

МОЛЕКУЛЯРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$, $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$

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

Амиль Ризванович Алиев*, Иса Расулович Ахмедов, Мурад Гаджикурбанович Какагасанов, Закир Амилович Алиев

Лаборатория оптических явлений в конденсированных средах, Институт физики им. Х. И. Амирханова, Дагестанский научный центр РАН, ул. Ярагского, 94, Махачкала, Дагестан, Россия, 367003
E-mail: amilaliev@rambler.ru *, analit0@mail.ru

Ахмед Магомедрасулович Амиров

Аналитический центр коллективного пользования, Дагестанский научный центр РАН, ул. Гаджиева, 45, Махачкала, Дагестан, Россия, 367025
E-mail: aamirov@mail.ru

В настоящей работе методами спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены процессы молекулярной релаксации в кристаллических нитрате натрия NaNO_3 , нитрите натрия NaNO_2 , нитрате калия KNO_3 , нитрите калия KNO_2 , а также в твердых бинарных солевых системах «нитрат натрия – нитрит натрия» $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и «нитрат калия – нитрит калия» $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$. Нами обнаружено, что время релаксации полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ молекулярного нитрат-аниона NO_3^- в твердой бинарной солевой системе «нитрат – нитрит» $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ или $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ меньше, чем в индивидуальном кристаллическом нитрате NaNO_3 или KNO_3 соответственно. Показано, что увеличение скорости внутримолекулярной релаксации объясняется наличием в бинарной системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний нитрат-иона NO_3^- . Этот релаксационный механизм нитрат-иона NO_3^- в бинарной системе связан с возбуждением колебания меньшей частоты другого аниона (нитрит-иона NO_2^-) и «рождением» решётчного колебания (фонона). Частота этого фонона равна разности частот колебаний нитрат-иона NO_3^- и нитрит-иона NO_2^- . Установлено, что условием реализации такого релаксационного механизма является то, что разность частот указанных колебаний нитрат-иона NO_3^- и нитрит-иона NO_2^- должна соответствовать области достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемой твердой бинарной солевой системы. Максимальная частота фононного спектра системы определяется ее температурой Дебая. Для ионных солевых систем температура Дебая всегда выше чем 200 К, а часто и больше чем 300 К. Поэтому в твердых бинарных солевых системах предложенный релаксационный механизм практически всегда актуален.

Ключевые слова: бинарные системы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация

MOLECULAR RELAXATION IN BINARY SYSTEMS $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$, $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$

A.R. Aliev, I.R. Akhmedov, M.G. Kakagasanov, Z.A. Aliev, A.M. Amirov

Amil R. Aliev*, Isa R. Akhmedov, Murad G. Kakagasanov, Zakir A. Aliev

Laboratory of Optical Phenomena in Condensed Matter, Amir Khanov Institute of Physics of Dagestan Scientific Center of the RAS, Yaragskogo st., 94, Makhachkala, Dagestan, 367003, Russia

E-mail: amilaliev@rambler.ru *, analit0@mail.ru

Akhmed M. Amirov

Analytical Center of Collective Use, Dagestan Scientific Center of the RAS, Gadzhieva st., 45, Makhachkala, Dagestan, 367025, Russia

E-mail: aamirov@mail.ru

In the present study, the molecular relaxation processes in crystalline sodium nitrate NaNO_3 , crystalline sodium nitrite NaNO_2 , crystalline potassium nitrate KNO_3 , crystalline potassium nitrite KNO_2 , and in solid binary salt systems sodium nitrate – sodium nitrite $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ and potassium nitrate - potassium nitrite $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ were studied with the Raman spectroscopic methods. We have found that the relaxation time of the fully symmetric vibration of $\nu_1 (A)$ of the molecular nitrate anion NO_3^- in the solid binary salt systems "nitrate – nitrite" $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ or $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ is lower than in the individual crystalline nitrate NaNO_3 or KNO_3 , respectively. It is shown that the increase in the rate of intramolecular relaxation is explained by the presence in the binary system of an additional relaxation mechanism of the vibrationally excited states of the nitrate ion NO_3^- . This relaxation mechanism of the nitrate ion NO_3^- in a binary system is associated with the excitation of a lower-frequency vibration of another anion (nitrite ion NO_2^-) and the "birth" of a lattice vibration (phonon). The frequency of this phonon is equal to the difference in the vibration frequencies of the nitrate ion NO_3^- and nitrite ion NO_2^- . It is established that the condition for the realization of such a relaxation mechanism is that the difference in the frequency of these oscillations of the nitrate ion NO_3^- and nitrite ion NO_2^- must correspond to the region of a sufficiently high density of states of the phonon spectrum of the solid binary salt system under study. The maximum frequency of the phonon spectrum of the system is determined by its Debye temperature. For ionic salt systems, the Debye temperature is always higher than 200 K, and often more than 300 K. Therefore, in the solid binary salt systems, the proposed relaxation mechanism is almost always relevant.

Keywords: molecular relaxation, binary systems, ionic crystals, Raman scattering, vibrational spectra

Для цитирования:

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

For citation:

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

ВВЕДЕНИЕ

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии дает богатую информацию о структурно-динамических свойствах конденсированной системы [1-7]. Такого рода исследования основаны на том факте, что ширина полос в колебательном спектре обратно пропорциональна времени молекулярной релаксации. При этом каждый из релаксационных

процессов дает вклад в общую ширину колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную и колебательную [8]:

$$\delta = \delta_v + \delta_R, \quad (1)$$

где δ – ширина колебательной линии; δ_v , δ_R – вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации. Процессы колебательной релаксации, в свою очередь, подразделяются на адиабатические и неадиабатические [9]:

$$\delta_v = \delta_{ad} + \delta_{nad}, \quad (2)$$

где δ_{ad} , δ_{nad} – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [10]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных, диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов [11, 12]. В последнем случае внутримолекулярная колебательная релаксация рассматриваемой моды сопровождается рождением колебания с меньшей частотой и некоторым возмущением ближайшего окружения.

Учитывая все это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [13-22]:

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_R. \quad (3)$$

Здесь δ_{dep} – вклад в ширину спектральной линии за счет колебательной дефазировки; δ_{dd} , δ_{id} , δ_{rep} – вклады за счет диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} – вклад за счет резонансной передачи колебательных квантов; δ_{imp} – вклад за счет процессов внутримолекулярного фононного распада колебательно-возбужденных состояний.

Исследованию сложных систем посвящено немало современных работ [23-27]. Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных твердых системах, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных твердых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. В работах [13-22] мы начали исследовать твердые бинарные системы «нитрат – перхлорат» и «карбонат – сульфат». Настоящая работа является продолжением этого исследования на примере твердых бинарных систем «нитрат – нитрит».

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические нитрат натрия NaNO_3 , нитрит натрия NaNO_2 , нитрат калия KNO_3 , нитрит калия KNO_2 , а также эквимольные бинарные твердые системы нитрат натрия – нитрит натрия $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и нитрат калия – нитрит калия $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$.

Низкотемпературная фаза нитрата натрия имеет ромбоэдрическую структуру кальцита, пространственная группа $R3c - D_{3d}^6$ [19, 20] (гексагональные решетки $P3c$ [28]). Низкотемпературная

фаза нитрата калия имеет псевдогексагональную орторомбическую структуру арагонита, пространственная группа $Pnma$ [20], по другим данным ромбическая решетка $Pmnb$ [16] или $Pmcb$ [18-21]. Температуры плавления NaNO_3 и KNO_3 равны $T_m(\text{NaNO}_3) = 306-307^\circ\text{C}$ и $T_m(\text{KNO}_3) = 334,5^\circ\text{C}$ соответственно [28-31]. По нашим данным $T_m(\text{NaNO}_3) = 304,9^\circ\text{C}$ (рис. 1), $T_m(\text{KNO}_3) = 329,3^\circ\text{C}$ (рис. 2). Нитраты натрия и калия переходят в разупорядоченные фазы $R3m$ при $T_{str}(\text{NaNO}_3) = 276^\circ\text{C}$ и $T_{str}(\text{KNO}_3) = 128-129^\circ\text{C}$, соответственно [28-31]. По нашим данным $T_{str}(\text{NaNO}_3) = 271,9^\circ\text{C}$ (рис. 1), $T_{str}(\text{KNO}_3) = 128,6^\circ\text{C}$ (рис. 2). Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей [32]. При нарушении плоской структуры NO_3^- в результате межмолекулярного взаимодействия в конденсированной среде можно ожидать понижения симметрии по схеме: $D_{3h} - C_{3v} - C_{2v} - C_s$. Для максимально симметричного (симметрия D_{3h}) свободного нитрат-иона характерны четыре колебания, активные в спектрах комбинационного рассеяния (КР): $\nu_1(A)$ – валентное полностью симметричное колебание (1050 см^{-1}), $\nu_2(B)$ – валентное асимметричное колебание (800 см^{-1}), $\nu_3(E)$ – неплоское деформационное дважды вырожденное колебание (1300 см^{-1}), $\nu_4(E)$ – плоское деформационное дважды вырожденное колебание (700 см^{-1}) [13, 32]. По данным наших измерений $\nu_1(\text{NaNO}_3) \approx 1060\text{ см}^{-1}$, $\nu_1(\text{KNO}_3) \approx 1040\text{ см}^{-1}$.

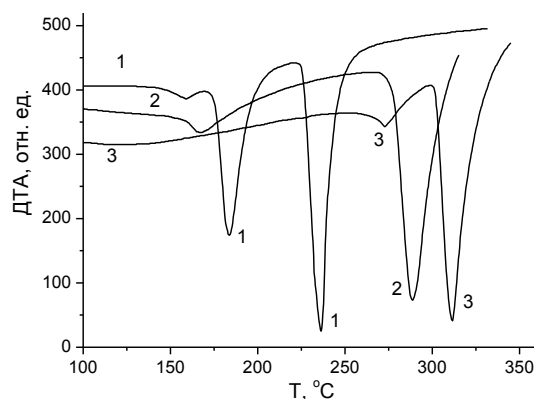


Рис. 1. Кривые ДТА: $0,5\text{NaNO}_3 - 0,5\text{NaNO}_2$ (1), NaNO_2 (2), NaNO_3 (3)

Fig. 1. DTA curves: $0.5\text{NaNO}_3 - 0.5\text{NaNO}_2$ (1), NaNO_2 (2), NaNO_3 (3)

Нитрит натрия NaNO_2 представляет собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллы ромбической сингонии, пространственная группа $Im2m$, температура сегнетоэлектрического фазового перехода $T_C = 163-164^\circ\text{C}$ [33, 34], температура плавления $T_m = 284^\circ\text{C}$ [28]. По нашим данным $T_C = 160^\circ\text{C}$, $T_m(\text{NaNO}_2) = 280^\circ\text{C}$ (рис. 1).

Низкотемпературная фаза нитрита калия KNO_2 имеет моноклинную структуру, пространственная группа $P2_1/m$, температура плавления KNO_2 равна $T_m = 440^\circ\text{C}$ [28]. По нашим данным (рис. 2) наблюдается структурный фазовый переход при 50°C , температура плавления равна 400°C .

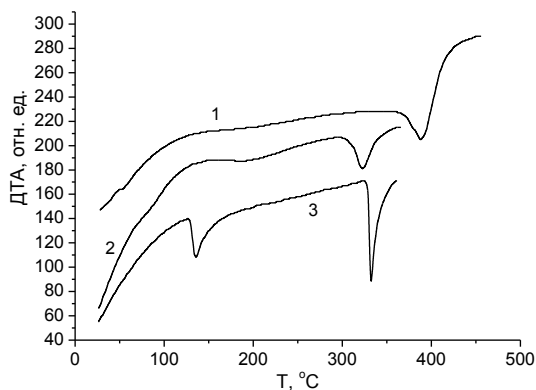


Рис. 2. Кривые ДТА: KNO_2 (1), $0,5\text{KNO}_2 - 0,5\text{KNO}_3$ (2), KNO_3 (3)
Fig. 2. DTA curves: KNO_2 (1), $0,5\text{KNO}_2 - 0,5\text{KNO}_3$ (2), KNO_3 (3)

Нитрит-ион NO_2^- характеризуется следующими активными в КР колебаниями: ν_1 – симметричное валентное колебание ($1323\text{--}1328\text{ см}^{-1}$), ν_2 – несимметричное валентное колебание ($1225\text{--}1235\text{ см}^{-1}$), ν_3 – симметричное деформационное колебание, $\nu_3(\text{NaNO}_2) \approx 825\text{--}830\text{ см}^{-1}$ [34], $\nu_3(\text{KNO}_2) \approx 870\text{--}880\text{ см}^{-1}$ [34].

Эквимольная система «нитрат – нитрит» приготавливалась смешиванием предварительно прогретых при температуре 150°C мелкодисперсных порошков нитрата и нитрита. Полученная смесь медленно нагревалась до температуры, при которой гарантированно расплавятся оба компонента. Затем полученная бинарная система медленно охлаждалась и кристаллизовалась. В такой системе концентрации анионов NO_3^- и NO_2^- совпадают. При этом происходит образование твердых растворов замещения и равномерное распределение анионов NO_3^- и NO_2^- по кристаллической решетке [20]. Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН (АЦКП ДНЦ РАН). Эквимольная система $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$, по данным наших калориметрических измерений (рис. 1), претерпевает два фазовых перехода при 155°C и 177°C , плавится при температуре 232°C . Эквимольная система $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$, по нашим данным (рис. 2), плавится при температуре 325°C .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дифференциальный термический анализ (ДТА, ДТА) проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH»)

при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1, 2) в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH».

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах комбинационного рассеяния (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 смещением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

Концентрационные изменения состава твердой системы также слабо проявляются в спектрах малых частот ионных кристаллов и расплавов, содержащих молекулярные ионы [35]. 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 $\lambda = 488\text{ нм}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_3(\text{NO}_2^-)$ от 800 до 1150 см^{-1} в температурном интервале $25\text{--}350^\circ\text{C}$. Ширина входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 мкм до 200 мкм . Положения максимумов колебательных полос фиксировали с точностью $\pm 0,5\text{ см}^{-1}$, а их ширина с точностью $\pm 0,1\text{ см}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0,5\text{ К}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [35, 36].

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в кристаллах NaNO_3 (1) и KNO_3 (1) и в бинарных системах $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ (2) и $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2) соответственно. Сравнение ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов NaNO_3 и

KNO_3 показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Попытки связать значения частот полносимметричного валентного колебания нитрат-иона с физическими параметрами одновалентных нитратов делались неоднократно [14]. Температурно-фазовую зависимость частот колебаний можно объяснить в рамках модели, согласно которой причина частотного сдвига связана с изменением равновесных длин связей и ангармоничности соответствующих колебаний сложного иона в результате нарушения теплового баланса [15].

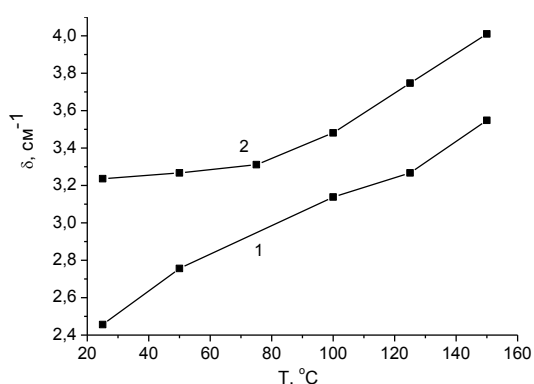


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{A}) \text{NO}_3^-$ в NaNO_3 (1) и в системе $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ (2)

Fig. 3. The temperature dependences of the width of the Raman line in the region of vibration of $\nu_1(\text{A}) \text{NO}_3^-$ in NaNO_3 (1) and in the $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ system (2)

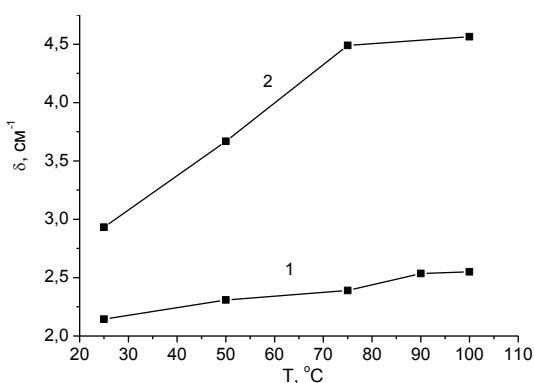


Рис. 4. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{A}) \text{NO}_3^-$ в KNO_3 (1) и в системе $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2)

Fig. 4. The temperature dependences of the width of the Raman line in the region of vibration of $\nu_1(\text{A}) \text{NO}_3^-$ in KNO_3 (1) and in the system $\text{KNO}_3\text{-KNO}_2$ (2)

Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных

твердых систем. Надо иметь в виду, что в бинарной твердой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твердых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания ν_i сложного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего ν_j колебания сложного иона другого сорта, а разница энергий передаваться фононам решетки. Такой неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях:

$$\nu_i > \nu_j, \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B T_D (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0,6938 \text{ cm}^{-1} \text{K}^{-1}, \quad (4)$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра в cm^{-1} , T_D – температура Дебая в К. Если $T_D = 200 \text{ K}$, то $\nu_m = 139 \text{ cm}^{-1}$. Если $T_D = 300 \text{ K}$, то $\nu_m = 208 \text{ cm}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_D > 200 \text{ K}$ и, соответственно, $\nu_m > 139 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную твердую систему, для которой выполняются условия (4).

Тогда ширину колебательной полосы бинарной твердой системы можно представить в виде:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{emp}} + \delta_{\text{R}}, \quad (5)$$

где δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим межмолекулярным обменом колебательными квантами.

В бинарных твердых системах «нитрат – нитрит» условие (4) выполняется, если в качестве колебания ν_i выбрать колебание $\nu_1(\text{NO}_3^-)$, $\nu_1(\text{NaNO}_3) \approx 1060 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1(\text{KNO}_3) \approx 1040 \text{ cm}^{-1}$, а в качестве колебания ν_j выбрать колебание $\nu_3(\text{NO}_2^-)$, $\nu_3(\text{NaNO}_2) \approx 830 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{KNO}_2) \approx 880 \text{ cm}^{-1}$ [34-36]. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 230 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и $\nu_i - \nu_j \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$.

Частоты внешних (фононных) колебаний NaNO_3 , KNO_3 не превышают 250, 180 cm^{-1} соответственно [32]. Эти значения можно рассматривать как максимальные частоты ν_m фононного спектра. Они согласуются с данными о температурах Дебая, которые в ряду нитратов NaNO_3 , KNO_3 убывают как 367-375 К, 230 К [32, 37]; $\nu_m(\text{NaNO}_3) = 255\text{-}260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_m(\text{KNO}_3) = 160 \text{ cm}^{-1}$. Температура Дебая для NaNO_2 есть $T_D(\text{NaNO}_2) = 333 \text{ K}$ [37], $\nu_m(\text{NaNO}_2) = 231 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому мы можем считать, что в бинарных твердых системах «нитрат – нитрит» разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний нитрат-иона и нитрит-иона будет не больше, чем максимальная частота ν_m фононного

спектра системы и условие (4) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК нитрат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК нитрит-иона и рождением решеточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [32, 37].

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твердых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации

колебательно-возбужденных состояний в бинарных твердых системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или молекулярными ионами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решеточного фонона, который забирает разницу между энергиями релаксирующего и возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы. Выводы настоящей работы хорошо согласуются с выводами наших статей [13-22], где мы сообщали о результатах исследования твердых бинарных систем «нитрат – перхлорат» и «карбонат – сульфат».

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (проект № 17-02-00920_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукшин В.Е.** Моноклинно-тетрагональный фазовый переход в оксиде гафния: исследования методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49. № 10. С. 1871–1875.
2. **Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В.** Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 92–98.
3. **Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Любушкин Р.А., Герус Ж.В.** Свойства легированных азотом аморфных углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 68–73.
4. **Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н.** Дискретные этапы фазового перехода алмаз-графит при отжиге наноалмазов в широкой температурной области. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 50–56.
5. **Матвейчук Ю.В.** ИК-Фурье-спектроскопическое исследование растворов вольфрамата и молибдата натрия в широком диапазоне рН. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 56–63.
6. **Кульпина Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Хмылова О.Е., Петухова Н.В., Газахова С.И.** Использование ИК спектроскопии для изучения структуры низкомолекулярных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 44–50.
7. **Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М.** Роданидные комплексы d-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH₄Cl на способ координации ионов SCN⁻ методом ИК-Фурье-спектрометрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 34–41.
8. **Aliev A.R., Gadzhiev A.Z.** Raman spectra and vibrational relaxation in molten thiocyanates. *J. Molec. Liq.* 2003. V. 107. N 1-3. P. 59–67.

REFERENCES

1. **Voronko Yu.K., Sobol A.A., Shukshin V.E.** Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconium and hafnium dioxides: A high-temperature Raman scattering investigation. *Phys. Solid State*. 2007. V. 49. N 10. P. 1963 – 1968.
2. **Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Gnedekov S.V.** Lignin, its graphitized and fluorinated derivatives: prospects of application as active component of lithium batteries. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 92–98 (in Russian).
3. **Poplavskiy A.I., Kolpakov A.Ya., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Lyubushkin R.A., Gerus Zh.V.** Properties of nitrogen-doped amorphous carbon coatings obtained by impulse vacuum-arc method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 68–73 (in Russian).
4. **Kornienko N.E., Kirichenko A.N.** Discrete steps of diamond-graphite phase transition at annealing of nanodiamonds in wide temperature range. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 50–56 (in Russian).
5. **Matveichuk Yu.V.** IR Fourier spectroscopic study of solutions of sodium tungstate and molybdate in a wide range of pH. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 56–63 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017601.5335.
6. **Kul'pina Yu. N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Khmylova O.E., Petukhova N.V., Gazakhova S.I.** Using IR spectroscopy to study the structure of low-modulus zeolites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 44–50 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017605.5405.
7. **Matveichuk Yu.V., Rakhman'ko E.M.** Rodanid complexes of d-metals: the study of the influence of the concentration of KNCS and NH₄Cl on the method of coordination of SCN⁻ ions by IR-Fourier spectrometry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 34–41 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017607.5553.
8. **Aliev A.R., Gadzhiev A.Z.** Raman spectra and vibrational relaxation in molten thiocyanates. *J. Molec. Liq.* 2003. V. 107. N 1-3. P. 59–67.

9. **Gafurov M.M., Aliev A.R.** Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations. *Spectrochim. Acta Part A*. 2004. V. 60. N 7. P. 1549-1555.
10. **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.
11. **Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Крамынин С.П.** Колебательные спектры системы $\text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. *Журн. приклад. спектроск.* 2012. Т. 79. № 2. С. 200-205.
12. **Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю.** Спектры комбинационного рассеяния и строение систем $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$. *Журн. структур. химии*. 2015. Т. 56. № 3. С. 457-465.
13. **Алиев А.Р., Гафуров М.М.** Особенности колебательной релаксации в бинарных солевых системах. *Журн. физич. химии*. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
14. **Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R.** Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems. *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 359. N 3-4. P. 262-266.
15. **Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Амиров А.М.** Молекулярная релаксация в твердых бинарных системах $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$. *Изв. вузов. Физика*. 2018. Т. 61. № 2. С. 80-86.
16. **Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р.** Спектры комбинационного рассеяния света в бинарных солевых системах «нитрат – перхлорат». *Вестн. Дагестан. гос. ун-та*. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
17. **Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г.** Структурно-динамические свойства нанокompозитов $\text{LiNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 10. С. 2011-2017.
18. **Амиров А.М., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш.** Анализ системы $\text{KNO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. № 9. С. 1864-1866.
19. **Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И.** Молекулярная релаксация в бинарных системах $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ и $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$. *Вестн. Дагестан. гос. ун-та. Сер. 1. Естеств. науки*. 2017. Т. 32. № 2. С. 29-38.
20. **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.
21. **Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А.** Релаксация колебательно-возбужденных состояний и неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами в твердых бинарных системах. *Инженер. физика*. 2017. № 8. С. 84-93.
22. **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.
23. **Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г.** Система $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 46-49.
9. **Gafurov M.M., Aliev A.R.** Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations. *Spectrochim. Acta Part A*. 2004. V. 60. N 7. P. 1549-1555.
10. **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 solvation processes in the lithium-dimethyl sulfone nitrate system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 10. P. 54-59 (in Russian).
11. **Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Kramynin S.P.** Vibrational spectra of the $\text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ system. *J. Appl. Spectrosc.* 2012. V. 79. N 2. P. 184-188.
12. **Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Aliev A.R., Amirov A.M., Kubataev Z.Yu.** Raman spectra and structure of $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ systems. *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. N 3. P. 428-435.
13. **Aliev A.R., Gafurov M.M.** Features of vibrational relaxation in binary salt systems. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 75. N 3. P. 418 - 421.
14. **Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R.** Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems. *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 359. N 3-4. P. 262-266.
15. **Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Amirov A.M.** Molecular relaxation in solid binary systems $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$. *Russ. Phys. J.* 2018. V. 61. N 2. P. 80-86.
16. **Aliev Z.A., Kakagasanov M.G., Aliev A.R., Akhmedov I.R.** Spectra of Raman scattering of light in binary salt systems "nitrate – perchlorate". *Vestn. Dagestan State University*. 2015. V. 30. N 6. P. 56-61 (in Russian).
17. **Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Amirov A.M., Kubataev Z.Yu., Kakagasanov M.G.** Structural and dynamic properties of $\text{LiNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites. *Phys. Solid State*. 2015. V. 57. N 10. P. 2066-2072.
18. **Amirov A.M., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh.** Study of the $\text{KNO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ system by differential scanning calorimetry. *Phys. Solid State*. 2016. V. 58. N 9. P. 1930-1932.
19. **Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Akaveva A.I.** Molecular relaxation in binary systems $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ and $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$. *Vestn. Dagestan State University. Ser. 1. Estesstv. Nauki*. 2017. V. 32. N 2. P. 29-38 (in Russian).
20. **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 binary solid systems. *Phys. Solid State*. 2017. V. 59. N 4. P. 752-757.
21. **Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A.** Relaxation of vibrationally excited states and inelastic intermolecular exchange of vibrational quanta in solid binary systems. *Inzhener. Fizika*. 2017. N 8. P. 84-93 (in Russian).
22. **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.
23. **Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G.** $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 46-49 (in Russian).

24. Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К. Расчет кривых плавления многокомпонентных силикатных систем. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 50–54.
25. Мухтарова З.М. Фазовые равновесия в системе YbTe – Yb₃Ge₅. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 64–67.
26. Омарова С.М., Вердиев Н.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Дворянчиков В.И., Некрасов Д.А. Стабильный тетраэдр LiF – LiCl – Li₂SO₄ – NaCl. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 57–62.
27. Вердиев Н.Н., Омарова С.М., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Гасангаджиева У.Г., Дворянчиков В.И. Система (LiF)₂ – (NaF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 77–82.
28. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1992. Т. 3. С. 183, 263.
29. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Стукова Е.В., Cheng Tien, Michel D. Диэлектрические свойства кристаллических бинарных смесей KNO₃ – AgNO₃ в нанопористых силикатных матрицах. *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 2. С. 365–369.
30. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Шацкая Ю.А., Michel D. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO₃ в порах наноразмерных силикатных матриц MCM-41. *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 3. С. 594–599.
31. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Патрушев Ю.В. Фазовые переходы в KNO₃, введенном в поры регулярной наноразмерной пленки MCM-41. *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. № 12. С. 2439–2443.
32. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. Теоретическое исследование термодинамических свойств нитратов лития, натрия, калия. *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. № 8. С. 1651–1658.
33. Барышников С.В., Стукова Е.В., Чарная Е.В., Cheng Tien, Lee M.K., Bohlmann W., Michel D. Диэлектрические и ЯМР-исследования нанопористых матриц, заполненных нитритом натрия. *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48. № 3. С. 551–557.
34. Горелик В.С., Пятышев А.Ю., Крылов А.С. Комбинационное рассеяние света в области фазового перехода в кристаллах нитрита натрия. *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. № 1. С. 163–169.
35. Gafurov M.M., Aliev A.R., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. The peculiarities of spectral manifestations of high-voltage electric discharge in different phase states of ion systems. *Spectrochim. Acta Part A*. 2013. V. 114. P. 563–568.
36. 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.
37. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Полиморфные превращения типа ориентационный порядок – беспорядок. Часть II. Азотсодержащие ионномолекулярные кристаллы натрия. *Изв. Томск. политехн. ун-та*. 2004. Т. 307. № 6. С. 11–17.
24. Volokitin O.G., Skripnikova N.K. Calculation of melting curves of multi component silicate systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 50–54 (in Russian).
25. Mukhtarova Z.M. Phase equilibria in the YbTe – Yb₃Ge₅ system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 64–67 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017601.5144.
26. Omarova S.M., Verdiev N.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Dvoryanchikov V.I., Nekrasov D.A. Stable tetrahedron of LiF – LiCl – Li₂SO₄ – NaCl. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 57–62 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017605.5509
27. Verdiev N.N., Omarova S.M., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Gasangadzhieva U.G., Dvoryanchikov V.I. (LiF)₂ – (NaF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄ system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 77–82 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017606.5537.
28. Chemical Encyclopedia. M.: Sovetskaya Entsiklopediya. 1992. V. 3. p. 183, 263 (in Russian).
29. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskii A.Yu., Stukova E.V., Tien C., Michel D. Dielectric properties of crystalline binary KNO₃—AgNO₃ mixtures embedded in nanoporous silicate matrices. *Phys. Solid State*. 2010. V. 52. N 2. P. 392 – 396.
30. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskii A.Yu., Shatskaya Yu.A., Michel D. Dielectric and calorimetric investigations of KNO₃ in pores of nanoporous silica matrices MCM-41. *Phys. Solid State*. 2012. V. 54. N 3. P. 636 – 641.
31. Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Milinskii A.Yu., Patrushev Yu.V. Phase transitions in KNO₃ embedded in MCM-41 films with regular nanopores. *Phys. Solid State*. 2013. V. 55. N 12. P. 2566 – 2570.
32. Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N. Theoretical study of the thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium nitrates. *Phys. Solid State*. 2013. V. 55. N 8. P. 1765 – 1772.
33. Baryshnikov S.V., Stukova E.V., Charnaya E.V., Tien C., Lee M.K., Bohlmann W., Michel D. Dielectric and NMR studies of nanoporous matrices loaded with sodium nitrite. *Phys. Solid State*. 2006. V. 48. N 3. P. 593–599.
34. Gorelik V.S., Pyatyshev A.Yu., Krylov A.S. Raman scattering in sodium nitrite crystals near the phase transition. *Phys. Solid State*. 2016. V. 58. N 1. P. 170–176.
35. Gafurov M.M., Aliev A.R., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. The peculiarities of spectral manifestations of high-voltage electric discharge in different phase states of ion systems. *Spectrochim. Acta Part A*. 2013. V. 114. P. 563–568.
36. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Features of structural phase transitions in ion-molecular crystals of perchlorates. *Fizika Nverdogo Tela*. 2018. V. 60. N 6. P. 1191–1201 (in Russian).
37. Belomestnykh V.N., Tesleva E.P. Polymorphic transformations of type orientation order – disorder. Part II. Nitrogen containing ionomoelectric crystals of sodium. *Izv. Tomsk. Politekh. Un-ta*. 2004. V. 307. N 6. P. 11 – 17 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.01.2018
Принята к опубликованию 14.05.2018

Received 22.01.2018
Accepted 14.05.2018