понижающим внутреннюю частоту иона  $\text{OH}^-$  в кристалле [1]. В основе механизма такого влияния усматривают поляризацию связи  $\text{O}-\text{H}$ , но в [2] отмечена неоднозначность зависимости длины и динамического коэффициента полярной связи  $\text{X}-\text{H}$  от ее ионной доли. В настоящей работе (в отличие от большинства других, посвященных иону  $\text{OH}^-$ ) напряженность поля в аффиксе аниона ( $E_{\text{loc}}$ ) вычислена с учетом вкладов ионов обоого знака. Влияние удаленных ионов учтено по методу Эвьена [3]. Ионы  $\text{OH}^-$  аппроксимированы точечными зарядами, определенными по правилу Полинга, соответственно эффективным зарядам катионов [3].

Экспериментальные точки ( $\nu_{\text{OH}}$ ,  $E_{\text{loc}}$ ) гидроксидов металлов IA, IIA групп периодической системы и переходных металлов в состоянии окисления два ложатся на три соответственные прямые (см. рисунок). Такого рода дифференциация общей зависимости  $\nu_{\text{OH}}$  ( $E_{\text{loc}}$ ) представляется естественной ввиду специфичности эффективных зарядов и электронных оболочек каждой из отмеченных совокупностей катионов. Переход от прямой 2 (гидроксиды типичных элементов II группы) к прямой 3 (изоструктурные первым гидроксиды переходных элементов) можно объяснить в основном усилением влияния координационных связей, сопряженным с повышением электроотрицательности ( $\chi$ ) элементов. В среднем наблюдаемое смещение  $\Delta\chi = 0.5$ , и, поскольку соответственное приращение  $\Delta\nu_{\text{OH}} = -20 \div -30 \text{ см}^{-1}$ , можно приближенно принять, что в случае гидроксидов щелочных металлов ( $\Delta\chi_{\text{max}} = \chi_{\text{Na}} - \chi_{\text{K}} = 0.1$ ) «координационные» смещения  $\Delta\nu_{\text{OH}} < 6 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, «координационные» поправки малы и не могут заметно изменить ход зависимости  $I$ . В рассматриваемом случае в связи со слабостью координационных взаимодействий не существенны также вариации катионного окружения ионов  $\text{OH}^-$  в структурах щелочных гидроксидов. Детальнее вопрос о влиянии формы гидроксокатионного комплекса на смещение  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  будет рассмотрен в другом сообщении.

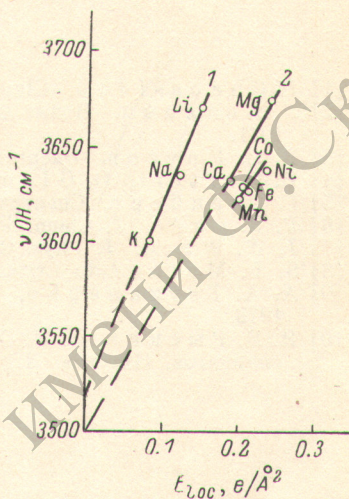


Экстраполяция прямой 1 в область малых  $E_{10c}$  приводит к  $\nu_0\text{OH} \approx 3520 \text{ см}^{-1}$ . Близкие значения дают также прямые 2 и 3. Таким образом, внутренняя частота «свободного» иона  $\text{OH}^-$  лежит у нижнего предела ее изменений в спектрах кристаллов основных гидроксидов и солей, свободных от водородных связей. Для сравнения отметим, что обычно принимаемое значение  $\nu_0\text{OH} \approx 3750 \text{ см}^{-1}$  [1, 4] близко к верхнему пределу вариаций  $\nu\text{OH}$  в спектрах указанных веществ. В качестве аргумента в пользу «традиционной» оценки  $\nu_0\text{OH}$  Хартерт и Глемзер [4] указали на ее близость к частоте радикала  $\text{OH}$ , отождествляя последнюю с  $\omega_e\text{OH} = 3728 \text{ см}^{-1}$  [5]. Но колебательная константа  $\omega_e$  связана с частотой  $\nu_0$  равенством  $\nu_0 \approx \omega_e - 2\omega_e x_e$ , где  $\omega_e x_e$  — степень ангармоничности осциллятора. Для  $\text{OH}$   $\omega_e x_e = 78.15 \text{ см}^{-1}$  [5], откуда  $\nu_0\text{OH} = 3572 \text{ см}^{-1}$ . Это значение близко к нашей оценке ( $3520 \text{ см}^{-1}$ ) и весьма далеко от  $\nu_0 = 3750 \text{ см}^{-1}$ . В результате квантовомеханического расчета ab initio [6] для свободного иона  $\text{OH}^-$  установлены пределы  $3733 \leq \omega_e \leq 3820 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $3577 \leq \nu_0 \leq 3664 \text{ см}^{-1}$ .

Экспериментальные данные, обычно интерпретируемые с помощью гипотезы об уменьшении  $\nu\text{OH}^-$  в кристаллическом поле, легко поддаются реинтерпретации на основе представлений противоположного характера.

Зависимость частот внутренних  $\text{OH}$ -колебаний от напряженности электрического поля для гидроксидов: щелочных металлов (1), магния и кальция (2), переходных элементов ( $\text{M}^{\text{II}}$ ) (3).

$\nu\text{OH}$ :  $\left(\frac{1}{2}\right) [\nu(A_{1g}) + \nu(A_{2u})]$ ;  $\left(\frac{1}{2}\right) [\nu(A_g) + \nu(B_{1u})]$  и  $\left(\frac{1}{2}\right) [\nu(A) + \nu(B)]$  соответственно для  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ .  $\nu\text{OH}(A_{2u})$  — для  $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ . ( $\text{M}^{\text{II}}$  — Ni, Co, Fe, Mn). Источники см. в [9, 10].



Так, в [1] рассматривается группа  $\text{M}_3\text{OH} \cdot \text{M}'$  в слюдах ( $\text{M}$  — поливалентный катион, координирующий  $\text{O}^-$ , а  $\text{M}'$  — одновалентный катион, локализованный на оси  $\text{O}-\text{H}$  со стороны  $\text{H}$ ), и повышение  $\nu\text{OH}$ , связанное с присутствием  $\text{M}'$ , трактуется как результат понижения  $E_{10c}$ . Вместе с тем в рассматриваемых условиях (интервал  $\text{H}-\text{M}'$  не превышает  $3 \text{ \AA}$ ) влияние  $\text{M}'$  на динамику протона не сводится к эффекту поля в аффиксе аниона, поскольку сила отталкивания между  $\text{H}^+$  и  $(\text{M}')^+$  ведет к кинематическому повышению  $\nu\text{OH}$ . С нашей точки зрения, началом отсчета для определения эффекта иона  $\text{M}'$  следует взять соответствующую частоту талька ( $3677 \text{ см}^{-1}$ ), в котором аналогичная группа  $\text{M}_3\text{OH}$  не испытывает возмущения со стороны  $\text{H}$ . При этом  $\Delta\nu\text{OH} \approx 40 \text{ см}^{-1}$ .

Прямая зависимость между приращениями  $\Delta\nu\text{OH}$  и  $\Delta E_{10c}$  не представляется неожиданной в свете результатов квантовомеханического расчета электронной конфигурации иона  $\text{OH}^-$  [6] и дифракционных исследований строения связи  $\text{O}-\text{H}$  в кристалле  $\text{LiOH}$  [8]. Показано, что связь  $\text{O}-\text{H}$  обладает выраженной долей  $\pi$ -состояния. Данные настоящей работы дают основание полагать, что  $s$ -характер связи  $\text{O}-\text{H}$  возрастает в кристаллическом поле. По-видимому, увеличение атомного момента  $\text{O}^-$  в  $\text{OH}^-$  под влиянием электростатического поля достаточно велико для повышения  $s$ -характера и динамического коэффициента связи  $\text{O}-\text{H}$ , превосходящего эффект поляризации связи в кристалле.

Влияние координационных связей  $\text{M} \leftarrow \text{OH}$  на  $\nu\text{OH}$  в значительной степени ответственно за смещение прямой 2 относительно 1, поскольку этому смещению соответствует скачкообразное повышение эффективных зарядов катионов и степени ковалентности металлкислородных связей. Причиной обсуждаемого смещения является также скачкообразное уси-



ление поляризации связей O—H в поле катионов. В пределах каждой из рассматриваемых прямых, т. е. при малых изменениях зарядов катионов, поляризационный эффект маскируется влиянием поля на  $s$ -характер связей O—H и другими факторами.

В литературе постулирована аддитивность индуктивного влияния катионов на частоту  $\nu_{OH}$  в координационных группах  $M_nOH$ , ограниченная лишь числом неподеленных пар гидроксила [9]. Данное представление не применимо к монокоординированным гидроксилам ( $n=1$ ), когда связь  $M \leftarrow O$  обладает высокой степенью ковалентности. Линейные группы MOH образуются в некоторых кристаллографических позициях на поверхности окислов металлов. При этом  $\nu_{OH}$  повышается вплоть до  $3800 \text{ см}^{-1}$  ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  [9]). С нашей точки зрения, положительное смещение  $\Delta\nu_{OH} \approx 300 \text{ см}^{-1}$  обусловлено в данном случае резким увеличением  $s$ -характера связей  $M \leftarrow O$  и O—H.

#### Литература

- [1] J. Chausson. Clays Clay Miner., 18, 139, 1970.
- [2] Л. Беллами. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. «Мир», М., 1971.
- [3] В. С. Урусов. Энергетическая кристаллохимия. «Наука», М., 1975.
- [4] E. Hartert, O. Glemser. Z. Elektrochemie, 60, 746, 1956.
- [5] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [6] P. E. Cade. J. Chem. Phys., 47, 2390, 1967.
- [7] J. W. Ward. J. Phys. Chem., 72, 4211, 1968.
- [8] S. L. Mair. Acta Cryst., 34A, 542, 1978.
- [9] A. A. Tsyganenko, V. N. Filimonov. J. Molec. Structure, 19, 579, 1973.
- [10] Я. И. Рыскин, Г. П. Ставицкая. Водородная связь и структура гидросиликатов. «Наука», Л., 1972.

Поступило в Редакцию 7 февраля 1980 г.

УДК 546.18

### СПЕКТРОСКОПИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ ZnS-Cu, Cl

А. В. Титов и К. Б. Демидов

Активированные иновалентными примесями фосфоры типа ZnS, кроме центров свечения, связанных с активаторами [1, 2], имеют сложную систему конкурирующих центров, рекомбинация носителей заряда на которых происходит безызлучательно. Изучение таких центров в фосфорах ZnS, важных в техническом отношении, имеет не только научный, но и практический интерес.

В свете современных представлений [1] природа центров безызлучательной рекомбинации обусловлена наличием примесных и собственных дефектов решетки, а также, возможно, их ассоциатов на поверхности и в объеме фосфора. Сравнение параметров рекомбинационной люминесценции и фотопроводимости типичных мелкодисперсных фосфоров [3, 4] и люминесцирующих кристаллов соединений  $A^2B^6$  [5, 6] позволило получить обширную информацию о центрах безызлучательной рекомбинации в объеме фосфоров. Наименее изучены электронные состояния, локализованные на свободной поверхности фосфоров, и их роль в процессах деградации энергии возбуждения, которой нельзя пренебречь при исследовании образцов с сильно развитой поверхностью.

В настоящей работе с целью выяснения природы поверхностных центров рекомбинации в активированном медью порошковом фосфоре ZnS