

сила отлична от нуля только при наличии гравитационного излучения; она равняется члену  $n$ -го порядка в выражении

$$-\frac{1}{2} \int_0^\pi \dot{c}^2 P_1(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta,$$

где  $\dot{c}$  — функция информации,

$$c = \sum_{k=2}^{\infty} a_{1k}(u) P_k^{(2)}(\cos \vartheta).$$

Поэтому  $q_{01}$  естественно интерпретировать как силу, действующую на источник вследствие отдачи гравитационного излучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Унт В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, № 2, 164 (1968).
2. Унт В., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 17, № 3, 290 (1968).

*Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
1/VII 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÕIDE  
FÜSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1969, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1969, № 1

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1969.1.14>

*Т. МАУРИНГ*

### ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ $\text{NO}_2^-$ и $\text{NO}_3^-$ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ. ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ С КАТИОНАМИ КАЛЬЦИЯ

*T. MAURING. MOLEKULAARSETE IOONIDE  $\text{NO}_2^-$  JA  $\text{NO}_3^-$  INFRAPUNANE NEELDUMINE  
LEELISHALOGENIIDKRISTALLIDES. KOMPLEKSIDE MOODUSTUMINE KALTSIUMI  
KATIOONIDEGA*

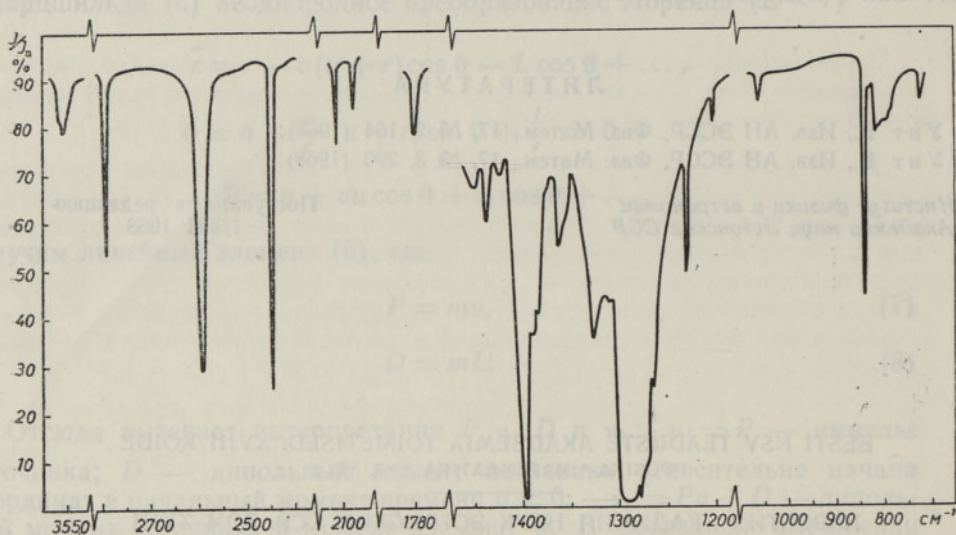
*T. MAURING. INFRARED ABSORPTION OF MOLECULAR IONS  $\text{NO}_2^-$  AND  $\text{NO}_3^-$  IN ALKALI  
HALIDE CRYSTALS. FORMATION OF COMPLEXES WITH CALCIUM CATIONS*

Молекулярные анионные примеси  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , введенные в щелочногалогидные кристаллы, являются интересными объектами исследования с точки зрения изучения локальных колебаний кристаллической решетки [1-5].

В настоящем сообщении приводятся новые данные об инфракрасных спектрах поглощения молекулярных центров  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , а также первые сведения об образовании комплексов  $\text{NO}_2^-$  с катионами кальция в кристаллах KCl и KBr.

Монокристаллы выращивались по методу Киропулоса в открытой атмосфере из солей KCl и KBr марки «ос. ч.»\* Примесь вводилась в кристалл путем добавления к расплавленной соли основания солей  $\text{KNO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  концентрации 0,5—1,0 мол.%, а также солей  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaBr}_2$  концентрации 0,3 мол.%. В результате кристаллы содержали центры как  $\text{NO}_2^-$ , так и  $\text{NO}_3^-$ , независимо от того, была использована для введения примеси соль нитрита или нитрата.

Спектры поглощения снимались в интервале частот 400—5000  $\text{см}^{-1}$  на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре ИКС-14. Во всех измерениях образцы помещались в криостат и охлаждались жидким азотом до температуры 100° K. На рисунке для примера приведен спектр поглощения образца  $\text{KCl}-\text{KNO}_2-\text{Ca}^{2+}$ .



Спектр инфракрасного поглощения кристалла KCl с примесью  $\text{KNO}_2$  (1,0 мол.% в расплаве) и  $\text{CaCl}_2$  (0,3 мол.% в расплаве) при температуре 100° K. Толщина образца 4,50 мм.

Молекулярные ионы  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  относятся соответственно к точечным группам симметрии  $C_{2v}$  и  $D_{3h}$ , но спектры молекул, внедренных в кристаллическую решетку, определяются локальной симметрией примесного центра в кристалле. Симметрия центра  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KCl была определена методом одноосного сжатия [1]. Оказалось, что дипольный момент иона  $\text{NO}_2^-$  расположен в кристалле KCl по направлению  $\langle 110 \rangle$  и, таким образом, симметрия примесного центра принадлежит к группе  $C_{2v}$ . Такая же симметрия приписывается по аналогии центру  $\text{NO}_2^-$  в кристалле KBr. Следовательно, в спектре поглощения разрешены все три основные частоты молекулярного иона  $\text{NO}_2^-$ : симметричное валентное колебание  $\nu_1$ , симметричное деформационное колебание  $\nu_2$  и асимметричное валентное колебание  $\nu_3$ . Как видно из рисунка, слабый максимум поглощения при 1326  $\text{см}^{-1}$ , соответствующий колебанию  $\nu_1$ , при 100° K четко выделяется в спектре (при комнатной температуре он полностью покрывается сильной полосой поглощения колебания  $\nu_3$ ). Кроме основных частот, наблюдается еще суммарная частота  $\nu_2 + \nu_3$  и кратная частота  $2\nu_3$ . Два очень слабых максимума 1264 и 1271  $\text{см}^{-1}$  в KCl, а так-

\* Автор благодарен Т. Саар за выращивание кристаллов.



Максимумы поглощения, $см^{-1}$		Частоты	Молекулярная группа	Симметрия состояния
KCl-KNO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -Ca <sup>2+</sup>	KBr-KNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ca <sup>2+</sup>			
723	720	$\nu_4$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	E
808	804	$\nu_2$	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub>
842	840	$\nu_2$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub>
1062	1055	$\nu_1$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub>
1202	1197		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Ca <sup>2+</sup>	
1228	1214		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Ca <sup>2+</sup>	
1264	1255	$\nu_3$	N <sup>15</sup> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
1271	1260	$\nu_3$	(N <sup>14</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup> ) <sup>-</sup>	
1279	—		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> + Ca <sup>2+</sup>	
1287	1274	$\nu_3$	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	B <sub>1</sub>
1311	1306	( $\nu_3 + \nu_L$ ) <sup>*</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
1326	1315	$\nu_1$	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub>
1364	1354	$\nu_3$	N <sup>15</sup> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
—	1360		?	
1384	1377	$\nu_3 - \nu_L$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1391	—	$\nu_3 - \nu_L$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1396	1387	$\nu_3$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	E
1425	1422		CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1440	1433	2 $\nu_4$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub> + E
1451	1446		CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1780	1771	$\nu_1 + \nu_4$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	E
2080	2061	$\nu_2 + \nu_3$	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	B <sub>1</sub>
2112	2092	$\nu_3 + \nu_4$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + E
2445	2425	$\nu_1 + \nu_3$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	E
2587	2562	2 $\nu_3$	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub>
2792	2768	2 $\nu_3$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub> + E
3560	3460	2 $\nu_3 + \nu_4$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	A <sub>1</sub> + A <sub>2</sub> + 2E

\* Частоты либрационных сателлитов.

же 1255 и 1260  $см^{-1}$  в KBr интерпретируются как изотопические копии колебания  $\nu_3$  молекул (N<sup>15</sup>O<sup>16</sup>O<sup>16</sup>)<sup>-</sup> и (N<sup>14</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup>)<sup>-</sup>.

Интерпретация всех основных, комбинационных и кратных частот для молекулярного иона NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, а также для иона NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в кристаллах KCl и KBr приведена в таблице.

При введении молекулы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (симметрия D<sub>3h</sub>) в кристалл симметрия O<sub>h</sub> симметрия примесного центра понижается, так как группа O<sub>h</sub> не содержит всех элементов симметрии группы D<sub>3h</sub>. Как следует из рисунка и таблицы, для примесного центра NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в спектре проявляются



все основные частоты: симметричное валентное колебание  $\nu_1$ , симметричное деформационное колебание  $\nu_2$ , асимметричное валентное колебание  $\nu_3$  и асимметричное деформационное колебание  $\nu_4$ . При этом колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$  являются для свободной молекулы дважды вырожденными. Учитывая, что в кристалле не наблюдается снятия вырождения с колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , и предполагая, что  $\text{NO}_3^-$  встраивается в кристаллическую решетку, замещая ион галоида, легко определить симметрию примесного центра как  $C_{3v}$ . Все наблюдаемые в спектрах поглощения основные частоты, а также суммарные частоты  $\nu_1 + \nu_3$ ,  $\nu_1 + \nu_4$ ,  $\nu_3 + \nu_4$ ,  $2\nu_3 + \nu_4$  и кратные частоты  $2\nu_3$  и  $2\nu_4$  разрешены в этой группе симметрии. Комбинационная частота  $2\nu_3 + \nu_4$  наблюдается нами впервые. Максимумы поглощения при  $1364$  и  $1354 \text{ см}^{-1}$  соответственно в КСl и КВг обязаны колебаниям  $\nu_3$  изотопической молекулы  $\text{N}^{15}\text{O}_3^-$ . На длинноволновом спаде сильной полосы поглощения колебания  $\nu_3$  иона  $\text{NO}_3^-$  наблюдаются пикчи при  $1384$  и  $1391 \text{ см}^{-1}$  в КСl и при  $1377 \text{ см}^{-1}$  в КВг. Возможно, что они являются либрационными сателлитами, так как, по данным работы [1], такие сателлиты обнаруживаются вплоть до температуры  $150^\circ \text{ К}$ . Такие же сателлиты появляются при  $1311 \text{ см}^{-1}$  в КСl и  $1306 \text{ см}^{-1}$  в КВг около полосы поглощения колебания  $\nu_3$  иона  $\text{NO}_2^-$ . Слабые полоски около  $1451$  и  $1425 \text{ см}^{-1}$  обусловлены, по-видимому, наличием примеси  $\text{CO}_3^{2-}$ , вошедшей в кристаллы из атмосферы при их выращивании. Максимум поглощения при  $1360 \text{ см}^{-1}$  в кристалле КВг остается пока необъясненным.

Отметим еще, что ангармоническое взаимодействие локальных колебаний с колебаниями фонового спектра может привести к появлению в инфракрасном спектре добавочных комбинационных полос поглощения. Для примесного центра  $\text{NO}_3^-$  в щелочногалогенидных кристаллах такого рода полосы исследовались в работе [3]. Теоретически эти комбинационные полосы интерпретируются на основе двойного адиабатического приближения, разработанного в [6].

Кроме обычных линий поглощения центров  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , благодаря присутствию в наших образцах ионов  $\text{Ca}^{2+}$  появляются новые четкие линии поглощения при  $1202$ ,  $1228$  и  $1279 \text{ см}^{-1}$  в основании КСl и при  $1197$  и  $1214 \text{ см}^{-1}$  в КВг. Эти линии столь узкие, что вряд ли они могут быть вызваны образованием фазы  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  или  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Учитывая, что легирование кристалла двухвалентными катионами кальция должно приводить к появлению катионных вакансий для компенсации избыточного заряда, можно предполагать, что в кристалле образуются сложные комплексные центры, включающие ионы кальция и катионные вакансии. Мы склонны объяснять названные линии поглощения как копии колебания  $\nu_3$  в комплексных центрах разного типа. Интересно отметить, что наблюдаемые линии весьма узкие по сравнению с полосой поглощения колебания  $\nu_3$  элементарного центра  $\text{NO}_2^-$ . По-видимому, в комплексных центрах вращение  $\text{NO}_2^-$  сильно заторможено.

В области полосы поглощения  $\nu_3$  иона  $\text{NO}_3^-$  новых максимумов не наблюдалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Narayanamurti V., Seward W. D., Pohl R. O., Phys. Rev., **148**, 481 (1966).
2. Renk K. F., Phys. Letters, **14**, 281 (1965).
3. Metselaar R., van der Elskan J., Phys. Rev., **165**, 359 (1968).
4. Пидзырайло Н. С., Халимонова И. Н., Укр. физич. ж., **12**, 1063 (1967).
5. Стеханов А. И., Максимова Т. И., ФТТ, **9**, 2590 (1967).
6. Сильд О., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **17**, № 2, 203 (1968).