

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК: 536.42;538.958;544.015.4

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ ПЕРХЛОРАТОВ

© 2020 г. А. Р. Алиев^{а,*}, И. Р. Ахмедов^а, М. Г. Какагасанов^а, З. А. Алиев^а

^аРоссийская академия наук, Дагестанский научный центр,
Институт физики им. Х.И. Амирханова, 367003, Махачкала, Россия

*e-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

После доработки 23.10.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в перхлоратах натрия NaClO_4 и калия KClO_4 . Установлено, что в кристаллических перхлоратах NaClO_4 и KClO_4 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Обнаружено существование предпереходной области в исследованных перхлоратах NaClO_4 и KClO_4 .

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

DOI: 10.31857/S0044453720070055

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах, в том числе и в перхлоратах, в последние годы уделяется большое внимание [1–18]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода “кристалл–расплав” имеют место явления предплавления [19, 20]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [21–24]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [25–28].

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 [29–32] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах $\text{KРb}_2\text{Вr}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, $\text{KРb}_2\text{Cl}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. 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 вы-

ше фазового перехода наблюдались сильные предпереходные явления, растянутые по температуре на 30–70 К.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работах [33–36]. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [37–42].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [43–45]. 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 ко-

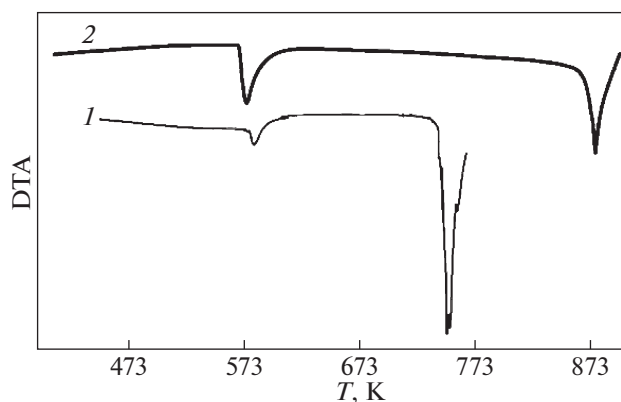


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа (DTA) для перхлоратов натрия NaClO_4 (1) и калия KClO_4 (2).

торых важно для понимания динамики процессов разупорядочения и ориентационного плавления в области растянутых фазовых переходов [46, 47]. 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 [48, 49]. При этом было установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше симметрия молекулярного иона. В соответствии с этим, в настоящей работе в качестве объекта исследования нами были выбраны перхлораты натрия (NaClO_4) и калия (KClO_4). Указанные соли содержат симметричный молекулярный перхлорат-ион ClO_4^- , 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 перхлоратах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах [50]. В литературе мало данных посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений [51–56]. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в перхлоратах щелочных металлов методом КР является актуальной задачей.

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Перхлорат натрия NaClO_4 по известным данным имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную орторомбическую ($D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$) и высокотемпературную ГЦК ($Oh^5 - \text{Fm}3m$), температура перехода равна $T_{\text{str}}(\text{NaClO}_4) = 579\text{--}581$ К, температура плавления $T_m = 742$ К [57–59]. По нашим данным $T_{\text{str}}(\text{NaClO}_4) = 581$ К, $T_m(\text{NaClO}_4) = 745$ К (рис. 1).

Низкотемпературная фаза перхлората калия KClO_4 имеет орторомбическую структуру типа барита, пространственная группа Pnma . При $T_{\text{str}}(\text{KClO}_4) = 573$ К происходит переход в кубическую структуру с пространственной группой T^4 , температура плавления $T_m(\text{KClO}_4) = 853$ К [57–59]. По нашим данным $T_{\text{str}}(\text{KClO}_4) = 571$ К, $T_m(\text{KClO}_4) = 863$ К (рис. 1).

Методика эксперимента

Дифференциальный термический анализ ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (“NETZSCH”) при скорости нагрева 20 К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1) в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы “NETZSCH”.

Для получения информации о динамических межйонных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах КР твердой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию при комнатной и более высокой температуре не представляется возможным.

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 информа-

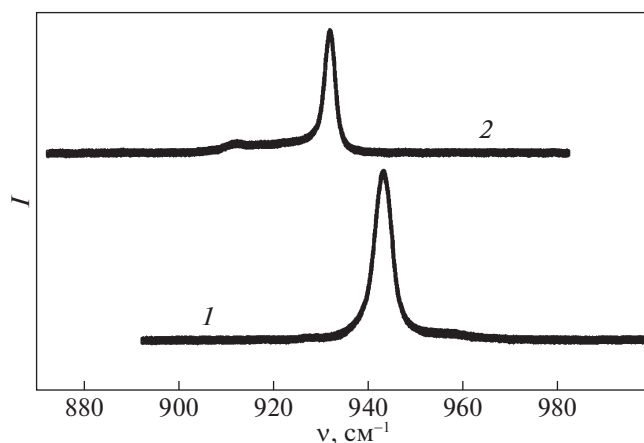


Рис. 2. Спектры КР перхлоратов натрия NaClO_4 при $T = 308 \text{ K}$ (1) и калия KClO_4 при $T = 313 \text{ K}$ (2) в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ перхлорат-иона ClO_4^- при ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 мкм.

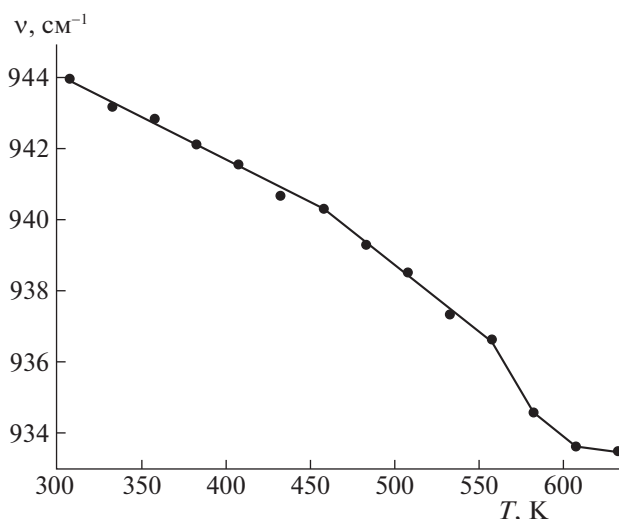


Рис. 3. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате натрия NaClO_4 .

ции о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонного лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488 \text{ nm}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 850 до 1050 cm^{-1} в области полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ перхлорат-иона $\nu_1(\text{ClO}_4^-) \approx 920\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$ в температурном интервале 298–623 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 150 мкм до 200 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0.5 \text{ K}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [60–67].

На рис. 2 показаны спектры КР твердых систем NaClO_4 и KClO_4 в области колебания $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- . Поляризационные измерения показали, что контур рассматриваемого колебания имеет степень депolarизации менее 1%, а значит, контур резко поляризован (изотропное рассеяние) и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 3–6 представлены температурные зависимости частот ν (рис. 3, 5), ширин на полувысоте w и интенсивностей в максимуме I (рис. 4, 6) контура $\nu_1(A)$ колебания ClO_4^- в кристаллах NaClO_4 (рис. 3, 4) и KClO_4 (рис. 5, 6).

На рис. 3–6 нагрев между точками на 25 К происходит за 10 минут, после чего еще 10 минут устанавливается температура. При этом можно утверждать, что в системе устанавливается термодинамическое равновесие. После этого примерно 10 мин идет регистрация спектра. Затем снова нагрев и так далее. Все измерения от комнатной температуры до примерно 650 К проводились в

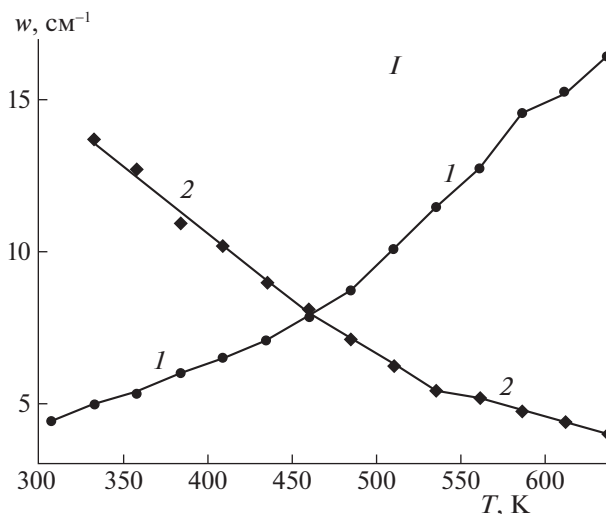


Рис. 4. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате натрия NaClO_4 .

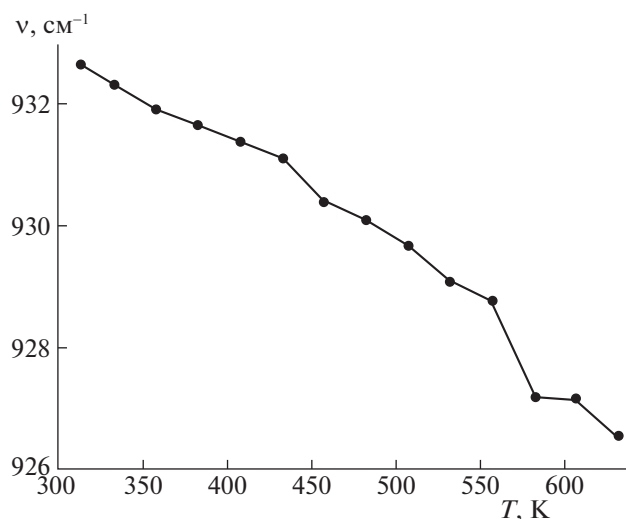


Рис. 5. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате калия KClO_4 .

течение рабочего дня. Одна и та же температурная зависимость измерялась три раза. Каждая точка на рис. 3–6 является результатом усреднения по трем измерениям.

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 и уширение спектральных линий 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 РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате натрия NaClO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 460 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. В интервале от комнатной температуры до 460 К коэффициент температурного снижения частоты равен -0.0247 . Соответствующее относительное отклонение равно 9.97×10^{-5} . При дальнейшем увеличении температуры от 460 до 560 К умень-

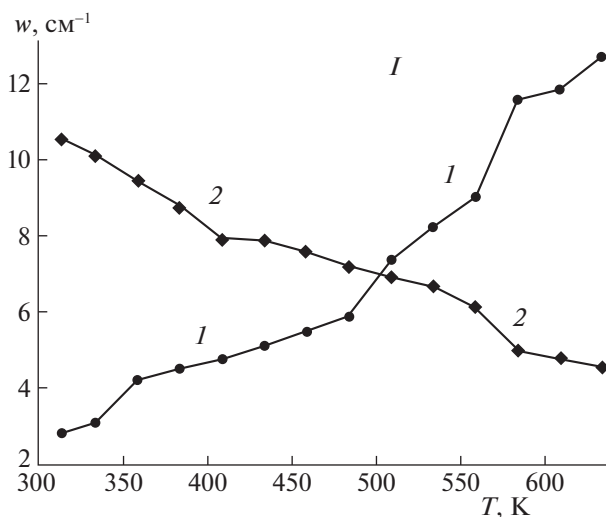


Рис. 6. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате калия KClO_4 .

шение частоты происходит более быстро с коэффициентом температурного снижения частоты -0.0372 . Соответствующее относительное отклонение равно 8.78×10^{-5} . Если считать, что уменьшение частоты с ростом температуры от комнатной до 560 К происходит с постоянным температурным коэффициентом, то этот коэффициент равен -0.0291 . Соответствующее относительное отклонение равно 2.35×10^{-4} . Таким образом, мы имеем определенные основания считать наличие излома температурной зависимости при температуре 460 К. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_{\text{str}} \approx 580$ К) частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры.

На рис. 4 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате натрия NaClO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем 500 К, ширина $w(T)$ возрастает, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно. Ширина резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_{\text{str}} \approx 580$ К).

В интервале температур от 460 до 500 К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 3) и ширины (рис. 4) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при температуре 460 К на температурной зависимости частоты и при температуре 500 К на температур-

ной зависимости ширины и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода T_{str} . Таким образом, в интервале температур от 460–500 К до $T_{str} \approx 580$ К имеет место предпереходная область в перхлорате натрия NaClO_4 .

На рис. 5 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате калия KClO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 450 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$ — наблюдается небольшой скачок частоты вниз. В интервале от комнатной температуры до 450 К коэффициент температурного снижения частоты равен -0.0126 . Соответствующее относительное отклонение равно 5.099×10^{-5} . При дальнейшем увеличении температуры от 450 до 560 К частота продолжает уменьшаться более быстро с коэффициентом температурного снижения частоты -0.0172 . Соответствующее относительное отклонение равно 6.27×10^{-5} . Если считать, что уменьшение частоты с ростом температуры от комнатной до 560 К происходит с постоянным температурным коэффициентом, то этот коэффициент равен -0.0158 . Соответствующее относительное отклонение равно 1.097×10^{-4} . Таким образом, мы имеем определенные основания считать наличие излома температурной зависимости при температуре 450 К. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_{str} \approx 571\text{--}573$ К) частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры.

На рис. 6 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате калия KClO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. В интервале температур 400–500 К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Излом на температурной зависимости интенсивности $I(T)$ наблюдается при температуре 400 К, а на температурной зависимости ширины $w(T)$ — при 500 К. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_{str} \approx 571\text{--}573$ К) интенсивность уменьшается, а ширина резко возрастает. При дальнейшем увеличении температуры ширина продолжает возрастать, а интенсивность — уменьшаться.

В интервале температур от 450–500 К до $T_{str} \approx 571\text{--}573$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 5) и ширины (рис. 6) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при 450 К для частоты и при 500 К для

ширины и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 450–500 К до $T_{str} \approx 571\text{--}573$ К имеет место предпереходная область в перхлорате калия KClO_4 .

Таким образом, методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в перхлоратах натрия NaClO_4 и калия KClO_4 . Обнаружено, что в кристаллических перхлоратах NaClO_4 и KClO_4 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованных перхлоратах NaClO_4 и KClO_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.Б., Hinka J. // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2219.
2. Зиненко В.И., Замкова Н.Г. // Там же. 2001. Т. 43. № 12. С. 2193.
3. Jianjun Liu, Chun-gang Duan, Mei W.N. et al. // J. Solid State Chemistry. 2002. V. 163. № 1. P. 294. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9411>
4. Прохоров А.А., Нейло Г.Н., Прохоров А.Д. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 2. С. 321.
5. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. // Там же. 2009. Т. 51. № 1. С. 65.
6. Pravica M., Wang Y., Sneed D. et al. // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 660. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.060>
7. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 6. С. 1129.
8. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. // Там же. 2017. Т. 59. № 2. С. 248. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.02.44043.264>
9. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 2. С. 270. <https://doi.org/10.7868/S0044453717020133>
10. Зверева Н.Л., Казакова Е.Ф., Дмитриева Н.Е. // Там же. 2017. Т. 91. № 2. С. 280. <https://doi.org/10.7868/S0044453717020376>
11. Касенов Б.К., Туртубаева М.О., Амерханова Ш.К. и др. // Там же. 2017. Т. 91. № 2. С. 284. <https://doi.org/10.7868/S0044453717020157>
12. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.04.44276.316>
13. Борисков П.П., Беляев М.А., Величко А.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 6. С. 998. <https://doi.org/10.7868/S0044453717060061>
14. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 341. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.02.45390.140>

15. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 403. <https://doi.org/10.7868/S0044453718030020>
16. Супоницкий Ю.Л., Золотова Е.С., Дюнин А.Г. и др. // Там же. 2018. Т. 92. № 3. С. 351. <https://doi.org/10.7868/S0044453718030299>
17. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В. и др. // Там же. 2018. Т. 92. № 6. С. 947. <https://doi.org/10.7868/S0044453718060109>
18. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 10. С. 2014. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.10.46533.072>
19. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 279.
20. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 14. С. 80.
21. Демихов Е.И., Долганов В.К., Филев В.М. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 7. С. 305.
22. Анисимов М.А., Городецкий Е.Е., Поднек В.Э. // Там же. 1983. Т. 37. № 8. С. 352.
23. Демихов Е.И., Долганов В.К. // Там же. 1983. Т. 38. № 8. С. 368.
24. Кизель В.А., Панин С.И. // Там же. 1986. Т. 44. № 2. С. 74.
25. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 367 с.
26. Клопотов А.А., Чекалкин Т.Л., Гюнтер В.Э. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 6. С. 130.
27. Кузнецова Е.И. Модулированные структуры, предпереходные явления и свойства металлических сплавов (Ni–Al) и оксидов Y(Eu)–Ba–Cu–O: Диссертация ... кандидата физ.-мат. наук. Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2003. 115 с.
28. Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 8. С. 1348.
29. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Пашков В.М. и др. // Там же. 2005. Т. 47. № 2. С. 319.
30. Мельникова С.В., Фокина В.Д., Лапташ Н.М. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 1. С. 110.
31. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Пашков В.М. и др. // Там же. 2006. Т. 48. № 11. С. 2032.
32. Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Александров К.С. // Там же. 2010. Т. 52. № 10. С. 2023.
33. Слядников Е.Е. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 6. С. 1065.
34. Слядников Е.Е. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 5. С. 30.
35. Слядников Е.Е. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 3. С. 469.
36. Слядников Е.Е. Предпереходные состояния и коллективные возбуждения в структурнонеустойчивых кристаллах: Диссертация ... доктора физ.-мат. наук. Томск: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 2005. 259 с.
37. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. и др. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 7. С. 156.
38. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т.П. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 12. С. 2311.
39. Максимов В.И., Суркова Т.П., Пархоменко В.Д. и др. // Там же. 2016. Т. 58. № 4. С. 633.
40. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 4. С. 624. <https://doi.org/10.21883/ЖТФ.2017.04.44327.1977>
41. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1191. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.06.45999.29M>
42. Максимов В.И., Максимова Е.Н., Суркова Т.П. и др. // Там же. 2019. Т. 61. № 1. С. 42. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.01.46892.169>
43. Втюрин А.Н., Бело А., Крылов А.С. и др. // Там же. 2001. Т. 43. № 12. С. 2209.
44. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза и А.П. Леванюка. М.: Наука, 1990. 414 с.
45. Карпов С.В., Краевский Т., Тимофеев К.В. // ФТТ. 1995. Т. 37. № 8. С. 2257.
46. Карпов С.В., Шултин А.А. // Там же. 1975. Т. 17. № 10. С. 2868.
47. Аболиныш Я.Я., Карпов С.В., Шултин А.А. // Там же. 1978. Т. 20. № 12. С. 3660.
48. Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. // Spectrochim. Acta. 2002. V. 58A. № 12. P. 2683. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00014-8](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00014-8)
49. Gafurov M.M., Aliev A.R. // Ibid. 2004. V. 60A. № 7. P. 1549. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2003.06.004>
50. Галанов Е.К., Бродский И.А. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 11. С. 3392–3398.
51. Чернышева С.П., Снежков В.И., Сединкин В.А. // Укр. хим. журн. 1977. Т. 43. № 8. С. 874–875.
52. Toupry-Krauzman N., Poulet H. // J. Raman Spectroscopy. 1978. V. 7. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070105>
53. Toupry N., Poulet H., Le Postollec M. et al. // Ibid. 1983. V. 14. № 3. P. 166. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250140308>
54. Lutz H.D., Becker R.A., Eckers W. et al. // Spectrochim. Acta. 1983. V. 39A. № 1. P. 7.
55. Seetharaman S., Bhat H.L., Narayanan P.S. // Indian J. Physics, 1984. V. 58B. P. 294.
56. Чумаевский Н.А., Иванова Т.А., Тарасов В.П. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 9. С. 2064.
57. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении. М.: Наука, 1983. 280 с.
58. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 184, 497.
59. Присяжный В.Д., Снежков В.И. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 3. С. 230.

60. *Алиев А.Р., Гафуров М.М.* // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 3. С. 477.
61. *Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R.* // Mol. Phys. 2002. V. 100. № 21. P. 3385.
<https://doi.org/10.1080/00268970210153781>
62. *Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3–4. P. 262.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00685-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00685-1)
63. *Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R.* // Ibid. 2002. V. 353. № 3–4. P. 270.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00036-2)
64. *Aliev A.R., Gadzhiev A.Z.* // J. Mol. Liquids. 2003. V. 107. № 1–3. P. 59.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(03\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(03)00140-5)
65. *Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 378. № 1–2. P. 155.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01263-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01263-6)
66. *Алиев А.Р., Гафуров М.М.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1087.
67. *Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 4. С. 575.
<https://doi.org/10.7868/S0030403417100026>