

of the walls at a temperature of 0°K. If the medium is grey, not dissipating and homogeneous, the equation (1) can be presented in dimensionless coordinates as (4). The temperature field of medium is given as black-body radiation density in the function of the co-ordinate  $z$  (5). The solution of the problem is given by formula (7) or (9), where the coefficients are determined by formula (10). As an example, the radiation on the middle of the plane wall of a duct with a semicircular cross-section is examined. Then the coefficients  $\nu$  are to be calculated by the formula (11), and some values are plotted on Fig. 2. It is shown that the radiation of the medium can be calculated, using the blackness-degree of the isothermal radiation, which is multiplied by the correcting coefficient. The radiation of the non-isothermal medium may be greater or smaller in comparison with the radiation of the isothermal medium. The dependence of the temperature on the blackness-degree increases if the optical density medium increases.

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE  
FÜSIKA \* МАТЕМАТИКА. 1970, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1970, № 1

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1970.1.12>

---



---

## LÜHIUURIMUSI \* КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

---



---

T. MAURING

### ИНФРАКРАСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МЕТАБОРАТНОГО ИОНА В КРИСТАЛЛЕ $\text{KBr}$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

T. MAURING. METABORAATIOONI INFRAPUNANE NEELDUMINE  $\text{KBr}$  KRISTALLIS  
MADALATEL TEMPERATUURIDEL

T. MAURING. INFRARED ABSORPTION OF THE METABORATE ION IN  $\text{KBr}$  LATTICE  
AT LOW TEMPERATURES

В работах [1-4] исследовались спектры инфракрасного поглощения метаборатных ионов  $\text{BO}_2^-$  в щелочногалогидных кристаллах при комнатной и более высоких температурах. Показано, что полосы поглощения, расположенные в области 600 и 2000  $\text{cm}^{-1}$ , обусловлены соответственно внутримолекулярными колебаниями  $\nu_2$  и  $\nu_3$  метаборатного иона. Из-за разных изотопических составов молекул  $\text{BO}_2^-$  наблюдалась изотопическая структура полос поглощения.

Кроме основных частот  $\nu_2$  и  $\nu_3$ , в инфракрасном спектре поглощения проявляются также особого вида комбинационные частоты, обусловленные возбуждением низкочастотного колебания  $\nu_2$  с одновременным возбуждением высокочастотного колебания  $\nu_3$  [5]. Результирующий переход дает разностную частоту типа  $\nu_3' = (0, 1, 1) - (0, 1, 0)$ , не совпадающую точно с частотой  $\nu_3$  в силу взаимодействия колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_3$ . При двухквантовом возбуждении колебания  $\nu_2$  получается частота  $\nu_3'' = (0, 2, 1) - (0, 2, 0)$ , наблюдавшаяся при комнатной температуре в работе [3] и при более высоких температурах в [4].

Целью настоящей работы было дальнейшее исследование локальных колебаний метаборатного иона в щелочногалоидной кристаллической матрице при более низких температурах, т. е. при температурах жидкого азота и жидкого гелия.

Исследуемые образцы были выращены из расплава по методу Киропулоса в открытой атмосфере. Примесь вводилась в кристалл путем добавления к расплавленной соли основания борного ангидрида ( $B_2O_3$ ) в концентрации 0,5—5 мол.%. При температуре выращивания кристалла происходит частичное разложение борного ангидрида, в результате чего образуются также центры  $VO_2^-$ . Все спектры поглощения были записаны на двухлучевом спектрометре UR-20 с щелевыми программами 1 или 2 (скорости регистрации соответственно 0,4 и 2,5  $см^{-1} \cdot мин^{-1}$ ), обеспечивающими разрешение в области 2000  $см^{-1}$  около 0,6  $см^{-1}$ . Образцы крепились в металлическом криостате к держателю, находящемуся в тепловом контакте с жидким азотом или жидким гелием.

При понижении температуры в спектре поглощения наблюдался ряд изменений: 1) происходил быстрый спад коэффициента поглощения разностных частот  $\nu_3'$  и  $\nu_3''$ , что еще раз подтверждает интерпретацию названных линий как горячих переходов, интенсивность которых пропорциональна фактору Больцмана; 2) для всех максимумов наблюдался линейный сдвиг в сторону коротких длин волн с одновременным сужением линий поглощения. Величина сдвига, определенная по отношению к положениям максимумов поглощения при комнатной температуре, составляет с точностью эксперимента  $6 \cdot 10^{-3} см^{-1} \cdot град^{-1}$  для обоих колебаний метаборатного иона; 3) оказалось, что полосы поглощения, соответствующие колебанию  $\nu_3$  изотопических молекул  $^{11}BO_2^-$  и  $^{10}BO_2^-$ , не являются элементарными. Кроме основной линии, наблюдается еще сателлитная линия поглощения, расстояние которой от основной линии составляет примерно 1,9  $см^{-1}$  в сторону низких частот.

Подобные сателлитные полосы поглощения наблюдались в ряде экспериментальных работ, в которых изучалось внутримолекулярное колебание примесных молекул в кристаллах (см., например, [6, 7]). Они могут быть обусловлены движением молекулы как целого по отношению к окружающей решетке (частным случаем которого является вращение молекулы в кристалле [8]) или расщеплением вырожденных колебаний в кристаллическом поле, а также образованием комплексов из двух или большего числа примесных молекулярных центров.

В нашем случае колебание является невырожденным (имеет симметрию  $\Sigma_u^+$ ), следовательно наблюдавшаяся дублетная структура не может интерпретироваться как расщепление колебания в кристалле. Интерпретация, основанная на движении молекулы по отношению к решетке, также не может дать объяснение этой структуре, так как в данном случае остается непонятным, почему сателлит расположен именно в низкочастотной стороне от основной линии поглощения.

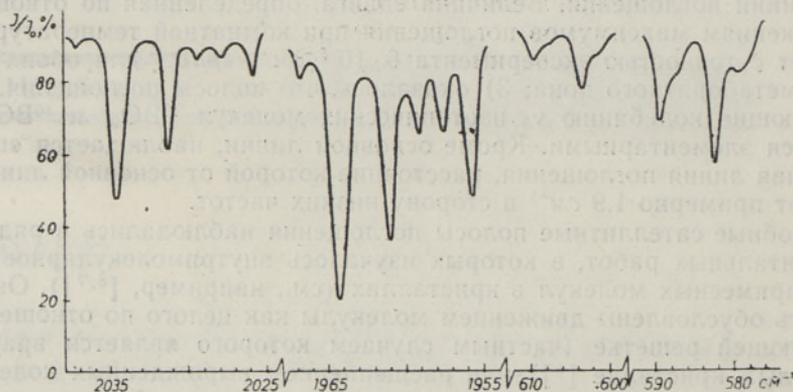
Для исследования возможности образования комплексных центров нами были выращены кристаллы с различными концентрациями центров  $VO_2^-$ . Оказалось, что соотношение интенсивностей основной и сателлитной линий поглощения не зависит от концентрации примеси.

Таким образом, отмеченные причины не могут объяснить появление дублетной структуры поглощения. Мы склонны интерпретировать названные линии поглощения как колебания  $\nu_3$  иона  $VO_2^-$  в слегка измененных кристаллических полях, т. е. при двух разных ориентациях молекулы в кристаллической решетке. Эти ориентации должны совпадать с направлением кристаллических осей  $C_3$  и  $C_4$ , так как в противном случае наблюдалось бы снятие вырождения с колебания  $\nu_2$  [3]. У колеба-

ния  $\nu_2$  молекулы  $\text{VO}_2^-$  ярко выраженной дублетной структуры не наблюдалось из-за малой разрешающей способности прибора в этой области, но форма линий была асимметричной, со «ступенькой» в сторону более длинных волн.

Нами было также изучено возмущающее действие посторонних примесей на внутримолекулярные частоты  $\text{VO}_2^-$  в кристалле КВг. В спектрах таких кристаллов появились новые линии поглощения, обусловленные разными локальными возмущениями окружения примесной молекулы. На рисунке изображен спектр кристалла КВг- $\text{VO}_2^-$  с катионными примесями  $\text{Li}^+$  при температуре  $10^\circ\text{K}$ . Соответствующие частоты приведены в таблице.

Как известно, посторонние примеси искажают кристаллическую решетку тем больше, чем сильнее отличаются параметры примеси и замещаемого иона регулярной решетки. Из принципа компенсации объема ясно, что при наличии в решетке дефектов двух типов, они располагаются таким образом, что вносимые ими искажения являются минимальными. Поэтому естественно предполагать, что вблизи молекулярной примеси с большим ионным радиусом посторонние примеси с малым ионным радиусом расположены таким образом, что сумма их ионных радиусов близка к сумме ионных радиусов аниона и катиона основной решетки.



Спектр инфракрасного поглощения кристалла КВг с примесью  $\text{B}_2\text{O}_3$  (1,0 мол.% в расплаве) и  $\text{LiBr}$  (0,5 мол.% в расплаве) при температуре  $10^\circ\text{K}$ .

Толщина образца 7,25 мм.

Максимумы поглощения, $\text{cm}^{-1}$				Частоты
КВг- $^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$	КВг- $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$	КВг- $^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ - $\text{Li}^+$	КВг- $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^-$ - $\text{Li}^+$	
2031,3	1961,0	2037,3	1966,9	} $\nu_3$
2029,4	1959,1	2034,7	1964,3	
		2027,9	1957,6	
		2025,9	1955,9	
		601	582,7	
609	588,7	603	579,5	} $\nu_2$

Первые опыты с посторонними примесями (Cs, Rb и J), обладающими большими ионными радиусами, подтверждают эту точку зрения, так как вызванное ими возмущение было более слабым по сравнению с обусловленным примесью Li.

Автор глубоко благодарен К. Ребане за полезные советы при обсуждении работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Morgan H. W., Staats P. A., J. Appl. Phys., **33**, 364 (1962).
2. Hisatsune I. C., Suarez N. H., Inorg. Chem., **3**, 168 (1964).
3. Мауринг Т., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., **17**, 232 (1968).
4. Vaško A., Srb I., Czech. J. Phys., В **17**, 1110 (1967).
5. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., 1949.
6. Van der Elskan J., Kroon S. G., J. Chem. Phys., **41**, 3451 (1964).
7. Decius J. C., Jakobson J. L., Sherman W. F., Wilkinson G. R., J. Chem. Phys., **43**, 2180 (1965).
8. Seward W. D., Narayanamurti V., Phys. Rev., **148**, 463 (1966).

Институт физики и астрономии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
16/V 1969

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÕIDE  
FOOSIKA \* МАТЕМААТИКА. 1970, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19  
ФИЗИКА \* МАТЕМАТИКА. 1970, № 1

Л. АЙНОЛА

### МОДИФИКАЦИЯ ПРИНЦИПА ГАМИЛЬТОНА— ОСТРОГРАДСКОГО ДЛЯ ЗАДАЧ С НАЧАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ

L. AINOLA. HAMILTONI-OSTROGRADSKI PRINTSIIBI MODIFIKATSIOON  
ALGVAARTUSÜLESANNETE JAOKS

L. AINOLA. THE MODIFICATION OF HAMILTON-OSTROGRADSKY'S PRINCIPLE  
FOR INITIAL VALUE PROBLEMS

В классической постановке принцип Гамильтона—Остроградского применим для задач движения механических систем, положение которых известно в конце рассматриваемого интервала времени [1-4]. В последнее время опубликован ряд работ, в которых приводятся вариационные формулировки и для задач с начальными условиями [5-8]. В случае линейных задач [5-7] соответствующие функционалы составляются при помощи свертки, а для нелинейных случаев [8] в формулировку вариационной задачи дополнительно вводятся переменные некоторой присоединенной задачи. Таким образом представленные принципы действительно являются вариационными принципами, позволяющими задачи механики приводить к вариационным задачам.

Недавно в работе [9] сделана попытка сформулировать задачи механики с начальными условиями при помощи интегрального принципа, т. е. при помощи выражения, содержащего вариации, но не допускающего приведение к вариационной задаче. В настоящей заметке рассматривается этот же вопрос. Дается более корректная формулировка интегрального принципа механики для задач с начальными условиями и выясняется его взаимоотношение с методом Галеркина.

Рассмотрим голономную систему, уравнения движения которой имеют вид

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (i = 1, \dots, n). \quad (1)$$