

02

Колебательные спектры ионно-молекулярных кристаллов карбонатов в предпереходной области вблизи структурных фазовых переходов

© А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского НЦ РАН,
367003 Махачкала, Россия

e-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.03.2019 г.

В окончательной редакции 10.03.2019 г.

Принята к публикации 23.04.2019 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в карбонатах лития (Li_2CO_3), натрия (Na_2CO_3) и калия (K_2CO_3). Установлено, что в кристаллических карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Обнаружено существование предпереходной области в исследованных карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

Ключевые слова: ионные кристаллы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предпереход, карбонаты.

DOI: 10.21883/OS.2019.09.48196.104-19

Введение

Исследование конденсированных систем методами колебательной спектроскопии дает богатую информацию об их молекулярно-релаксационных и структурно-динамических свойствах [1,2], так как ширины полос в колебательном спектре обратно пропорциональны временам молекулярной релаксации [3–5]. Большое внимание в таких исследованиях уделяется структурным фазовым переходам в кристаллах, в том числе и в карбонатах [6–9]. Многие из структурных превращений являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода „кристалл–расплав“ имеют место явления предплавления [10,11]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [12–15]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [16–19].

Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке.

В работах [20–23] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах KPb_2Br_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, KPb_2Cl_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. При повышении температуры разность показателей преломления сначала изменялась линейно и незначительно, а за 30–130 К до температуры фазового перехода наблюдается аномальное поведение двупреломления. Эта особая температурная точка на температурных зависимостях. В этих кристаллах в широком интервале температур выше фазового перехода наблюдались сильные предпереходные явления, растянутые по температуре на 30–70 К.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работах [24–27]. В последние годы представления о предпереходных явлениях рассмотрены в [28–33].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [34,35]. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы. Этими параметрами являются положение максимума (частота ν) и ширина w спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах (ν , w) этой системы.

Поэтому исследование предпереходных явлений при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при структурном фазовом превращении. Тем более что при исследовании фазовых переходов типа „порядок–беспорядок“ в нитратах щелочных металлов обнаружены предпереходные явления, изучение которых важно для понимания динамики процессов разупорядочения и ориентационного плавления в области растянутых фазовых переходов [36–38]. С точки зрения структуры рассматриваемых фаз некоторые превращения в твердом состоянии оказываются чрезвычайно важными для исследования и интерпретации процессов плавления.

В наших предыдущих работах мы исследовали область предплавления в кристаллах с многоатомными ионами методом колебательной спектроскопии [39]. При этом было установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше сим-

метрия молекулярного иона. В соответствие с этим в настоящей работе в качестве объектов исследования нами были выбраны карбонаты лития (Li_2CO_3), натрия (Na_2CO_3) и калия (K_2CO_3). Указанные соли содержат симметричный молекулярный карбонат-ион CO_3^{2-} , имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи структурного превращения позволит обнаружить предпереходную область.

Исследование фазового перехода в карбонатах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах. В литературе мало данных, посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в карбонатах щелочных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР карбонатов лития, натрия и калия в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью обнаружить предпереходную область.

Объекты исследования

Карбонат лития Li_2CO_3 представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решеткой пространственной группы $C2/c$, температура плавления равна $T_m = 993\text{--}1005\text{ К}$ [40–42]. По некоторым данным [41] при $T_s = 683\text{ К}$ в Li_2CO_3 происходит структурный фазовый переход.

Карбонат натрия Na_2CO_3 представляет собой бесцветный кристалл. При температурах ниже 623 К [40,42] существует α -модификация с моноклинной решеткой пространственной группы $C2$ или Cm . В интервале температур $632\text{--}752\text{ К}$ существует β -модификация с моноклинной кристаллической решеткой, а выше 758 К — гексагональная γ -модификация пространственной группы $P6_3mc$ [40,42,43]. Температура плавления равна $T_m = 1123\text{--}1131\text{ К}$ [40–43].

Карбонат калия K_2CO_3 — это бесцветный кристалл моноклинной сингонии пространственной группы $P2_1/c$. Переход в гексагональную модификацию происходит при температуре $T_s = 693\text{--}695\text{ К}$ [40,42]. Температура плавления $T_m = 1164\text{--}1178\text{ К}$ [40–43].

Эксперимент

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах КР твердой системы. Непосредственно из фононного

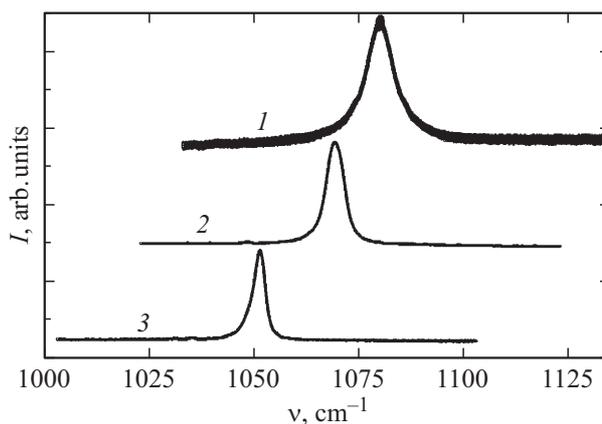


Рис. 1. Спектры КР карбонатов лития Li_2CO_3 (1), натрия Na_2CO_3 (2) и калия K_2CO_3 (3) в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} при температуре $T = 473\text{ К}$ и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 (1), $100\text{ }\mu\text{м}$ (2, 3).

спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

В то же время изменения структуры и динамики твердой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488\text{ нм}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до 1170 см^{-1} в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона ($\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$) в температурном интервале $293\text{--}913\text{ К}$. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до $150\text{ }\mu\text{м}$. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5\text{ см}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1\text{ см}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0.5\text{ К}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [44–48].

На рис. 1 показаны спектры КР твердых систем Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 в области колебания $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние), и потому его

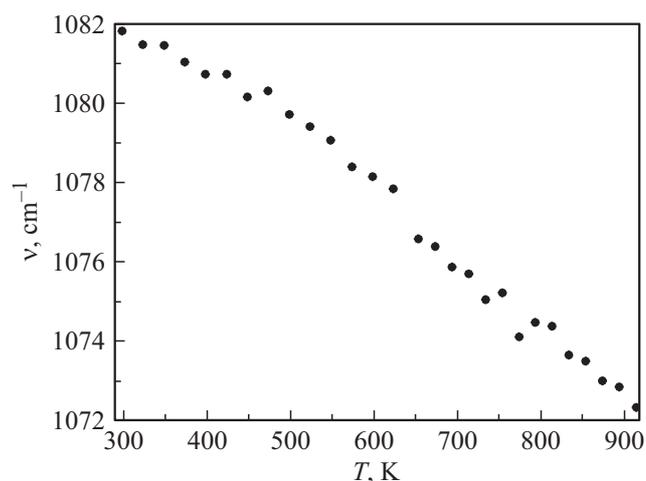


Рис. 2. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате лития Li_2CO_3 .

формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 2–7 представлены температурные зависимости частот ν (рис. 2, 4, 6), ширин w и интенсивностей I (рис. 3, 5, 7) контура $\nu_1(A)$ колебания CO_3^{2-} в кристаллах Li_2CO_3 (рис. 2, 3), Na_2CO_3 (рис. 4, 5) и K_2CO_3 (рис. 6, 7).

Повышение температуры кристаллов от комнатной до температуры фазового перехода приводит к изменению параметров практически всех наблюдаемых в спектре полос. Общим свойством для всех спектров является смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу. Вместе с тем для каждого кристалла наблюдаются свои особенности изменения спектров при температурных изменениях и фазовых превращениях. Поэтому ниже приведем обсуждение применительно к каждой соли в отдельности.

Обсуждение

На рис. 2 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате лития Li_2CO_3 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T = 550$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит медленнее. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 650$ К) частота резко уменьшается. Таким образом, в интервале температур от 550 до 650 К имеет место предпереходная область в карбонате лития Li_2CO_3 .

На рис. 3 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (I) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате лития Li_2CO_3 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 550 К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Интенсивность при 550 К резко уменьшается, а при 650 К это уменьшение замедляется. Ширина при 550 К испытывает перегиб, а при 650 К резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода. Таким образом, в интервале температур от 550 до 650 К имеет место предпереходная область в карбонате лития Li_2CO_3 .

На рис. 4 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате натрия Na_2CO_3 . С ростом температу-

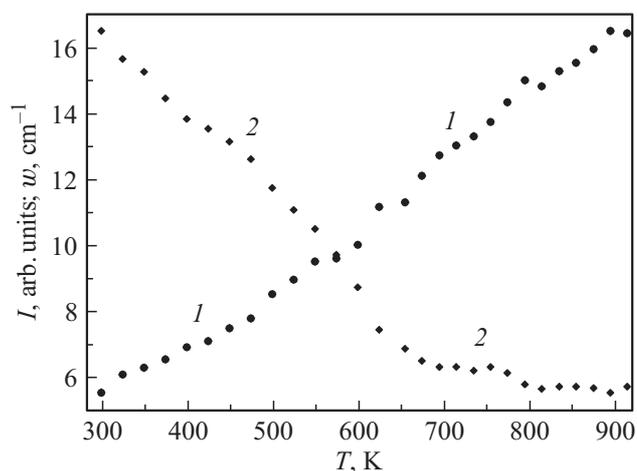


Рис. 3. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате лития Li_2CO_3 .

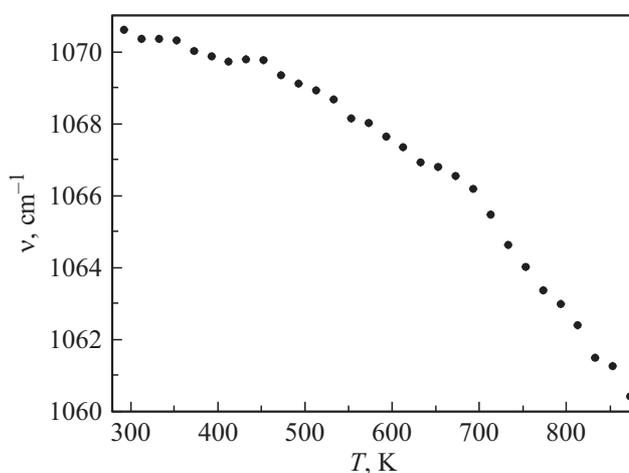


Рис. 4. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате натрия Na_2CO_3 .

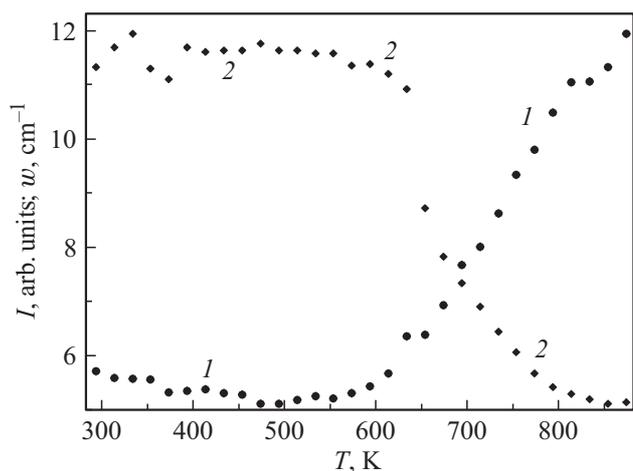


Рис. 5. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате натрия Na_2CO_3 .

ры частота колебания уменьшается. Примерно при 520–530 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 620$ –630 К) имеет место определенная особенность температурной зависимости $\nu(T)$. Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в карбонате натрия Na_2CO_3 .

На рис. 5 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате натрия Na_2CO_3 . С ростом температуры ширина и интенсивность практически не меняются. При температурах, больших чем 520–530 К, ширина $w(T)$ начинает возрастать, а интенсивность $I(T)$ начинает уменьшаться. Ширина резко возрастает, а интенсивность резко уменьшается в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 620$ –630 К). Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в карбонате натрия Na_2CO_3 .

На рис. 6 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 600 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота практически не меняется. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 690$ –695 К) имеет место скачок частоты вниз. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в K_2CO_3 .

На рис. 7 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 600 К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается при 570 К, и в интервале температур 570–640 К интенсивность остается почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 690$ –695 К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при $T \approx 600$ К усиливается, и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 690$ –695 К) имеет место скачок ширины. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в карбонате калия K_2CO_3 .

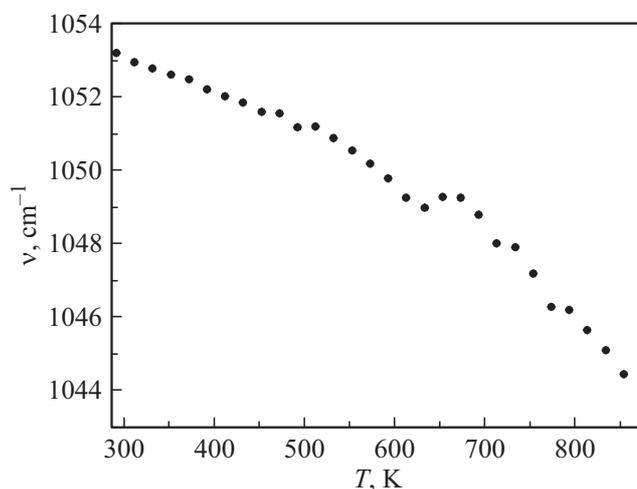


Рис. 6. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 .

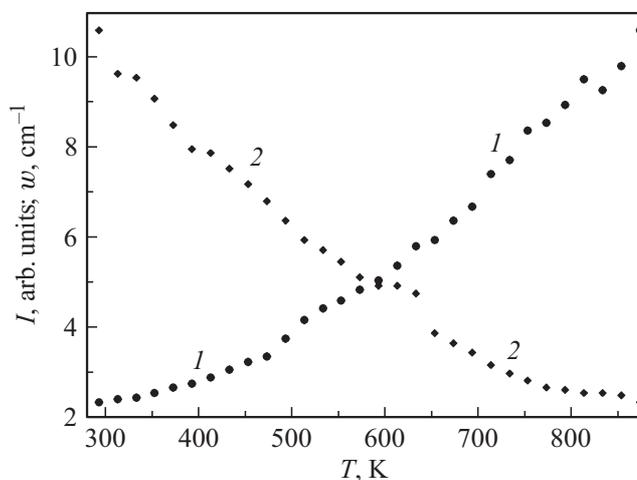


Рис. 7. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 .

Заключение

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы процессы молекулярной релаксации в карбонатах лития (Li_2CO_3), натрия (Na_2CO_3) и калия (K_2CO_3). Обнаружено, что в кристаллических карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Установлено, что изменения структурно-динамических свойств и характера локального окружения анионов CO_3^{2-} в предпереходной области карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 зависят от вида катиона.

Список литературы

- [1] Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 6. С. 972.
- [2] Горелик В.С., Аникьев А.А., Коришунов В.М., Войнов Ю.П. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 2. С. 242.
- [3] Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736.
- [4] Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 4. С. 575.
- [5] Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 341.
- [6] Смирнов М.Б., Hinka J. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2219.
- [7] Зиненко В.И., Замкова Н.Г. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 12. С. 2193.
- [8] Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 1. С. 65.
- [9] Мурадов А.Д., Мукашев К.М., Кырыкбаева А.А. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 6. С. 748–752.
- [10] Ubbelodhe A. Melting and Crystal Structure. London: Oxford Univ. Press, 1965; Уббелодде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 279.
- [11] Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 14. С. 80.
- [12] Демихов Е.И., Долганов В.К., Филев В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 7. С. 305.
- [13] Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 8. С. 352.
- [14] Демихов Е.И., Долганов В.К. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. № 8. С. 368.
- [15] Кизель В.А., Панин С.И. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 2. С. 74.
- [16] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 367 с.
- [17] Клопотов А.А., Чекалкин Т.Л., Гюнтер В.Э. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 6. С. 130.
- [18] Кузнецова Е.И. Автореф. канд. дис. Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2003.
- [19] Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г., Пархоменко В.Д. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 8. С. 1348.
- [20] Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Пашков В.М., Певнев И.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 2. С. 319.
- [21] Мельникова С.В., Фокина В.Д., Лапташ Н.М. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 1. С. 110.
- [22] Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Пашков В.М., Певнев И.В. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 11. С. 2032.
- [23] Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Александров К.С. // ФТТ. 2010. Т. 52. № 10. С. 2023.
- [24] Слядников Е.Е. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 1065.
- [25] Слядников Е.Е. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 5. С. 30.
- [26] Слядников Е.Е. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 3. С. 469.
- [27] Слядников Е.Е. Автореф. канд. дис. Томск: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 2005.
- [28] Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В., Бордей Н.С. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 7. С. 156.
- [29] Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 12. С. 2311.
- [30] Максимов В.И., Суркова Т.П., Пархоменко В.Д., Юшкова Е.Н. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 4. С. 633.
- [31] Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 4. С. 624.
- [32] Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 1191.
- [33] Максимов В.И., Максимова Е.Н., Суркова Т.П., Вохмянин А.П. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 42.
- [34] Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Афанасьев М.Л., Шебанин А.П. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 12. С. 2209.
- [35] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Камминза Г.З., Леванюка А.П. М.: Наука, 1990. 414 с.
- [36] Карпов С.В., Шултин А.А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 10. С. 2868.
- [37] Аболинъш Я.Я., Карпов С.В., Шултин А.А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 12. С. 3660.
- [38] Карпов С.В., Краевский Т., Тимофеев К.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 8. С. 2257.
- [39] Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. // Spectrochimica Acta A. 2002. V. 58. N 12. P. 2683.
- [40] Химическая энциклопедия. М.: Изд-во „Советская энциклопедия“, 1990. Т. 2. С. 288, 607; 1992. Т. 3. С. 182.
- [41] Bale C.W., Pelton A.D. // CALPHAD. 1982. V. 6. N 4. P. 255.
- [42] Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. N 9. P. 2941.
- [43] Lindberg D., Backman R., Chartrand P. // J. Chem. Thermodynamics. 2007. V. 39. N 6. P. 942.
- [44] Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Mol. Phys. 2002. V. 100. N 21. P. 3385.
- [45] Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. N 3–4. P. 262.
- [46] Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. N 3–4. P. 270.
- [47] Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. // J. Mol. Liquids. 2003. V. 107. N 1–3. P. 59.
- [48] Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 378. N 1–2. P. 155.