

## ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 536.42, 538.958, 544.015.4

### ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КАРБОНАТЕ НАТРИЯ

© 2020 г. А. Р. Алиев<sup>1,\*</sup>, И. Р. Ахмедов<sup>1</sup>, М. Г. Какагасанов<sup>1</sup>, З. А. Алиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, Россия

\* E-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.04.2019 г.

После доработки 11.06.2019 г.

Принята к публикации 11.06.2019 г.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы процессы молекулярной релаксации в кристаллическом карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Установлено, что в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер, и обнаружено существование предпереходной области.

DOI: 10.31857/S0023476120020022

#### 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]. Особое внимание в таких исследованиях уделяют структурным фазовым переходам в кристаллах [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], а также в металлических сплавах [16–19].

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

В [20–23] исследованы структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ ,  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ . При повышении температуры разность показателей преломления сначала изменялась линейно и незначительно, а за 30–130 К до температуры фазового перехода наблюдалось аномальное поведение двупреломления. В этих кристаллах в широком интервале температур выше точки фазового пере-

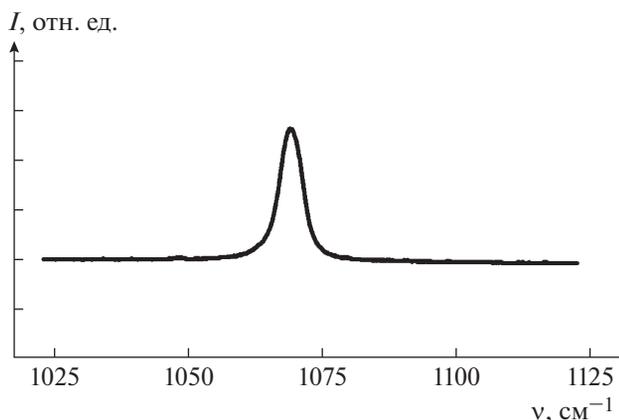
хода наблюдались сильные предпереходные явления, растянутые по температуре на 30–70 К.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в [24–33].

Для исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобны методы колебательной спектроскопии, в том числе 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  $\nu$ ) и ширина  $\omega$  спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах ( $\nu$ ,  $\omega$ ) этой системы.

Исследование предпереходных явлений при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики. 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 предыдущих работах авторов исследована область предплавления в кристаллах с много-



**Рис. 1.** Спектр КР карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в области валентного полностью симметричного колебания  $\nu_1(A)$  карбонат-иона  $\text{CO}_3^{2-}$  при температуре  $T = 473 \text{ K}$  и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 100 мкм.

атомными ионами методом колебательной спектроскопии [39, 40]. 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 выбран карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Указанная соль содержит симметричный молекулярный карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$ , имеющий определенный набор нормальных колебаний, активных в КР во всех фазовых состояниях, с хорошо изученным спектром. Это позволяет 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 исследованы спектры КР карбоната натрия в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявления предпереходной области.

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  представляет собой бесцветный кристалл. При температурах ниже 623 K [41, 42] существует  $\alpha$ -модификация с моноклинной решеткой пр. гр.  $C2$ . В интервале температур 632–752 K существует  $\beta$ -модификация с моноклинной кристаллической решеткой, а вы-

ше 758 K – гексагональная  $\gamma$ -модификация пр. гр.  $P6_3mc$  [41–43]. Температура плавления равна  $T_m = 1123–1131 \text{ K}$  [41–44].

### ЭКСПЕРИМЕНТ

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

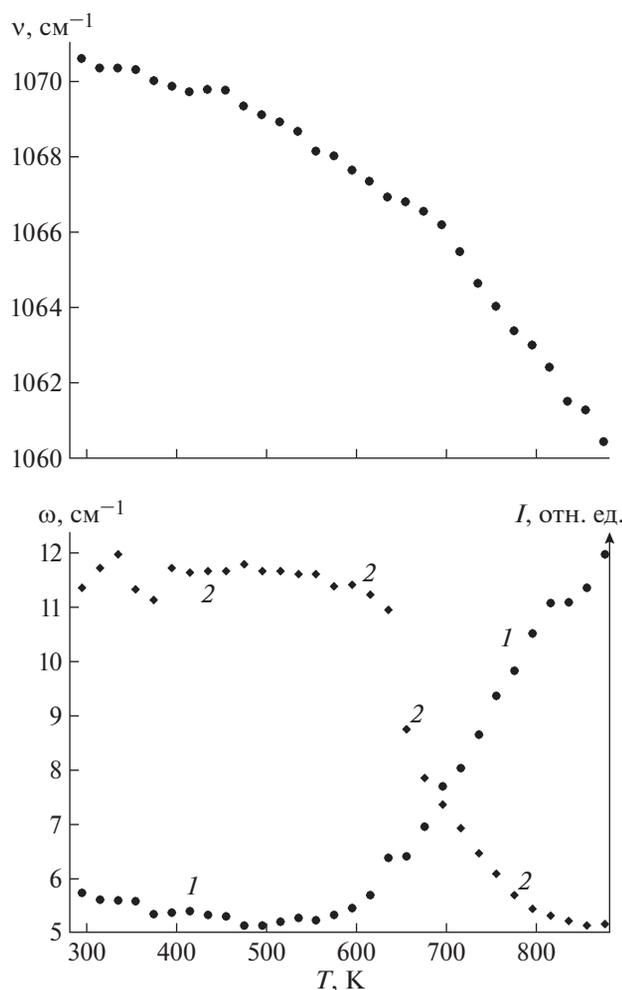
Изменения структуры и динамики твердой системы оказывают влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражаются в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах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

Спектры КР возбуждали излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны  $\lambda = 488 \text{ nm}$  и регистрировали спектрометром ДФС-52М в диапазоне от 900 до 1170  $\text{cm}^{-1}$  в области полностью симметричного колебания  $\nu_1(A)$  карбонат-иона  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040–1080 \text{ cm}^{-1}$  в температурном интервале 293–913 K. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливали одинаковыми – от 100 до 150 мкм в зависимости от интенсивности рассеяния. Положения максимумов колебательных полос фиксировали с точностью  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ , а их ширины – с точностью  $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ . Температуру образцов в процессе регистрации спектров поддерживали с точностью  $\pm 0.5 \text{ K}$ . Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [45–49].

На рис. 1 показан спектр КР твердой системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в области колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$ . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние), поэтому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 2 представлены температурные зависимости частоты  $\nu$ , ширины  $\omega$  и интенсивности  $I$  контура  $\nu_1(A)$  колебания  $\text{CO}_3^{2-}$  в кристалле  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Повышение температуры кристалла от комнатной до температуры фазового перехода приводит к изменению параметров практически всех



**Рис. 2.** Температурные зависимости характеристик спектрального контура  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в кристаллическом карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : а – положение максимума  $\nu(T)$ ; б – ширина  $\omega(T)$  (1) и интенсивность  $I(T)$  (2).

наблюдаемых в спектре полос. Общими свойствами для всех спектров являются смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при переходе из низкотемпературной фазы в высокотемпературную.

### ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 520–530 К имеют место определенные особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При даль-

нейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В области структурного фазового перехода первого рода ( $T_s \approx 620\text{--}630$  К) имеет место небольшой излом на температурной зависимости  $\nu(T)$ .

На рис. 2б представлены температурные зависимости ширины ( $\omega(T)$ , 1) и интенсивности ( $I(T)$ , 2) спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ширина и интенсивность практически не меняются при температурах до 520–530 К; при более высоких температурах  $\omega(T)$  начинает возрастать, а  $I(T)$  – уменьшаться. Ширина резко возрастает, а интенсивность резко уменьшается в области структурного фазового перехода первого рода ( $T_s \approx 620\text{--}630$  К). Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы молекулярной релаксации в кристаллическом карбонате натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в температурном интервале 293–913 К методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. При этом особое внимание уделено области структурного фазового перехода первого рода ( $T_s \approx 620\text{--}630$  К). Обнаружено, что в  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  исследованный фазовый переход носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в интервале температур от 520 до 620 К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журавлев Ю.Н., Коробельников Д.В. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 6. С. 972.
2. Горелик В.С., Головина Т.Г., Константинова А.Ф. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 265.
3. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736.
4. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 4. С. 575.
5. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // 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., Коробельников Д.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 1. С. 65.
9. Бойко М.Е., Шарков М.Д., Бойко А.М. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 213.
10. Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. С. 279.
11. Копосов Г.Д., Бардюк 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. // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. № 6. С. 130.
18. Кузнецова Е.И. Дис. “Модулированные структуры, предпереходные явления и свойства металлических сплавов (Ni–Al) и оксидов Y(Eu)–Ba–Cu–O” ... канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2003. 115 с.
19. Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф. и др. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 8. С. 1348.
20. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Пашков В.М. и др. // 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. и др. // 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. Дис. “Предпереходные состояния и коллективные возбуждения в структурно неустойчивых кристаллах” ... д-ра физ.-мат. наук. Томск: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 2005. 259 с.
28. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. и др. // Журнал технической физики. 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. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 4. С. 633.
31. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. // Журнал технической физики. 2017. Т. 87. № 4. С. 624.
32. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р. и др. // ФТТ. 2018. Т. 60. № 6. С. 1191.
33. Максимов В.И., Максимова Е.Н., Суркова Т.П. и др. // ФТТ. 2019. Т. 61. № 1. С. 42.
34. Втюрин А.Н., Белью А., Крылов А.С. и др. // ФТТ. 2001. Т. 43. № 12. С. 2209.
35. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. Сборник под ред. Г.З. Камминза и А.П. Леванюка. 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. // Spectrochim. Acta. A. 2002. V. 58. P. 2683.
40. Gafurov M.M., Aliev A.R. // Spectrochim. Acta. A. 2004. V. 60. P. 1549.
41. Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. С. 182.
42. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 2941.
43. Lindberg D., Backman R., Chartrand P. // J. Chem. Thermodyn. 2007. V. 39. P. 942.
44. Bale C.W., Pelton A.D. // CALPHAD. 1982. V. 6. P. 255.
45. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 3385.
46. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P. 262.
47. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 353. P. 270.
48. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. // J. Mol. Liq. 2003. V. 107. P. 59.
49. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 378. P. 155.