

## ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ПЕРХЛОРАТЕ НАТРИЯ

А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, С.П. Крамынин

Амиль Ризванович Алиев\*

Лаборатория оптических явлений в конденсированных средах, Институт физики им. Х.И. Амирханова  
ДНЦ РАН, ул. Ярагского, 94, Махачкала, Дагестан, Российская Федерация, 367003  
Кафедра информатики и информационных технологий, Дагестанский государственный университет,  
ул. Гаджиева, 43А, Махачкала, Дагестан, Российская Федерация, 367000  
E-mail: amilaliev@rambler.ru \*

Иса Расулович Ахмедов, Мурад Гаджикурбанович Какагасанов, Закир Амилович Алиев,  
Сергей Петрович Крамынин

Лаборатория оптических явлений в конденсированных средах, Институт физики им. Х.И. Амирханова  
ДНЦ РАН, ул. Ярагского, 94, Махачкала, Дагестан, Российская Федерация, 367003

*Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы структурно-динамические свойства и процессы молекулярной релаксации в кристаллическом перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$  в интервале температур от 300 К до 650 К. Проанализированы температурные зависимости положения максимума  $\nu$  (частоты), ширины  $w$  и интенсивности  $I$  спектральной полосы, отвечающей полностью симметричному колебанию  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона  $\text{ClO}_4^{-1}$ , в спектральном интервале от  $933 \text{ см}^{-1}$  до  $944 \text{ см}^{-1}$ . С ростом температуры частота  $\nu$  и интенсивность  $I$  уменьшаются, а ширина  $w$  возрастает. Показано, что эти температурные зависимости имеют определенные особенности при температуре 460 К. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты  $\nu$  происходит более быстро, ширина  $w$  возрастает, а интенсивность  $I$  уменьшается более интенсивно. В интервале температур от 460 К до температуры  $T_{str} = 581 \text{ К}$  структурного фазового перехода первого рода мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты и ширины от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при температуре 460 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Установлено, что в кристаллическом перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. При температуре фазового перехода ( $T_{str} = 581 \text{ К}$ ) ширина резко возрастает, а частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Обнаружено существование предпереходной области в исследованном кристаллическом перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . Эта предпереходная область имеет место в интервале температур от 460 К до  $T_{str} = 581 \text{ К}$ .*

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

## PRETRANSITIONAL PHENOMENA IN REGION OF STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN SODIUM PERCHLORATE

A.R. Aliev, I.R. Akhmedov, M.G. Kakagasanov, Z.A. Aliev, S.P. Kramynin

Amil R. Aliev\*

Laboratory of Optical Phenomena in Condensed Matter, Amirkhanov Institute of Physics of DSC of RAS,  
Yaragского st., 94, Makhachkala, Dagestan, 367003, Russia  
Department of Computer Science and Information Technology, Dagestan State University, Gadzhieva st., 43A,  
Makhachkala, Dagestan, 367000, Russia  
E-mail: amilaliev@rambler.ru \*

Isa R. Akhmedov, Murad G. Kakagasanov, Zakir A. Aliev, Sergey P. Kramynin

Laboratory of Optical Phenomena in Condensed Matter, Amirkhanov Institute of Physics of DSC of RAS,  
Yaragского st., 94, Makhachkala, Dagestan, 367003, Russia

*Structural and dynamic properties and molecular relaxation processes in crystalline sodium  $\text{NaClO}_4$  perchlorate in the temperature range from 300 K to 650 K were studied by Raman spectroscopy. The temperature dependences of the position of the maximum  $\nu$  (frequency), the width  $w$  and the intensity  $I$  of the spectral band, corresponding to the fully symmetric vibration  $\nu_1(A)$  of the  $\text{ClO}_4^-$  perchlorate ion, in the spectral range from  $933\text{ cm}^{-1}$  to  $944\text{ cm}^{-1}$  were analyzed. The frequency  $\nu$  and intensity  $I$  decrease, and the width  $w$  increases with the increasing temperature. It is shown that these temperature dependences have certain features at a temperature of 460 K. With a further increase in temperature, the frequency  $\nu$  decreases more rapidly, the width  $w$  increases, and the intensity  $I$  decreases more intensively. In the temperature range from 460 K to the temperature  $T_{str} = 581\text{ K}$  of the first order structural phase transition, we observe a deviation of the temperature dependence of the frequency and width from the linear dependences characteristic of lower temperatures. These deviations appear at a temperature of 460 K and increase with the increasing temperature and approaching the phase transition temperature. It has been established that in the crystalline sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$  a structural first-order phase transition is stretched. At the phase transition temperature ( $T_{str} = 581\text{ K}$ ), the width increases sharply, and the frequency decreases sharply, decreasing with a further increase in temperature. The existence of a pretransitional region in the studied crystalline sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$  was found. This pre-transition region occurs in the temperature range from 460 K to  $T_{str} = 581\text{ K}$ .*

**Key words:** Raman scattering, ionic crystals, molecular spectroscopy, vibrational relaxation, pretransition, diffuse phase transition, perchlorates

**Для цитирования:**

Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Крамынин С.П. Предпереходные явления в области структурного фазового перехода в перхлорате натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 1. С. 64–70

**For citation:**

Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Kramynin S.P. Pretransitional phenomena in region of structural phase transition in sodium perchlorate. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 1. P. 64–70

**ВВЕДЕНИЕ**

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах, в том числе и в перхлоратах, в последние годы уделяется большое внимание [1-9]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления [10]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [11, 12].

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 работе [13] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристалле оксифторида  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ . При повышении температуры разность показателей преломления сначала изменялась линейно и незначительно, а за 30-130 К до температуры фазового перехода наблюдается аномальное поведение двупреломления. Это 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 работе [14]. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [15-17].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [18]. 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  $w$  спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах ( $\nu$ ,  $w$ ) 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 [19, 20]. 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 [21, 22]. Область предплавления наблюдалась в интервале температур  $dT$  от  $T = T_m - dT$  до  $T = T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления,  $dT \sim 50-100$  К. При этом было установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше симметрия молекулярного иона. По аналогии с этим мы предполагаем, что можно обнаружить предпереходную область вблизи структурного фазового перехода первого рода. В соответствии с этим, в настоящей работе в качестве объекта исследования нами был выбран перхлорат натрия  $\text{NaClO}_4$ . Указанная соль содержит квазисферический молекулярный перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$ , имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Поэтому мы предполагаем, что исследование колебательных спектров от комнатной температуры 300 К до температуры фазового перехода 581 К позволит обнаружить предпереходную область вблизи структурного превращения. Исследование фазового перехода в перхлоратах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах [1]. В литературе мало данных, посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений [4]. 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 перхлората натрия в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

#### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Перхлорат натрия  $\text{NaClO}_4$  по известным данным имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную орторомбическую ( $D_{2h}^{17}$  –

$\text{Cmcm}$ ) и высокотемпературную ГЦК ( $\text{Oh}^5 - \text{Fm}3m$ ), температура перехода равна  $T_{\text{sr}} = 579-581$  К, температура плавления  $T_m = 742$  К [23]. По нашим данным  $T_{\text{sr}} = 581$  К,  $T_m = 745$  К (рис. 1).

В расплаве, благодаря сферической симметрии, перхлорат-ион находится в свободном вращении. Отношение к тетраэдрической системе предполагает следующие элементы симметрии: три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, четыре оси симметрии третьего порядка и шесть плоскостей симметрии, проходящие через каждые две из четырех осей третьего порядка. Перхлорат-ион  $\text{ClO}_4^-$  (симметрия  $T_d$ ) характеризуется следующими активными в КР колебаниями:  $\nu_1(A)$  – валентное полносимметричное колебание ( $963 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_2(E)$  – дважды вырожденное колебание ( $455$ ;  $463$ ;  $467$ )  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_3(F_2)$  – трижды вырожденное колебание ( $1058$ ;  $1094$ ;  $1110$ ;  $1142 \text{ см}^{-1}$ ),  $\nu_4(F_2)$  – трижды вырожденное колебание ( $619$ ;  $657$ ;  $665 \text{ см}^{-1}$ ) [23].

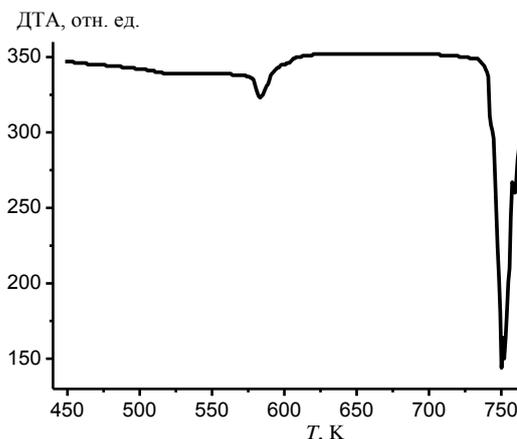


Рис. 1. Кривая дифференциального термического анализа для  $\text{NaClO}_4$   
 Fig. 1. Differential thermal analysis curve for sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$

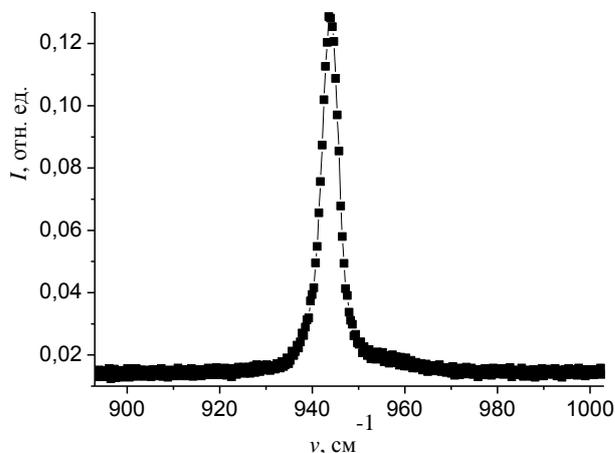


Рис. 2. Спектр КР перхлората натрия при  $T = 308$  К в области колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона  
 Fig. 2. The Raman spectrum of sodium perchlorate at  $T = 308$  К in the region of vibration  $\nu_1(A)$  of perchlorate ion  $\text{ClO}_4^-$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

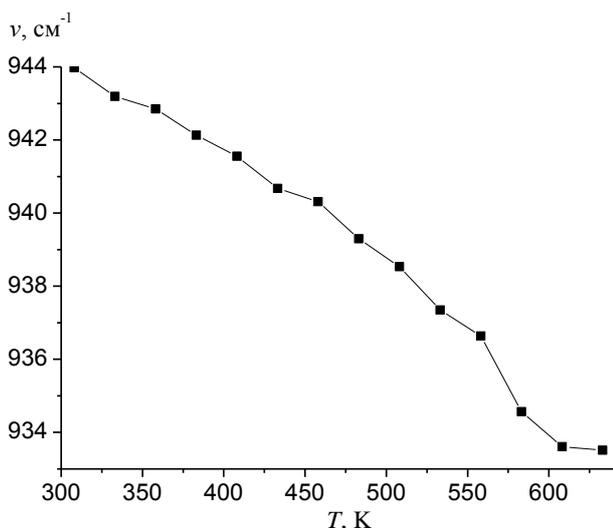


Рис. 3. Температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектрального контура  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в кристаллическом перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$

Fig. 3. Temperature dependence  $\nu(T)$  of the position of the maximum of the spectral contour  $\nu_1(A)$  of the  $\text{ClO}_4^-$  anion in crystalline sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$

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 850 до 1050  $\text{cm}^{-1}$  в области полносимметричного колебания  $\nu_1(A)$  перхлорат-иона  $\nu_1(\text{ClO}_4^-) \approx 933-944$   $\text{cm}^{-1}$  в температурном интервале 300-650 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  $\pm 0,5$  К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [24, 25].

На рис. 2 показан спектр КР твердой системы  $\text{NaClO}_4$  в области колебания  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$ . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние), и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

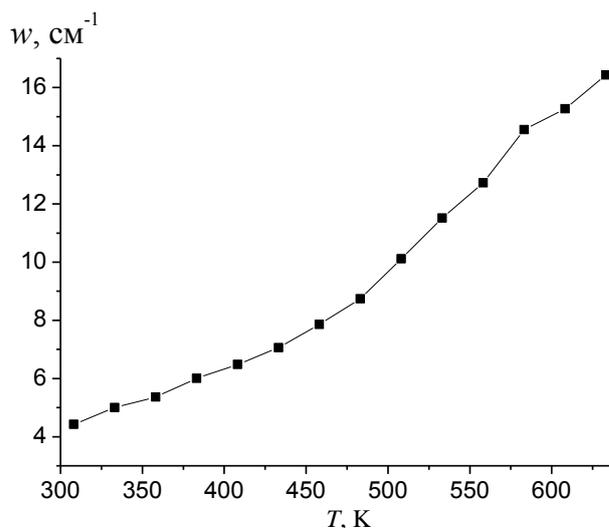


Рис. 4. Температурная зависимость ширины  $w(T)$  спектрального контура  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в кристаллическом  $\text{NaClO}_4$

На рис. 3-5 представлены температурные зависимости частоты  $\nu$  (рис. 3), ширины  $w$  (рис. 4) и интенсивности  $I$  (рис. 5) контура  $\nu_1(A)$  колебания  $\text{ClO}_4^-$  в кристалле  $\text{NaClO}_4$ .

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.

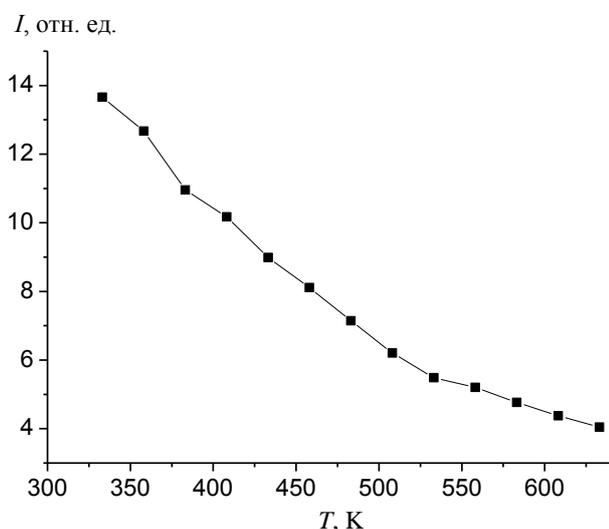


Рис. 5. Температурная зависимость интенсивности  $I(T)$  спектрального контура  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в кристаллическом  $\text{NaClO}_4$

Fig. 5. Temperature dependence of the intensity  $I(T)$  of the spectral contour  $\nu_1(A)$  of the  $\text{ClO}_4^-$  anion in crystalline sodium perchlorate  $\text{NaClO}_4$

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена температурная зависимость  $\nu(T)$  положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при температуре 460 К имеют место определенные особенности температурной зависимости  $\nu(T)$ . При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_{\text{str}} = 581$  К) частота резко уменьшается,

уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры.

На рис. 4 представлена температурная зависимость  $w(T)$  ширины спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . С ростом температуры ширина возрастает. При температурах, больших чем 460 К, ширина  $w(T)$  возрастает более интенсивно. Ширина резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ( $T_{\text{str}} = 581$  К).

На рис. 5 представлена температурная зависимость  $I(T)$  интенсивности спектральной полосы, соответствующей колебанию  $\nu_1(A)$  аниона  $\text{ClO}_4^-$  в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . С ростом температуры интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем 460 К, интенсивность  $I(T)$  уменьшается более интенсивно.

В интервале температур от 460 К до  $T_{\text{str}}$  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 и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 460 К до  $T_{\text{str}} = 581$  К имеет место предпереходная область в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ .

#### ВЫВОДЫ

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в перхлорате натрия  $\text{NaClO}_4$ . Обнаружено, что в кристаллическом перхлорате  $\text{NaClO}_4$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованном перхлорате  $\text{NaClO}_4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jianjun Liu, Chun-gang Duan, Mei W.N., Smith R.W., Hardy J.R. Order-disorder structural phase transitions in alkali perchlorates. *J. Solid State Chem.* 2002. V. 163. N 1. P. 294–299. DOI: 10.1006/jssc.2001.9411.
2. Прохоров А.А., Нейло Г.Н., Прохоров А.Д., Карначев А.С. ЭПР-исследования фазовых переходов перхлоратов  $[\text{M}_2+(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  при высоких давлениях. *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. № 2. С. 321–327.
3. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. Природа электронных состояний и оптические функции оксианионных соединений натрия. *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. № 1. С. 65–72.
4. Pravica M., Wang Y., Sneed D., Reiser Sh., White M. High pressure studies of potassium perchlorate. *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 660. P. 37–42. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.07.060.

#### REFERENCES

1. Jianjun Liu, Chun-gang Duan, Mei W.N., Smith R.W., Hardy J.R. Order-disorder structural phase transitions in alkali perchlorates. *J. Solid State Chem.* 2002. V. 163. N 1. P. 294–299. DOI: 10.1006/jssc.2001.9411.
2. Prokhorov A.A., Neilo G.N., Prokhorov A.D., Karnachev A.S. EPR studies of phase transitions in perchlorates  $[\text{M}_2+(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  at high pressures. *Phys. Solid State.* 2006. V. 48. N 2. P. 340–347. DOI: 10.1134/S1063783406020259.
3. Zhuravlev Yu.N., Korabel'nikov D.V. Nature of electronic states and optical functions of sodium oxyanionic compounds. *Phys. Solid State.* 2009. V. 51. N 1. P. 69–77. DOI: 10.1134/S1063783409010089.
4. Pravica M., Wang Y., Sneed D., Reiser Sh., White M. High pressure studies of potassium perchlorate. *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 660. P. 37–42. DOI: 10.1016/j.cplett.2016.07.060.

5. **Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.** Ab initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. № 6. С. 1129–1134.
6. **Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.** Влияние давления на структуру и электронные свойства  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 2. С. 248–254. DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44043.264.
7. **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. Т. 60. № 2. С. 341–345. DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45390.140
8. **Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Амиров А.М.** Молекулярная релаксация в бинарных системах  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5660.
9. **Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н.** Структура и колебательные свойства гидратов оксианионных кристаллов из первых принципов. *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. № 10. С. 2014–2021. DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46533.072.
10. **Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю.** Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах. *Письма в ЖТФ*. 2007. Т. 33. № 14. С. 80–86.
11. **Клопотов А.А., Чекалкин Т.Л., Гюнтер В.Э.** Влияние предварительной деформации на поведение тонкой кристаллической структуры в пред-мартенситной области в сплаве на основе никелида титана. *Журн. техн. физики*. 2001. Т. 71. № 6. С. 130–132.
12. **Гришков В.Н., Лотков А.И., Дубинин С.Ф., Теплоухов С.Г., Пархоменко В.Д.** Модуляция коротковолновых атомных смещений в сплаве на основе TiNi, предшествующая мартенситному превращению  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ . *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 8. С. 1348–1355.
13. **Мельникова С.В., Лапташ Н.М., Александров К.С.** Оптические исследования фазовых переходов в оксифториде  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ . *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 10. С. 2023–2027.
14. **Слядников Е.Е.** Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле. *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 6. С. 1065–1070.
15. **Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В.** Влияние температуры на ромбическую форму молекулярных кристаллов парацетамола. *Журн. техн. физики*. 2017. Т. 87. № 4. С. 624–626. DOI: 10.21883/JTF.2017.04.44327.1977
16. **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. Т. 60. № 6. С. 1191–1201. DOI: 10.21883/FTT.2018.06.45999.29M.
17. **Максимов В.И., Максимова Е.Н., Суркова Т.П., Вохмянин А.П.** О возможных состояниях кристаллической структуры, предшествующих фазовому переходу в кристаллах  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ). *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 1. С. 42–52. DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46892.169.
18. **Втюрин А.Н., Бело А., Крылов А.С., Афанасьев М.Л., Шибанин 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. Т. 43. № 12. С. 2209–2212.
19. **Карпов С.В., Шултин А.А.** Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия. *Физика твердого тела*. 1975. Т. 17. № 10. С. 2868–2872.
5. **Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N.** Ab initio investigations of the elastic properties of chlorates and perchlorates. *Phys. Solid State*. 2016. V. 58. N 6. P. 1166–1171. DOI: 10.1134/S1063783416060251.
6. **Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N.** Effect of pressure on the structure and the electronic properties of  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ , and  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. N 2. P. 254–261. DOI: 10.1134/S1063783417020123.
7. **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". *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. N 2. P. 347–351. DOI: 10.1134/S1063783418020038
8. **Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Amirov A.M.** Molecular relaxation in the binary systems  $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ ,  $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 23–30. DOI: 10.6060/ivkkt.20186107.5660. (in Russian)
9. **Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N.** Ab initio structure and vibration properties of oxyanionic crystalline hydrates. *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. N 10. P. 2058–2065. DOI: 10.1134/S106378341810013X.
10. **Koposov G.D., Bardyug D.Yu.** Analysis of ice premelting in water-containing disperse media. *Techn. Phys. Lett.* 2007. V. 33. N 7. P. 622–624. DOI: 10.1134/S1063785007070243
11. **Klopotov A.A., Chekalkin T.L., Gyunter V.E.** Effect of preliminary deformation on the fine structure of a TiNi-based alloy in the premartensitic region. *Techn. Phys.* 2001. V. 46. N 6. P. 770–772. DOI: 10.1134/1.1379650.
12. **Grishkov V.N., Lotkov A.I., Dubinin S.F., Teploukhov S.G., Parkhomenko V.D.** Short-wavelength atomic-displacement modulation preceding the  $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$  martensitic transformation in a TiNi-based alloy. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 8. P. 1386–1393. DOI: 10.1134/1.1788767.
13. **Mel'nikova S.V., Laptash N.M., Aleksandrov K.S.** Optical studies of phase transitions in oxyfluoride  $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ . *Phys. Solid State*. 2010. V. 52. N 10. P. 2168–2172. DOI: 10.1134/S1063783410100240.
14. **Slyadnikov E.E.** Pretransition state and structural transition in a deformed crystal. *Phys. Solid State*. 2004. V. 46. N 6. P. 1095–1100. DOI: 10.1134/1.1767251.
15. **Belyaev A.P., Rubets V.P., Antipov V.V.** Influence of temperature on the rhombic shape of paracetamol molecular crystals. *Techn. Phys.* 2017. V. 62. N 4. P. 645–647. DOI: 10.1134/S1063784217040041.
16. **Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A.** Structural phase transition peculiarities in ion-molecular perchlorate crystals. *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. N 6. P. 1203–1213. DOI: 10.1134/S1063783418060045.
17. **Maksimov V.I., Maksimova E.N., Surkova T.P., Vokhmyanin A.P.** On possible states of the crystal structure preceding to a phase transition in  $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.10$ ) crystals. *Phys. Solid State*. 2018. V. 60. N 12. P. 2424–2435. DOI: 10.1134/S1063783419010177.
18. **Vtyurin A.N., Belyu 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. *Phys. Solid State*. 2001. V. 43. N 12. P. 2307–2310. DOI: 10.1134/1.1427961.
19. **Karpov S.V., Shultin A.A.** Orientational melting and pre-transition in ordered phases of rubidium and cesium nitrates. *Sov. Phys. Solid State*. 1975. V. 17. P. 1915–1919.
20. **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. *Sov. Phys. Solid State*. 1978. V. 20. P. 2114–2117.

20. **Аболиньш Я.Я., Карпов С.В., Шултин А.А.** Комбинационное рассеяние нитрата аммония в области растянутого фазового перехода IV–V. *Физика твердого тела*. 1978. Т. 20. № 12. С. 3660–3663.
21. **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. *Spectrochim. Acta*. 2002. V. 58A. N 12. P. 2683–2692. DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00014-8.
22. **Gafurov M.M., Aliev A.R.** Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations. *Spectrochim. Acta*. 2004. V. 60A. N 7. P. 1549–1555. DOI: 10.1016/j.saa.2003.06.004.
23. **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. Т. 59. № 4. С. 736–740. DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44276.316.
24. **Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Кириллов С.А., Присяжный В.Д.** Спектроскопическое исследование структурно-динамических свойств и процессов сольватации в системе нитрат лития – диметилсульфон. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 54–59.
25. **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. Т. 123. № 4. С. 575–578. DOI: 10.7868/S0030403417100026.
21. **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. *Spectrochim. Acta*. 2002. V. 58A. N 12. P. 2683–2692. DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00014-8.
22. **Gafurov M.M., Aliev A.R.** Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations. *Spectrochim. Acta*. 2004. V. 60A. N 7. P. 1549–1555. DOI: 10.1016/j.saa.2003.06.004.
23. **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. *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. N 4. P. 752–757. DOI: 10.1134/S1063783417040035.
24. **Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Aliev A.R., Kirillov S.A., Prisyazhnyi V.D.** Spectroscopic study of the structural-dynamic properties and processes of solvation in the system of lithium nitrate – dimethyl sulfone. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 10. P. 54–59 (in Russian).
25. **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. V. 123. N 4. P. 587–589. DOI: 10.1134/S0030400X17100022.

Поступила в редакцию 15.04.2019  
Принята к опубликованию 15.11.2019

Received 15.04.2019  
Accepted 15.11.2019