
УДК 536.42;538.958;544.015.4

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА “КРИСТАЛЛ–РАСПЛАВ” В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

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

^aФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова

Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

^bФГБУ ВО Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

^cФГБУН Аналитический центр коллективного пользования

Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.05.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 03.10.2019 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы процессы молекулярной релаксации в нитратах щелочноземельных металлов: кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что в нитратах кальция, стронция и бария фазовый переход первого рода “кристалл–расплав” носит растянутый характер. Обнаружено существование области предплавления в исследованных нитратах щелочноземельных металлов. Показано, что явления предплавления проявляются в температурных зависимостях спектральных величин.

Ключевые слова: ионные расплавы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предплавление, нитраты щелочноземельных металлов

DOI: 10.31857/S0235010620040027

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в области фазового перехода первого рода “кристалл–расплав” имеют место явления предплавления [1–4]. Эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке [5–9].

В качестве метода исследования фазовых переходов “кристалл–расплав” удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [10–15]. 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), ширина w спектральной полосы и интенсивность I в максимуме. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов, отражаются на спектральных параметрах (ν , w , I) этой системы.

Поэтому исследование предпереходных явлений при фазовых переходах первого рода “кристалл–расплав” методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при 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 об-

ласти растянутых фазовых переходов [16, 17]. 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 [18, 19]. 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 нитраты щелочноземельных металлов. Указанные соли содержат симметричные молекулярные нитрат-ионы NO_3^- , имеющие 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 фазовых переходов первого рода “кристалл–расплав” позволит обнаружить область предплавления. Исследование фазового перехода в нитратах щелочноземельных металлов важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах вблизи плавления. В литературе мало данных посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области плавления нитратов щелочноземельных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР нитратов щелочноземельных металлов в окрестности фазового перехода первого рода “кристалл–расплав” с целью выявить область предплавления.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.762$ нм, $z = 4$, пространственная группа P_63); температура плавления $T_m = 834$ К [20].

Нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.781$ нм, $z = 4$, пространственная группа T_n^6); температура плавления $T_m = 918$ К [21].

Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.813$ нм, пространственная группа $P2_1/3$); температура плавления $T_m = 868$ К [22].

Образцы приготавливались из химически чистых (ХЧ) препаратов “кальций азотнокислый”, “стронций азотнокислый” и “барий азотнокислый”. Перед измерениями ячейка (запаянная с одного конца кварцевая трубка) 1 час прогревалась при температуре 473 К. Заправка образца в ячейку производилась в сухом закрытом боксе. Здесь же запаивался второй конец кварцевой трубки. Подготовка образцов осуществлялась в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами 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 смещением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

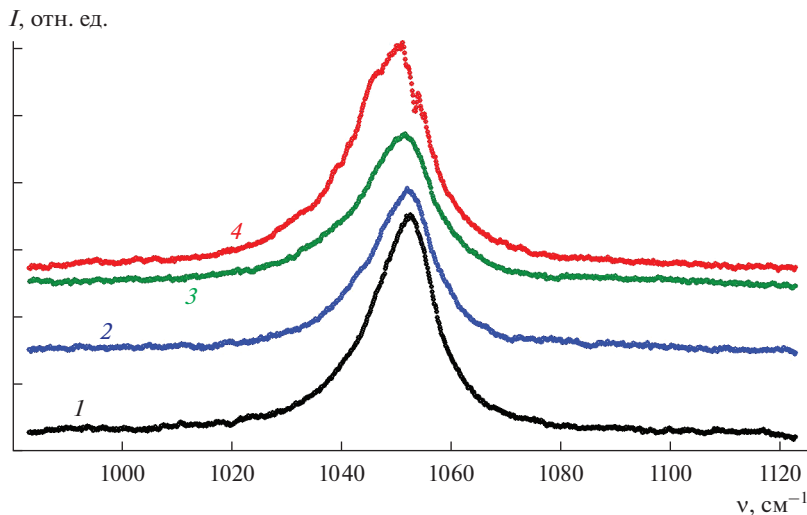


Рис. 1. Спектры КР нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при температурах $T = 763$ (1), 778 (2), 823 (3), 838 К (4) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 200 мкм.

В то же время, 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 возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488$ нм и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 940 до 1150 см^{-1} в области полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона $\nu_1(\text{NO}_3^-) \approx 1030\text{--}1060 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1–3) в температурном интервале 650–950 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до 200 мкм. 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 ± 0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [23–30].

На рис. 1–3 показаны спектры КР нитратов кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при различных температурах и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150–200 мкм. Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние) и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На каждом из рис. 1–3 показаны четыре спектра. Два из них относятся к температурному интервалу появления области предплавления, а другие два спектра измерялись вблизи температуры плавления.

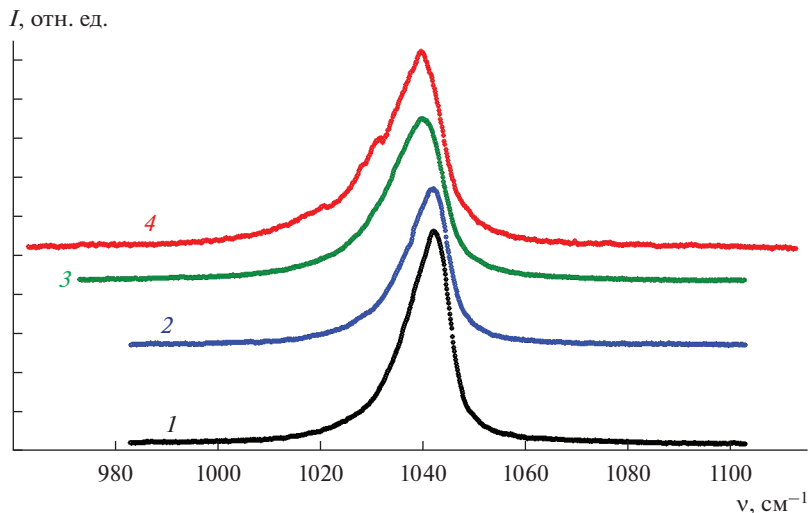


Рис. 2. Спектры КР нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при температурах $T = 803$ (1), 823 (2), 913 (3), 923 К (4) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 мкм.

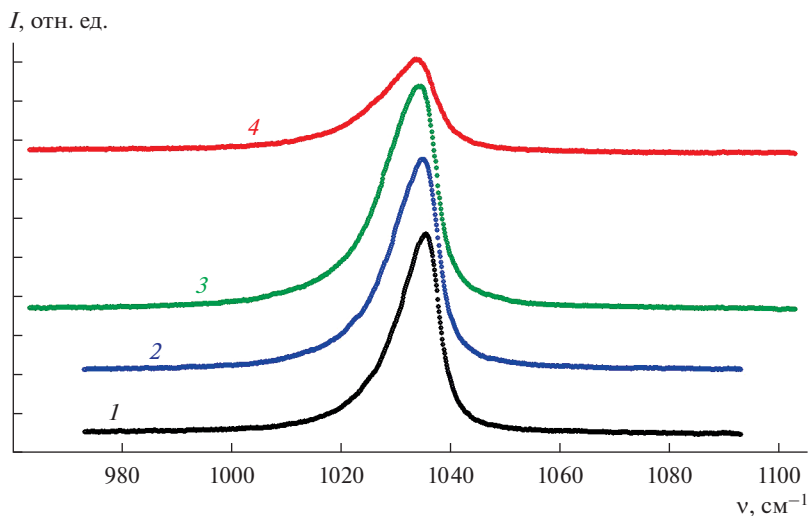


Рис. 3. Спектры КР нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при температурах $T = 763$ (1), 803 (2), 863 (3), 883 К (4) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 мкм.

На рис. 4–9 представлены температурные зависимости частоты ν (рис. 4, 6, 8), ширины w и интенсивности I (рис. 5, 7, 9) контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 4, 5), стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 6, 7) и бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 8, 9).

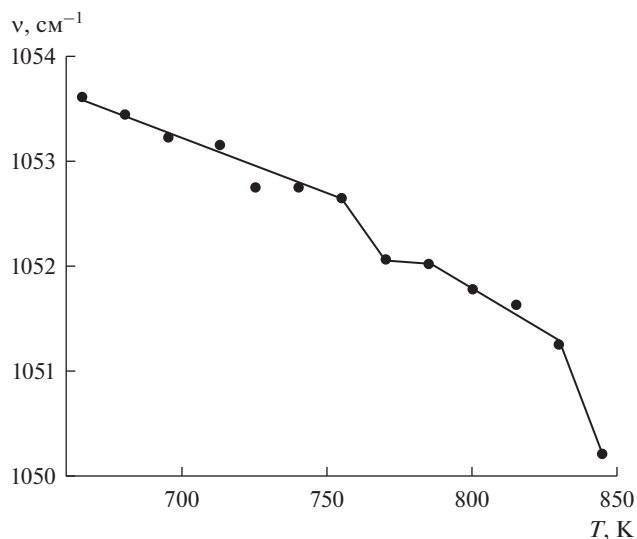


Рис. 4. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

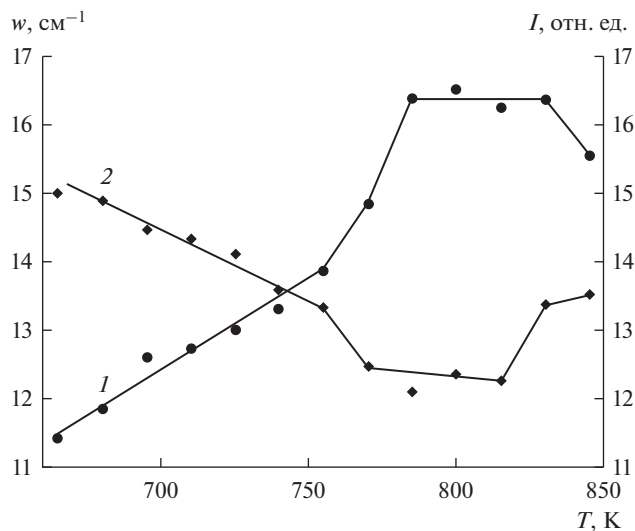


Рис. 5. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Повышение температуры нитратов щелочноземельных металлов от комнатной температуры до температуры плавления 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 приближении к фазовому переходу “кристалл–расплав”.

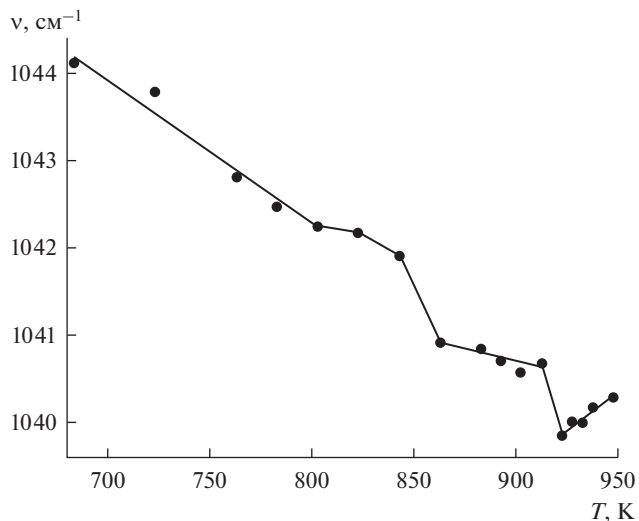


Рис. 6. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

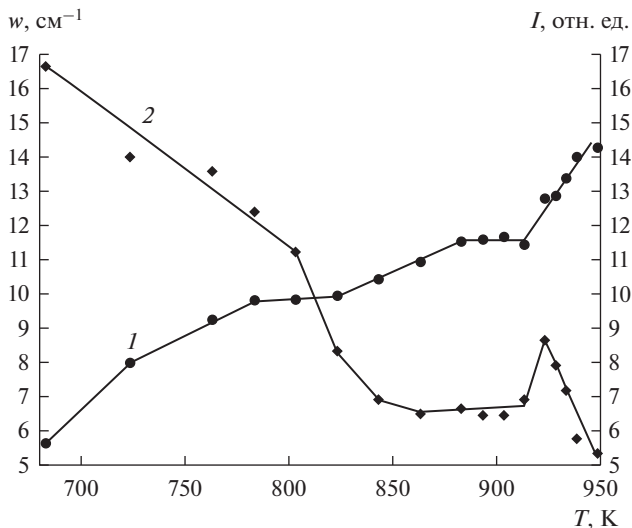


Рис. 7. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при

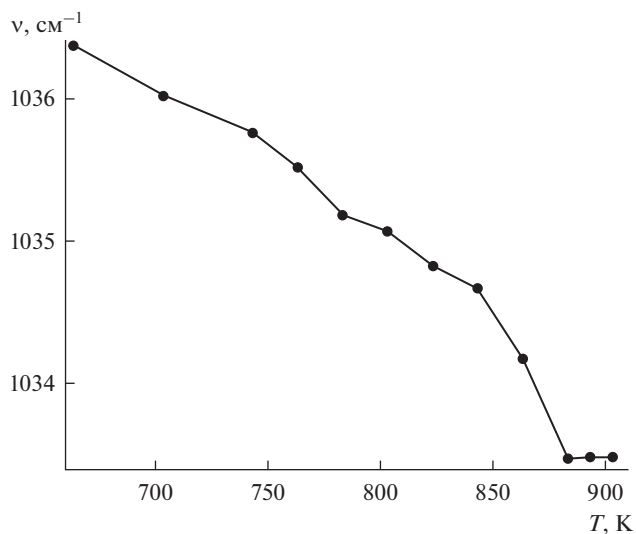


Рис. 8. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

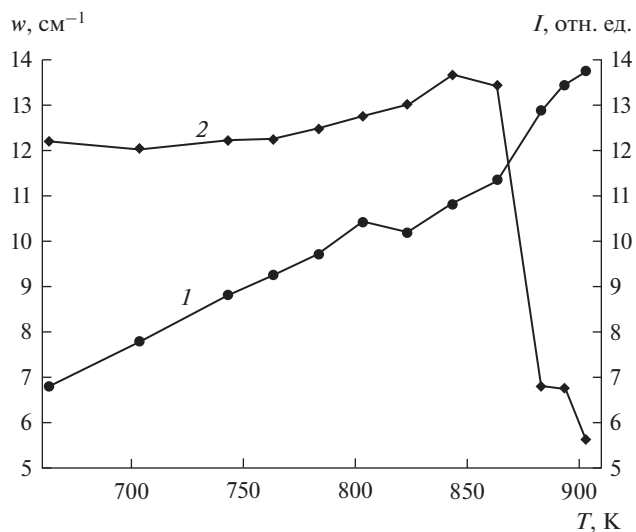


Рис. 9. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

$T_p = 750$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке плавления ($T_m = 834$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 5 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем $T_p = 750$ К, ширина $w(T)$ возрастает, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно.

Для нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 750$ К до $T_m = 834$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 4), ширины и интенсивности (рис. 5) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 750$ К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 834$ К. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 750$ К до $T_m = 834$ К как область предплавления.

На рис. 6 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 800$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке плавления ($T_m = 918$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 7 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем $T_p = 800$ К, ширина $w(T)$ возрастает менее интенсивно, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно. В точке плавления ($T_m = 918$ К) ширина и интенсивность резко возрастают.

Для нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 800$ К до $T_m = 918$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 6), ширины и интенсивности (рис. 7) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 800$ К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 918$ К. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 800$ К до $T_m = 918$ К как область предплавления.

На рис. 8 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 780$ – 790 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке плавления ($T_m = 868$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 9 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность практически не меняется. При температурах, больших чем $T_p = 790$ – 800 К, ширина $w(T)$ испытывает скачок, а интенсивность $I(T)$ начинает возрастать. В точке плавления ($T_m = 868$ К) ширина возрастает, а интенсивность резко уменьшается.

Для нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 780$ К до $T_m = 868$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 8), ширины и интенсивности (рис. 9) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 780$ – 800 К и возрастают по мере уве-

личения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 868$ К. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 780$ К до $T_m = 868$ К как область предплавления.

Измеряемые нами спектральные величины (частота, ширина и интенсивность спектральной полосы) — это микроскопические параметры. Частота ν (положение максимума спектральной полосы) определяется энергией основного внутримолекулярного колебательного перехода нитрат-иона. Ширина w спектральной полосы обратно пропорциональна времени τ релаксации колебательно возбужденного состояния нитрат-иона: $w = (\pi \cdot c \cdot \tau)^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с. Время релаксации имеет порядок $\tau \sim 10^{-12}$ с. Эти параметры ν , w характеризуют отдельные нитрат-ионы. Они также зависят от того, в каком окружении находится отдельный анион NO_3^- . Если окружение нитрат-иона меняется, то меняются и частота, ширина и интенсивность спектральной полосы. Эти микроскопические величины более чувствительны, чем тепловые макроскопические параметры. Микроскопичность спектральных параметров заключается в том, что каждый отдельный нитрат-ион имеет частоту внутреннего колебания и время колебательной релаксации. В эксперименте мы наблюдаем их усредненные значения. В отличие от этого тепловые величины являются макроскопическими, так как отдельный нитрат-ион не обладает тепловыми величинами. Только у совокупности большого числа молекул или ионов появляются тепловые параметры и в этом смысле они являются макроскопическими.

Из рис. 4–9 видно, что при температурах, больших чем $T_p = T_m - 100$ К, наблюдаются изменения в температурных зависимостях частоты, ширины и интенсивности спектральной полосы. Эти изменения тем сильнее, чем ближе к температуре T_m плавления (рис. 4–9). Такие спектральные изменения связаны со структурными изменениями в окружении нитрат-иона на микроскопическом уровне. И эти структурные изменения тем сильнее, чем ближе к температуре T_m плавления. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что при температурах, больших чем T_p , наблюдаются предпереходные явления и проявляются они тем сильнее, чем ближе к температуре фазового перехода “кристалл–расплав”. Следовательно, в интервалах температур от T_p до T_m имеют место области предплавления в нитратах щелочноземельных металлов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

ВЫВОДЫ

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы процессы молекулярной релаксации в нитратах щелочноземельных металлов: кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что в нитратах кальция, стронция и бария фазовый переход первого рода “кристалл–расплав” носит растянутый характер. Обнаружено существование области предплавления в исследованных нитратах щелочноземельных металлов. Показано, что явления предплавления проявляются в температурных зависимостях спектральных величин.

Ранее мы отмечали, что подобные предпереходные явления наблюдаются в области структурных фазовых переходов первого рода в перхлоратах и сульфатах щелочных металлов [31, 32]. Возможно существование предпереходной области и у других ионных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
2. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // Письма в Журнал технической физики. 2007. 33. № 14. С. 80–86.

3. Маковеева Е.В., Александров Д.В. Математическое моделирование нуклеации и роста кристаллов на промежуточной стадии фазового перехода // *Расплавы*. 2017. № 5. С. 364–381.
4. Маломуж Н.П., Махлайчук В.Н. Особенности самодиффузии и сдвиговой вязкости в переходных и постпереходных металлах // *Расплавы*. 2018. № 5. С. 579–594.
5. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И. Электронные спектры оксофторидных комплексов ванадия (V, IV, III) в галогенидных расплавах // *Расплавы*. 2013. № 3. С. 35–41.
6. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры ионов Nd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2015. № 4. С. 3–11.
7. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Шишкин В.Ю. Электронные спектры растворов трифторида самария в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 175–182.
8. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А., Осипенко А.Г. Электронные спектры ионов Ce(III) и Pr(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 226–235.
9. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А. Электронные спектры расплавленных смесей $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_3$ и $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu) // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 538–549.
10. Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Афанасьев М.Л., Шебанин А.П. Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – исследование методом комбинационного рассеяния света // *Физика твердого тела*. 2001. 43. № 12. С. 2209–2212.
11. Камминз Г.З., Леванюк А.П. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. М.: Наука, 1990.
12. Гафуров М.М., Кириллов С.А., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Третьяков Д.О. Динамика структурных единиц в системе ионная жидкость (EMI-TFSI)–LiN(CF₃SO₂)₂–этиленкарбонат // *Расплавы*. 2013. № 3. С. 67–73.
13. Королева О.Н., Иванова Т.Н. Структуры Li₂O–SiO₂ и Li₂O–GeO₂ расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // *Расплавы*. 2013. № 6. С. 76–84.
14. Закирянова И.Д., Архипов П.А. Спектры комбинационного рассеяния света и проводимость расплавов PbO–PbCl₂–CsCl // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 404–412.
15. Закирянова И.Д., Николаева Е.В., Бове А.Л., Антонов Б.Д. Электропроводность и спектры комбинационного рассеяния света дисперсных систем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –расплавы Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃–NaCl // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 80–87.
16. Карпов С.В., Шултин А.А. Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия // *Физика твердого тела*. 1975. 17. № 10. С. 2868–2872.
17. Аболиныш Я.Я., Карпов С.В., Шултин А.А. Комбинационное рассеяние нитрата аммония в области растянутого фазового перехода IV–V // *Физика твердого тела*. 1978. 20. № 12. С. 3660–3663.
18. Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition // *Spectrochimica Acta. Part A*. 2002. 58. № 12. P. 2683–2692.
19. Gafurov M.M., Aliev A.R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // *Spectrochimica Acta. Part A*. 2004. 60. № 7. P. 1549–1555.
20. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 297.
21. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С. 183–184.
22. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 243.
23. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman spectra of lithium sulfate crystals in strong electric fields // *Chemical Physics Letters*. 2002. 353. № 3–4. P. 270–274.
24. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems // *Chemical Physics Letters*. 2002. 359. № 3–4. P. 262–266.
25. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Molecular relaxation in molten nitrate / platinum electrode interfacial region // *Molecular Physics*. 2002. 100. № 21. P. 3385–3388.
26. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. Raman spectra and vibrational relaxation in molten thiocyanates // *J. Molecular Liquids*. 2003. 107. № 1–3. P. 59–67.
27. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I. R. Raman study of aqueous sodium nitrate, activated by the high-voltage pulsed electric discharge // *Chemical Physics Letters*. 2003. 378. № 1–2. P. 155–160.
28. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами и релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах // *Физика твердого тела*. 2017. 59. № 4. С. 736–740.
29. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах “нитрат–нитрит” // *Оптика и спектроскопия*. 2017. 123. № 4. С. 575–578.

30. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах “карбонат–сульфат” // *Физика твердого тела*. 2018. **60**. № 2. С. 341–345.
31. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов // *Физика твердого тела*. 2018. **60**. № 6. С. 1191–1201.
32. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических сульфатов лития, натрия и калия в предпереходной температурной области ниже структурного фазового перехода // *Физика твердого тела*. 2019. **61**. № 8. С. 1513–1518.

RAMAN SCATTERING NEAR THE PHASE TRANSITION “CRYSTAL–MELT” IN ALKALINE EARTH METAL NITRATES

A. R. Aliev^{1,2}, I. R. Akhmedov^{1,3}, M. G. Kakaganov^{1,3}, Z. A. Aliev¹

¹*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

²*Dagestan State University, Makhachkala, Russia*

³*Analytical Centre of Collective Usage, Dagestan Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

The processes of molecular relaxation in nitrates of alkaline-earth metals: calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, barium $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ have been studied by Raman spectroscopy. It has been established that in the nitrates of calcium, strontium and barium, the phase transition of the first kind “crystal–melt” has a stretched character. The existence of a pre-melting region in the studied alkaline earth metal nitrates was found. It is shown that the phenomena of premelting are manifested in the temperature dependences of the spectral values.

Keywords: ionic melts, Raman scattering, molecular spectroscopy, vibrational relaxation, premelting, alkaline earth metal nitrates

REFERENCES

1. Ubbelodhe A. [Melting and Crystal Structure]. London: Oxford Univ. Press, 1965.
2. Kopusov G.D., Barduyg D.Yu. Analysis of ice premelting in water-containing disperse media // *Technical Physics Letters*. 2007. **33**. № 7. P. 622–624.
3. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. Matematicheskoye modelirovaniye nukleatsii i rosta kristallov na promezhutochnoy stadii fazovogo perekhoda [Mathematical modeling of nucleation and crystal growth at the intermediate phase transition stage] // *Rasplavy*. 2017. № 5. P. 364–381. (in Russian).
4. Malomuzh N.P., Makhlaichuk V.N. Osobennosti samodiffuzii i sdvigovoy vyazkosti v perekhodnykh i postperekhodnykh metallakh [Features of self-diffusion and shear viscosity in transition and post-transition metals] // *Rasplavy*. 2018. № 5. P. 579–594. (in Russian).
5. Khokhryakov A.A., Paivin A.S., Nopitsyn S.I. Elektronnyye spektry oksoftoridnykh kompleksov vanadiya (V, IV, III) v galogenidnykh rasplavakh [Electronic spectra of vanadium oxofluoride complexes (V, IV, III) in halide melts] // *Rasplavy*. 2013. № 3. P. 35–41. (in Russian).
6. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry ionov Nd(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Nd(III) ions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2015. № 4. P. 3–11. (in Russian).
7. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Shishkin V.Yu. Elektronnyye spektry rastvorov triforida samariya v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of samarium trifluoride solutions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2017. № 2. P. 175–182. (in Russian).
8. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Lizin A.A., Osipenko A.G. Elektronnyye spektry ionov Ce(III) i Pr(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Ce(III) and Pr(III) ions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 226–235. (in Russian).
9. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Istomin S.A. Elektronnyye spektry rasplavlennykh smesey $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ i $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu) [Electronic spectra

- of molten mixtures $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ and $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu) // *Rasplavy*. 2017. № 6. P. 538–549. (in Russian).
10. Vtyurin A.N., Bulou A., Krylov A.S., Afanas'ev M.L., Shebanin A.P. The cubic-to-monoclinic phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ cryolite: A Raman scattering study // *Physics of the Solid State*. 2001. **43**. № 12. P. 2307–2310.
 11. *Light Scattering Near Phase Transitions*, Ed. by H.Z. Cummins and A.P. Levanyuk. Amsterdam: Elsevier, 2012.
 12. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Tretiyakov D.O. Dinamika strukturnykh yedinit v sisteme ionnaya zhidkost' (EMI-TFSI)–LiN(CF₃SO₂)₂–etilenkarbonat [Dynamics of structural units in the system ionic liquid (EMI-TFSI)–LiN(CF₃SO₂)₂–ethylene carbonate] // *Rasplavy*. 2013. № 3. P. 67–73. (in Russian).
 13. Koroleva O.N., Ivanova T.N. Struktury Li₂O–SiO₂ i Li₂O–GeO₂ rasplavov po dannym spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya [Li₂O–SiO₂ и Li₂O–GeO₂ structures of melts according to Raman spectroscopy data] // *Rasplavy*. 2013. № 6. P. 76–84. (in Russian).
 14. Zakiriyanova I.D., Arkhipov P.A. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya sveta i provo-dimost' rasplavov PbO–PbCl₂–CsCl [Raman spectra and conductivity of PbO–PbCl₂–CsCl melts] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 404–412. (in Russian).
 15. Zakiriyanova I.D., Nikolaeva E.V., Bove A.L., Antonov B.D. Elektroprovodnost' i spektry kombinatsionnogo rasseyaniya sveta dispersnykh sistem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –rasplav Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃–NaCl [Electrical conductivity and Raman spectra of dispersed systems $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – melt Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃–NaCl] // *Rasplavy*. 2018. № 1. P. 80–87. (in Russian).
 16. Karpov S.V., Shultin A.A. Oriyentatsionnoye plavleniye i preperekhod v uporyadochen-nykh fazakh nitratov rubidiya i tseziya [Orientational melting and pretransition in ordered phases of rubidium and cesium nitrates] // *Fizika tverdogo tela*. 1975. **17**. P. 1915–1919.
 17. Abolin'sh Ya.Ya., Karpov S.V., Shultin A.A. Raman scattering of ammonium nitrate in the region of the extended phase transition IV–V // *Soviet Physics of the Solid State*. 1978. **20**. P. 2114–2117.
 18. Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition // *Spectrochimica Acta*. Part A. 2002. **58**. № 12. P. 2683–2692.
 19. Gafurov M.M., Aliev A.R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // *Spectrochimica Acta*. Part A. 2004. **60**. № 7. P. 1549–1555.
 20. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. V. 2. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1990. P. 297. (in Russian).
 21. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. V. 4. Moscow: Bolshaya Rossiiskaya Entsiklopediya, 1995. P. 183–184. (in Russian).
 22. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. V. 1. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1988. P. 243. (in Russian).
 23. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman spectra of lithium sulfate crystals in strong electric fields // *Chemical Physics Letters*. 2002. **353**. № 3–4. P. 270–274.
 24. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems // *Chemical Physics Letters*. 2002. **359**. № 3–4. P. 262–266.
 25. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Molecular relaxation in molten nitrate / platinum electrode interfacial region // *Molecular Physics*. 2002. **100**. № 21. P. 3385–3388.
 26. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. Raman spectra and vibrational relaxation in molten thiocyanates // *J. Molecular Liquids*. 2003. **107**. № 1–3. P. 59–67.
 27. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman study of aqueous sodium nitrate, activated by the high-voltage pulsed electric discharge // *Chemical Physics Letters*. 2003. **378**. № 1–2. P. 155–160.
 28. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. Inelastic intermolecular exchange of vibrational quanta and relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems // *Physics of the Solid State*. 2017. **59**. № 4. P. 752–757.
 29. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. Relaxation of vibrationally excited states in solid “nitrate–nitrite” binary systems // *Optics and Spectroscopy*. 2017. **123**. № 4. P. 587–589.
 30. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. Relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems “carbonate–sulfate” // *Physics of the Solid State*. 2018. **60**. № 2. P. 347–351.
 31. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Structural phase transition peculiarities in ion-molecular perchlorate crystals // *Physics of the Solid State*. 2018. **60**. № 6. P. 1203–1213.
 32. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Raman spectra of polycrystalline lithium, sodium and potassium sulfates in the pretransition temperature region below the structural phase transition // *Physics of the Solid State*. 2019. **61**. № 8. P. 1523–1528.