

11,09,04

Предпереходные явления в области фазовых переходов первого рода в ионно-молекулярных кристаллах

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

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в Редакцию 30 декабря 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принята к публикации 10 января 2020 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфатах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , перхлоратах NaClO_4 , KClO_4 и нитратах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что в исследованных системах фазовые переходы первого рода носят растянутый характер: в сульфатах, карбонатах и перхлоратах — это структурные фазовые переходы, а в нитратах — это фазовый переход „кристалл–расплав“. Обнаружено существование предпереходной области во всех исследованных кристаллах.

Ключевые слова: ионные кристаллы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предпереход, расплав, предплавление.

DOI: 10.21883/FTT.2020.06.49344.34M

1. Введение

Исследованиям фазовых переходов в кристаллах в последние годы уделяется большое внимание [1–16]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода „кристалл–расплав“ имеют место явления предплавления [17,18]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [19–22]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [23–26].

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

В работах [27–30] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах KPb_2Br_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$, KPb_2Cl_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. При повышении температуры разность показателей преломления сначала изменялась линейно и незначительно, а за 30–130 К до температуры фазового перехода наблюдается аномальное поведение двупреломления. Эта особая температурная точка на температурных зависимостях. В этих кристаллах в широком интервале температур выше фазового перехода наблюдались сильные предпереходные явления, растянутые по температуре на 30–70 К.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работах [31–34]. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [35–40].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной

спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [41,42]. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы. Этими параметрами являются положение максимума (частота ν) и ширина w спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах (ν , w) этой системы.

Поэтому исследование предпереходных явлений при фазовых переходах первого рода в кристаллах методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при структурном фазовом превращении и плавлении. 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 [43,44]. 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 [45]. 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 объектов исследования нами были выбраны сульфаты и карбонаты лития, натрия и калия (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3), перхлораты натрия и калия (NaClO_4 ,

KClO₄) и нитраты кальция, стронция и бария (Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂). Указанные соли содержат симметричные молекулярные анионы SO₄²⁻, CO₃²⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, имеющие определенные наборы нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи структурного превращения или плавления позволит обнаружить предпереходную область. Исследование фазового перехода в данных кристаллах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах. В литературе мало данных посвященных исследованиям именно этих классов ионных соединений. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в сульфатах, карбонатах и перхлоратах щелочных металлов и вблизи плавления в нитратах щелочноземельных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР сульфатов и карбонатов лития, натрия и калия, перхлоратов натрия и калия в окрестности структурного фазового перехода и нитратов кальция, стронция и бария вблизи плавления с целью выявить предпереходную область при фазовых переходах первого рода.

2. Объекты исследования

Сульфат лития Li₂SO₄ представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решеткой пространственной группы C_{2h}⁵(P2₁/c). Переход в кубическую форму пространственной группы T_d³(I43m) происходит при температуре T_s = 848–859 К, температура плавления равна T_m = 1131–1133 К [46–48]. По нашим данным T_s = 847 К (рис. 1), T_m = 1130 К [13].

Сульфат натрия Na₂SO₄ представляет собой бесцветный кристалл, известный в четырех полиморфных модификациях. При температурах ниже 185°С имеет место ромбическая α-модификация пространственной группы D_{2h}²⁴(Fddd). В интервале температур 458–514 К существует ромбическая β-модификация. При температурах 514–870 К устойчива гексагональная γ-модификация пространственной группы C_{6v}⁴(P6₃mc). При температурах выше 870 К имеет место ромбическая модификация [46]. По данным [47,48] структурный фазовый переход происходит при T_s = 520–522 К, по нашим данным T_s = 524 К (рис. 1). Температура плавления T_m = 1157 К [46–49], по нашим данным T_m = 1157 К [13].

Сульфат калия K₂SO₄ есть бесцветный кристалл ромбической сингонии пространственной группы D_{2h}¹⁶(Pnam). Переход в гексагональную модификацию пространственной группы D_{6h}⁴(P6₃/mmc) происходит при T_s = 856–857 К [46–48], по нашим данным T_s = 854 К (рис. 1). Температура плавления равна T_m = 1342–1347 К [46–49], по нашим данным T_m = 1343 К [13].

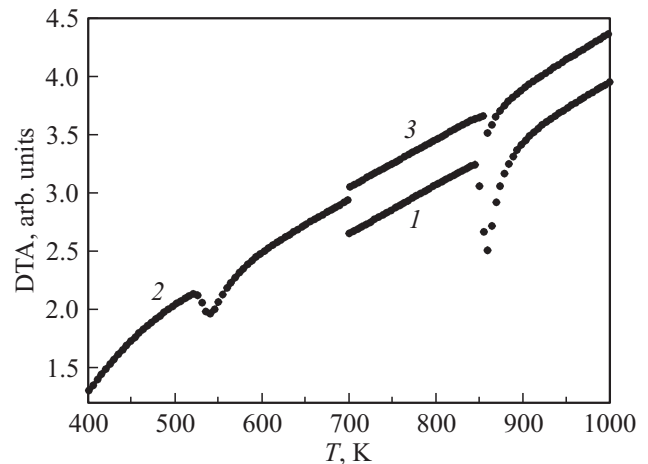


Рис. 1. Кривые дифференциального термического анализа (DTA) для сульфатов лития Li₂SO₄ (1), натрия Na₂SO₄ (2) и калия K₂SO₄ (3).

Карбонат лития Li₂CO₃ представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решеткой пространственной группы C_{2h}⁶(C2/c), температура плавления равна T_m = 993–1005 К [46–48]. По некоторым данным [47] при T_s = 683 К в Li₂CO₃ происходит структурный фазовый переход.

Карбонат натрия Na₂CO₃ представляет собой бесцветный кристалл. При температурах ниже 623 К [46,48] существует α-модификация с моноклинной решеткой пространственной группы C₂³(C2) или C₃⁵(Cm). В интервале температур 632–752 К существует β-модификация с моноклинной кристаллической решеткой, а выше 758 К — гексагональная γ-модификация пространственной группы C_{6v}⁴(P6₃mc) [46,48,49]. Температура плавления равна T_m = 1123–1131 К [46–49].

Карбонат калия K₂CO₃ — это бесцветный кристалл моноклинной сингонии пространственной группы C_{2h}⁵(P2₁/c). Переход в гексагональную модификацию происходит при температуре T_s = 693–695 К [46,48]. Температура плавления T_m = 1164–1178 К [46–49].

Перхлорат лития LiClO₄ представляет собой бесцветный кристалл гексагонального типа группы C_{6v}⁴(P6₃mc), температура плавления которого равна T_m = 520 К (по другим данным T_m = 509 К), температура разложения составляет 673 К [46]. По нашим данным T_m(LiClO₄) = 517 К (рис. 2).

Перхлорат натрия NaClO₄ по известным данным имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную орторомбическую D_{2h}¹⁷(Cmcm) и высокотемпературную ГЦК O_h⁵(Fm3m), температура перехода равна T_{str}(NaClO₄) = 579–581 К, температура плавления T_m = 742 К [46]. По нашим данным T_s(NaClO₄) = 581 К, T_m(NaClO₄) = 745 К (рис. 2).

Низкотемпературная фаза перхлората калия KClO₄ имеет орторомбическую структуру типа барита, пространственная группа D_{2h}¹⁶(Pnma). При T_s(KClO₄) = 573 К происходит переход в кубическую структуру с пространственной группой T⁴(P2₁3), температура

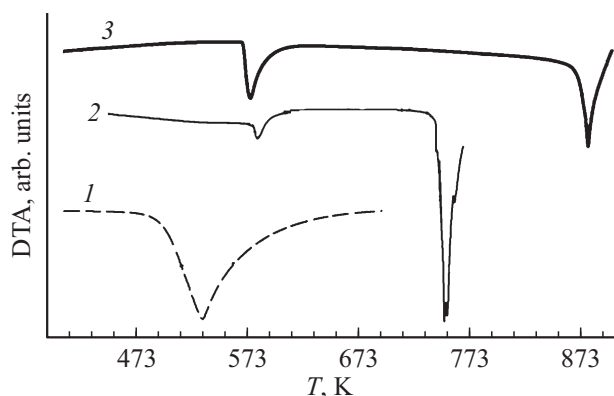


Рис. 2. Кривые дифференциального термического анализа (DTA) для перхлоратов лития LiClO_4 (1), натрия NaClO_4 (2) и калия KClO_4 (3).

плавления $T_m(\text{KClO}_4) = 853 \text{ K}$ [46]. По нашим данным $T_{\text{str}}(\text{KClO}_4) = 571 \text{ K}$, $T_m(\text{KClO}_4) = 863 \text{ K}$ (рис. 2).

Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.762 \text{ nm}$, $z = 4$, пространственная группа — $T_h^6 - Pa\bar{3}$); температура плавления $T_m = 834 \text{ K}$ [46].

Нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.781 \text{ nm}$, $z = 4$, пространственная группа — $T_h^6 - Pa\bar{3}$); температура плавления $T_m = 918 \text{ K}$ [46].

Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.813 \text{ nm}$, пространственная группа $T^4 - P2_13$); температура плавления $T_m = 868 \text{ K}$ [46].

3. Эксперимент

Дифференциальный термический анализ DTA проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter („NETZSCH“) при скорости нагрева 20 K/min 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 КР твердой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

В то же время, изменения структуры и динамики твердой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих

внутренним модам молекулярных ионов, для получения 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 $\lambda = 488 \text{ nm}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 850 до 1170 cm^{-1} в области валентных полностью симметричных колебаний $\nu_1(A)$ сульфат-иона $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 960 - 1006 \text{ cm}^{-1}$, карбонат-иона $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040 - 1080 \text{ cm}^{-1}$, перхлорат-иона $\nu_1(\text{ClO}_4^-) \approx 920 - 950 \text{ cm}^{-1}$, нитрат-иона $\nu_1(\text{NO}_3^-) \approx 1030 - 1060 \text{ cm}^{-1}$ в температурном интервале $293 - 950 \text{ K}$. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от $100 \mu\text{m}$ до $200 \mu\text{m}$. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0.5 \text{ K}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [50–55].

На рис. 3 показаны спектры КР сульфатов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 в области колебания $\nu_1(A)$ сульфат-иона SO_4^{2-} . На рис. 4 показаны спектры КР карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 в области колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} . На рис. 5 показаны спектры КР перхлоратов NaClO_4 и KClO_4 в области колебания $\nu_1(A)$ перхлорат-иона ClO_4^- . Рис. 6. показаны спектры КР нитратов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в области колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- . Контур рассматриваемых колебаний резко поляризованы (изотропное рассеяние) и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 7–12 представлены температурные зависимости частот ν (рис. 7, 9, 11), ширин w и интенсивностей I (рис. 8, 10, 12) контура $\nu_1(A)$ колебания SO_4^{2-} в суль-

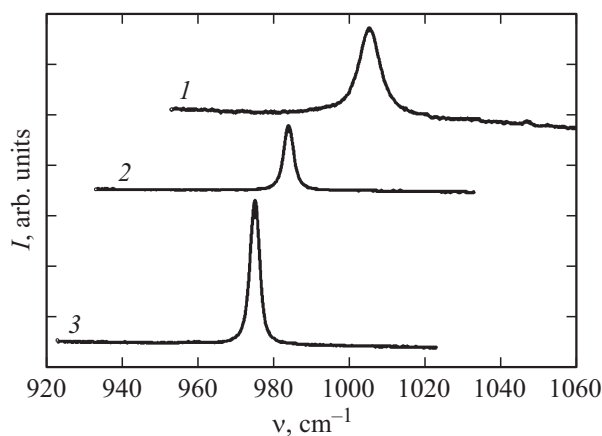


Рис. 3. Спектры КР сульфатов лития Li_2SO_4 (1), натрия Na_2SO_4 (2) и калия K_2SO_4 (3) в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ сульфат-иона SO_4^{2-} при температурах $T = 298 \text{ K}$ (1), 293 K (2, 3) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора $150 \mu\text{m}$ (1), $100 \mu\text{m}$ (2, 3).

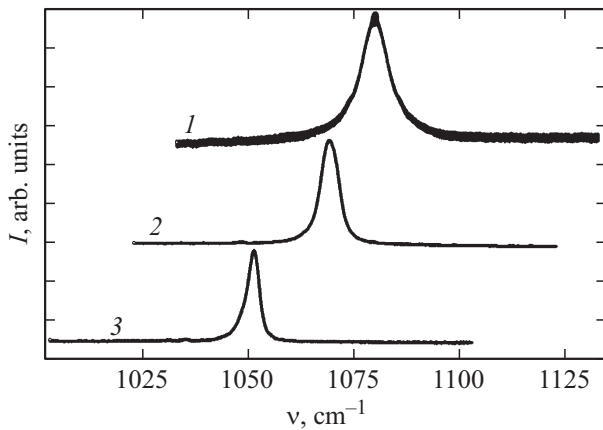


Рис. 4. Спектры КР карбонатов лития Li_2CO_3 (1), натрия Na_2CO_3 (2) и калия K_2CO_3 (3) в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(\text{A})$ карбонат-иона CO_3^{2-} при температуре $T = 473$ К и ширинах входной и выходной щелей монохроматора $150 \mu\text{m}$ (1), $100 \mu\text{m}$ (2, 3).

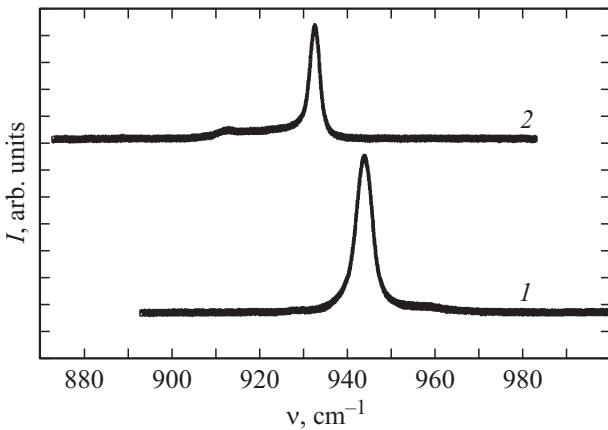


Рис. 5. Спектры КР перхлоратов натрия NaClO_4 при $T = 308$ К (1) и калия KClO_4 при $T = 313$ К (2) в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(\text{A})$ перхлорат-иона ClO_4^- при ширинах входной и выходной щелей монохроматора $150 \mu\text{m}$.

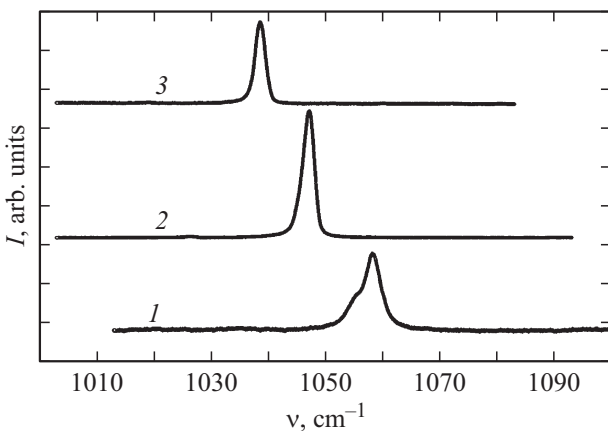


Рис. 6. Спектры КР нитратов кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (1), стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (2), бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (3) в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(\text{A})$ нитрат-иона NO_3^- при температуре $T = 298$ К и ширинах входной и выходной щелей монохроматора $100 \mu\text{m}$.

фатах Li_2SO_4 (рис. 7, 8), Na_2SO_4 (рис. 9, 10) и K_2SO_4 (рис. 11, 12).

На рис. 13–18 представлены температурные зависимости частот ν (рис. 13, 15, 17), ширины w и интенсивностей I (рис. 14, 16, 18) контура $\nu_1(\text{A})$ колебания CO_3^{2-} в карбонатах Li_2CO_3 (рис. 13, 14), Na_2CO_3 (рис. 15, 16) и K_2CO_3 (рис. 17, 18).

На рис. 19–22 представлены температурные зависимости частот ν (рис. 19, 21), ширины w и интенсивностей I (рис. 20, 22) контура $\nu_1(\text{A})$ колебания ClO_4^- в перхлоратах NaClO_4 (рис. 19, 20) и KClO_4 (рис. 21, 22).

На рис. 23–28 представлены температурные зависимости частоты ν (рис. 23, 25, 27), ширины w и интенсивности I (рис. 24, 26, 28) контура $\nu_1(\text{A})$ колебания NO_3^- в нитратах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 23, 24), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 25, 26), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 27, 28).

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. Вместе с тем для каждого кристалла наблюдаются свои особенности изменения спектров при температурных изменениях и фазовых превращениях. Поэтому ниже приведем обсуждение применительно к каждой соли в отдельности.

4. Обсуждение

На рис. 7 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(\text{A})$ аниона SO_4^{2-} в сульфате лития Li_2SO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 650\text{--}700$ 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 ($T_s \approx 850$ К) частота резко уменьшается. Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате лития Li_2SO_4 .

На рис. 8 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(\text{A})$ аниона SO_4^{2-} в сульфате лития Li_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при $T_p = 650\text{--}700$ К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Интенсивность резко возрастает при $T_p = 650$ К, а затем постепенно уменьшается. Ширина при $T_p = 650$ К начинает увеличиваться медленнее и резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 850$ К). Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате лития Li_2SO_4 .

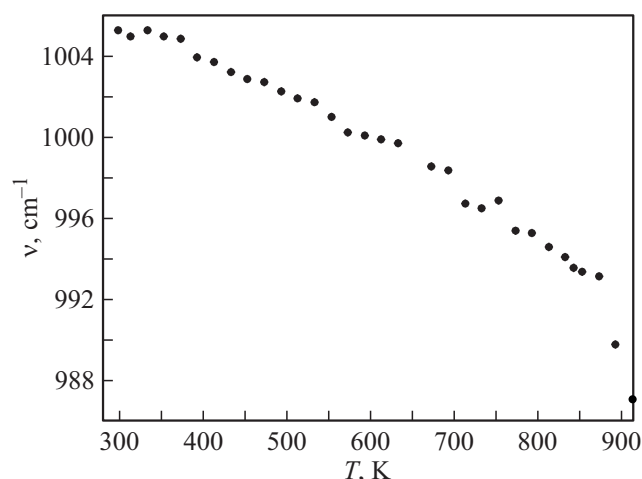


Рис. 7. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате лития Li_2SO_4 .

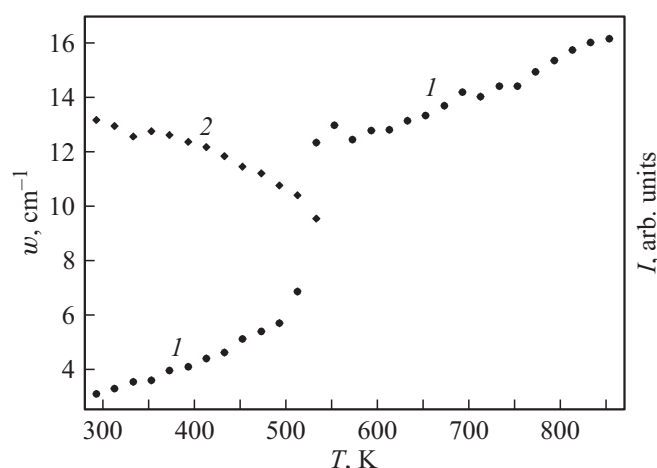


Рис. 10. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате натрия Na_2SO_4 .

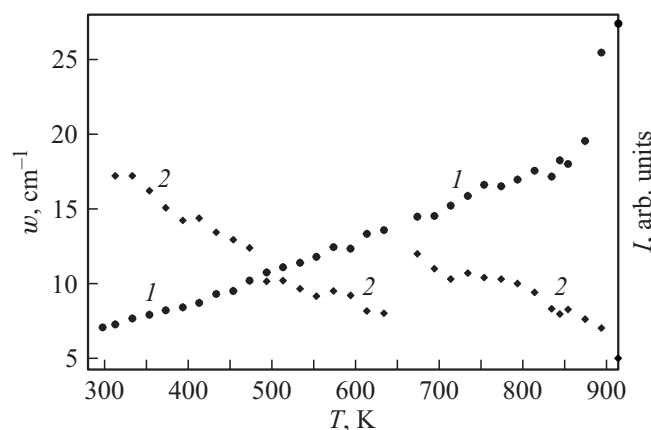


Рис. 8. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате лития Li_2SO_4 .

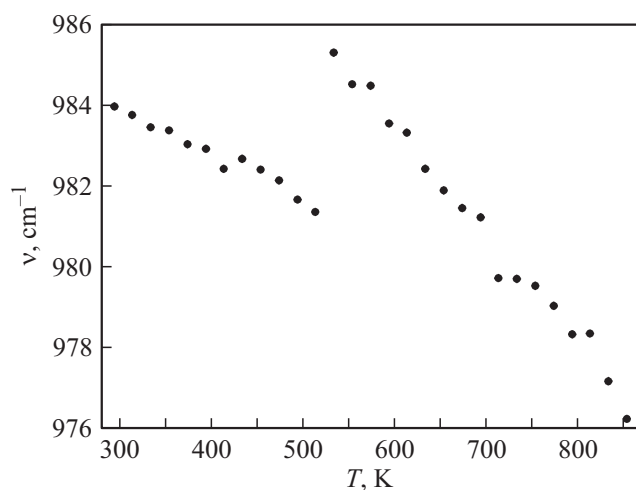


Рис. 9. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате натрия Na_2SO_4 .

На рис. 9 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате натрия Na_2SO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 400$ 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 ($T_s = 520\text{--}525$ К) частота резко увеличивается, уменьшаясь при дальнейшем увеличении температуры. Таким образом, в интервале температур от 400 до 520 К имеет место предпереходная область в сульфате натрия Na_2SO_4 .

На рис. 10 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате натрия Na_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем $T_p = 400$ К, ширина $w(T)$ возрастает, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно. Ширина полосы резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 520\text{--}525$ К). Таким образом, в интервале температур от 400 до 520 К имеет место предпереходная область в сульфате натрия Na_2SO_4 .

На рис. 11 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате калия K_2SO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 650$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) уменьшение частоты приостанавливается. Таким образом, в интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате калия K_2SO_4 .

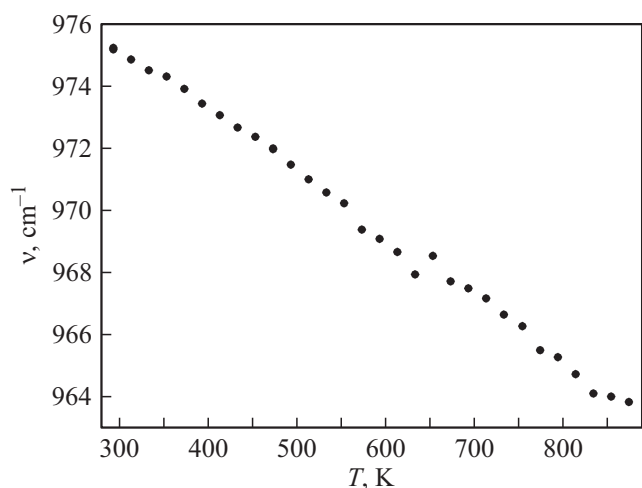


Рис. 11. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 .

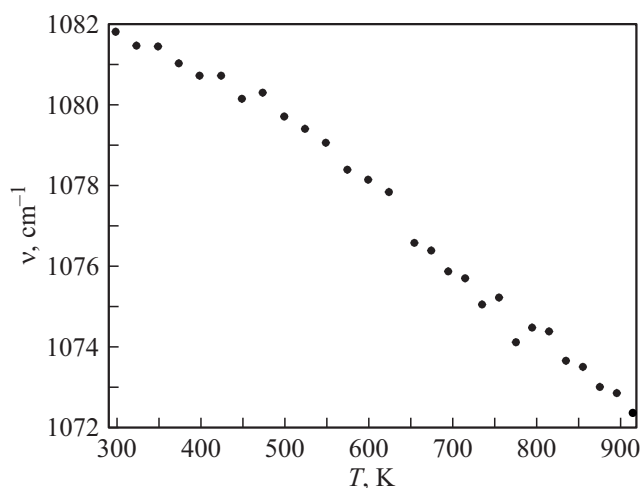


Рис. 13. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате лития Li_2CO_3 .

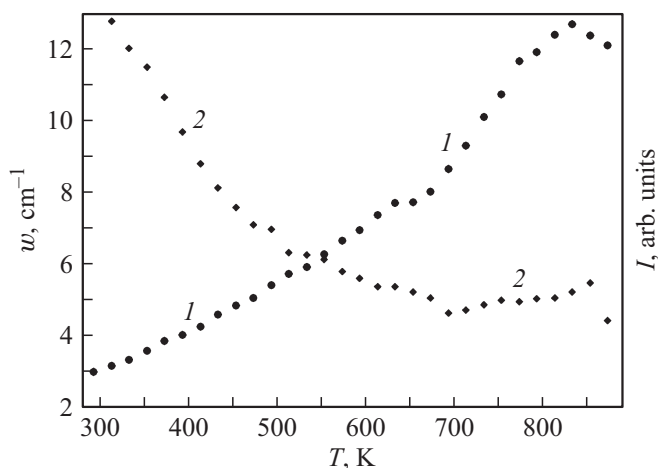


Рис. 12. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 .

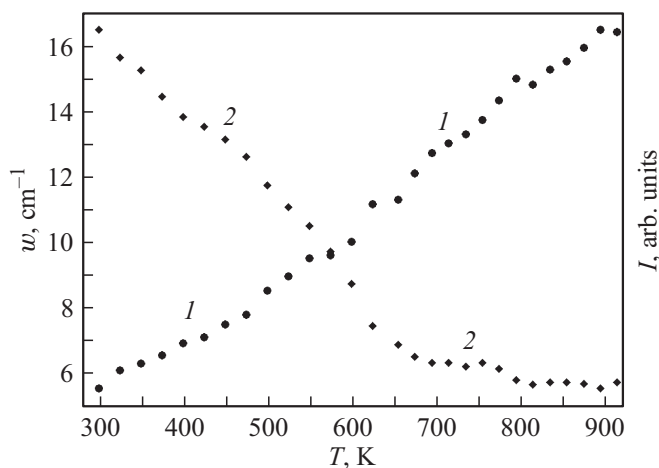


Рис. 14. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате лития Li_2CO_3 .

На рис. 12 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате калия K_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при $T_p = 650$ К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается и в интервале температур 650–850 К интенсивность остается почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 854$ К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при $T_p = 650$ К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ($T_s = 854$ К) рост ширины замедляется и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) имеет место уменьшение ширины. Таким образом, в

интервале температур от 650 до 850 К имеет место предпереходная область в сульфате калия K_2SO_4 .

На рис. 13 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате лития Li_2CO_3 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 550$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит медленнее. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 650$ К) частота резко уменьшается. Таким образом, в интервале температур от 550 до 650 К имеет место предпереходная область в карбонате лития Li_2CO_3 .

На рис. 14 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона

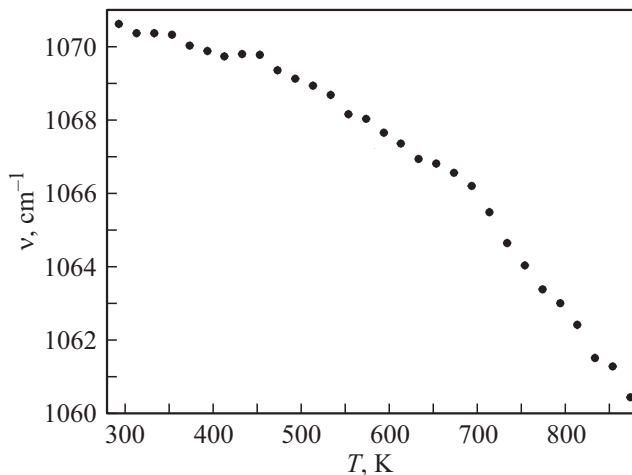


Рис. 15. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате натрия Na_2CO_3 .

CO_3^{2-} в карбонате лития Li_2CO_3 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при $T_p = 550$ К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Интенсивность при $T_p = 550$ К резко уменьшается, а при 650 К это уменьшение замедляется. Ширина при $T_p = 550$ К испытывает перегиб, а при 650 К резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода. Таким образом, в интервале температур от 550 до 650 К имеет место предпереходная область в карбонате лития Li_2CO_3 .

На рис. 15 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате натрия Na_2CO_3 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 520$ – 530 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 620$ – 630 К) имеет место определенная особенность температурной зависимости $\nu(T)$. Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в карбонате натрия Na_2CO_3 .

На рис. 16 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате натрия Na_2CO_3 . С ростом температуры ширина и интенсивность практически не меняются. При температурах, больших чем $T_p = 520$ – 530 К, ширина $w(T)$ начинает возрастать, а интенсивность $I(T)$ начинает уменьшаться. Ширина резко возрастает, а интенсивность резко уменьшается в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 620$ – 630 К). Таким образом, в интервале температур от 520 до 620 К имеет место предпереходная область в карбонате натрия Na_2CO_3 .

На рис. 17 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 600$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота практически не меняется. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 690$ – 695 К) имеет место скачок частоты вниз. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в K_2CO_3 .

На рис. 18 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшает-

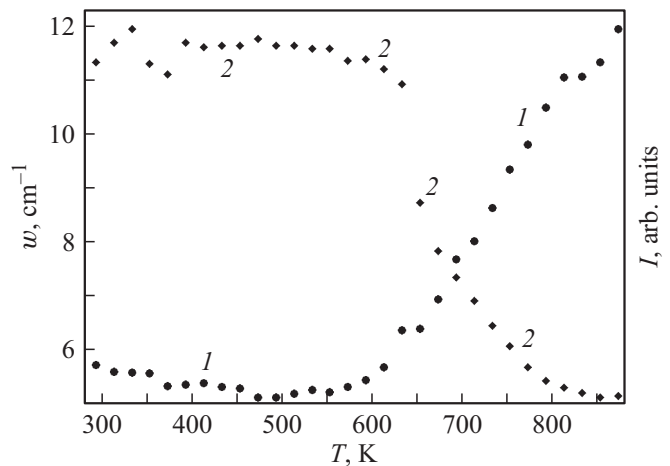


Рис. 16. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате натрия Na_2CO_3 .

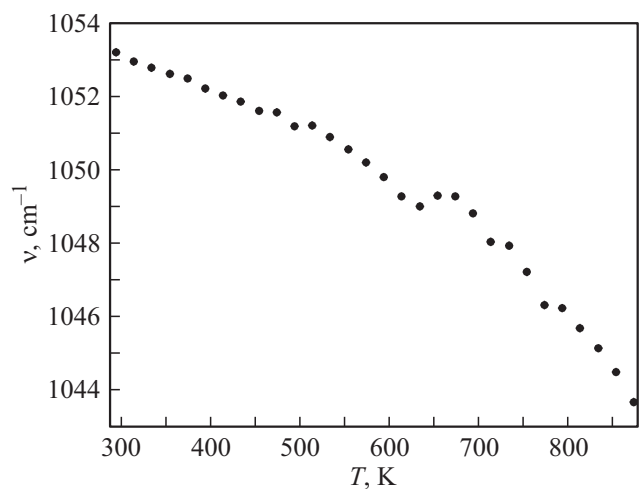


Рис. 17. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 .

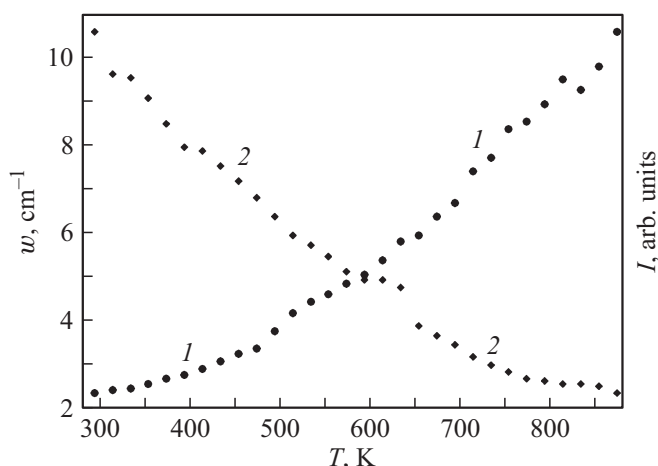


Рис. 18. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 .

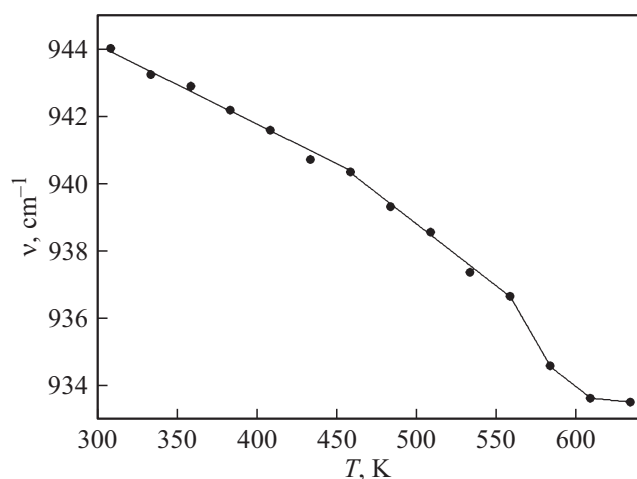


Рис. 19. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате натрия NaClO_4 .

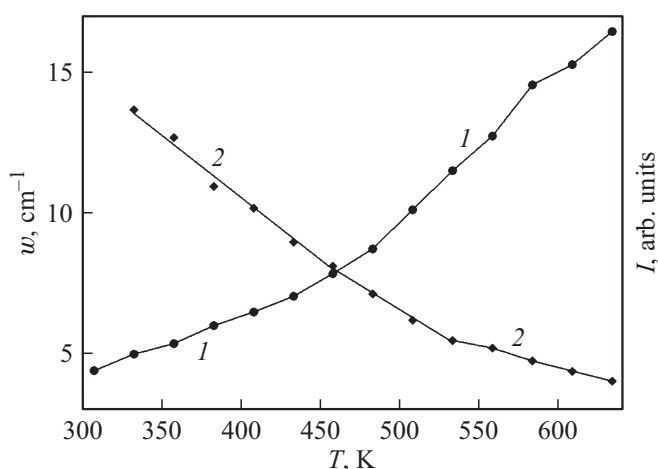


Рис. 20. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате натрия NaClO_4 .

ся. Примерно при $T_p = 600$ К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается при 570 К и в интервале температур 570–640 К интенсивность остается почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 690$ –695 К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при $T_p = 600$ К усиливается и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 690$ –695 К) имеет место скачок ширины. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в карбонате калия K_2CO_3 .

На рис. 19 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате натрия NaClO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 460$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. С точки структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 580$ К) частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Таким образом, в интервале температур от 460 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате NaClO_4 .

На рис. 20 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате натрия NaClO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем $T_p = 460$ К, ширина $w(T)$ возрастает, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно. Ширина резко возрастает в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 580$ К). Таким образом, в интервале температур от 460 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате натрия NaClO_4 .

На рис. 21 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, со-

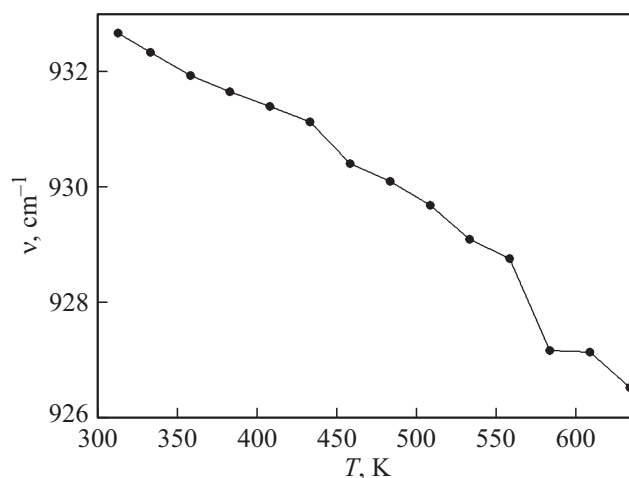


Рис. 21. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате калия KClO_4 .

ответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате калия KClO_4 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 450$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$ — наблюдается небольшой скачок частоты вниз. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться более быстро. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s \approx 571\text{--}573$ К) частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Таким образом, в интервале температур от 450 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате калия KClO_4 .

На рис. 22 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в перхлорате калия KClO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. В интервале температур 400–500 К имеют место определенные особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Излом на температурной зависимости интенсивности $I(T)$ наблюдается при температуре $T_p = 400$ К, а на температурной зависимости ширины $w(T)$ — при 500 К. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s \approx 571\text{--}573$ К) интенсивность уменьшается, а ширина резко возрастает. При дальнейшем увеличении температуры ширина продолжает возрастать, а интенсивность — уменьшаться. Таким образом, в интервале температур от 450 до 570 К имеет место предпереходная область в перхлорате калия KClO_4 .

На рис. 23 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 $T_p = 750$ 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. 24 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. 23), ширины и интенсивности (рис. 24) 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.

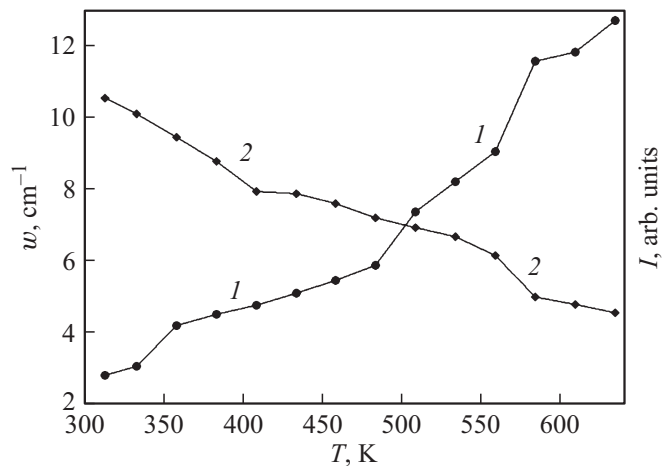


Рис. 22. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона ClO_4^- в кристаллическом перхлорате калия KClO_4 .

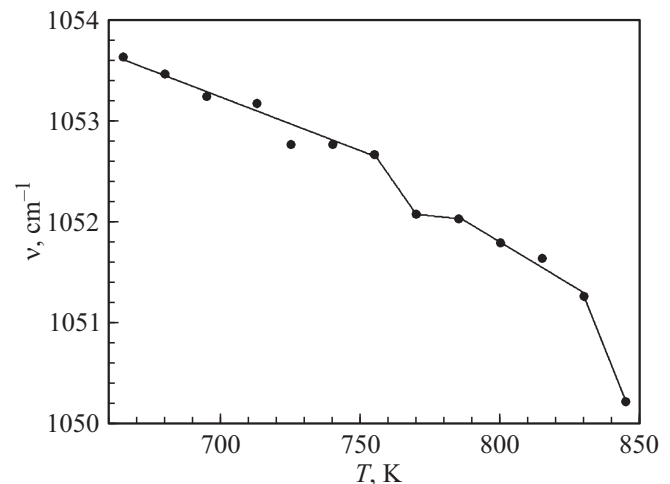


Рис. 23. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

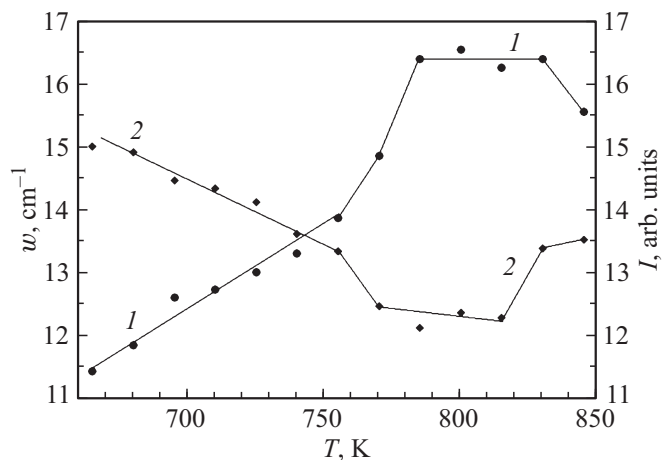


Рис. 24. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

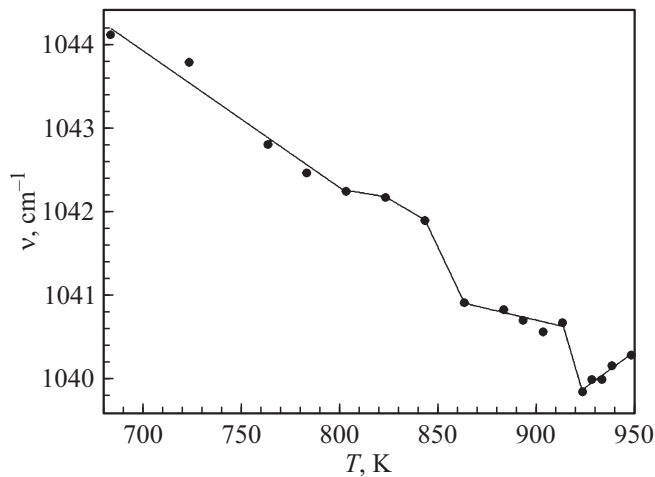


Рис. 25. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

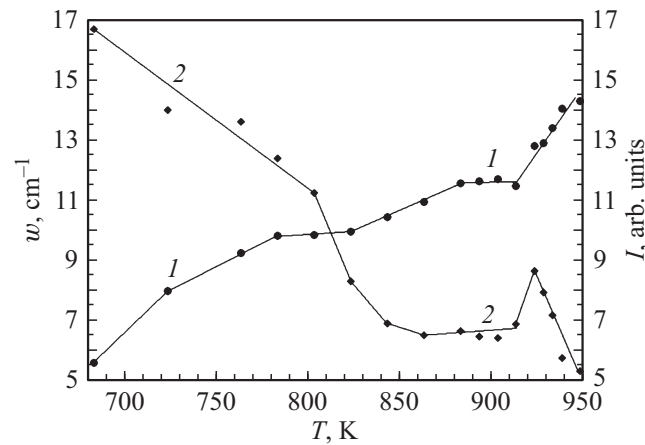


Рис. 26. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

На рис. 25 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. 26 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. 25), ширины и интенсивности (рис. 26) 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. 27 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.

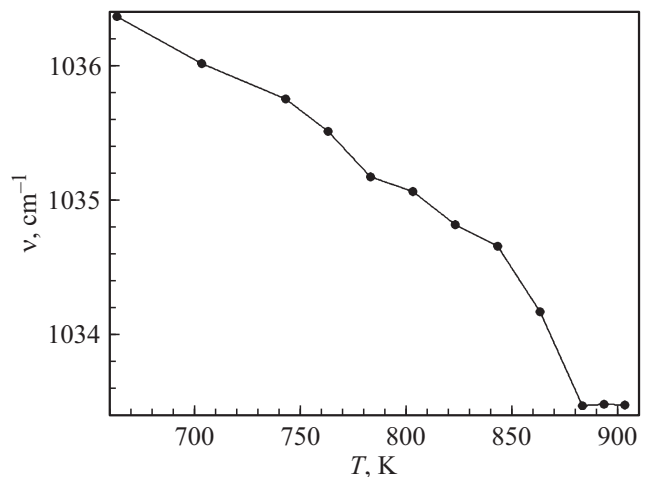


Рис. 27. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

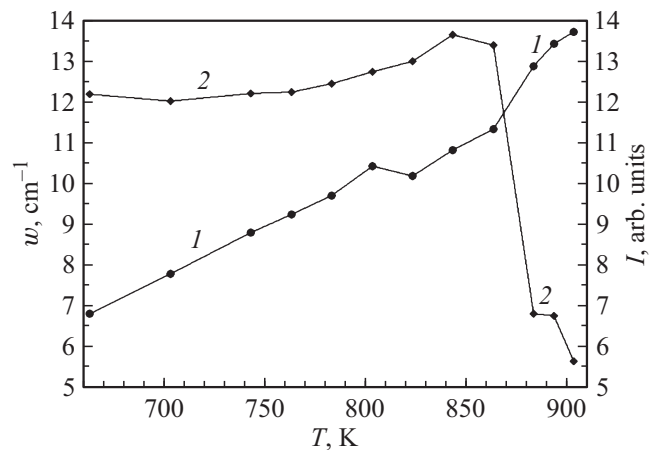


Рис. 28. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

На рис. 28 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 $T_p = 790\text{--}800\text{ К}$, ширина $w(T)$ испытывает скачок, а интенсивность $I(T)$ начинает возрастать. В точке плавления ($T_m = 868\text{ К}$) ширина возрастает, а интенсивность резко уменьшается.

Для нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 780\text{ К}$ до $T_m = 868\text{ К}$ мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 27), ширины и интенсивности (рис. 28) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 780\text{--}800\text{ К}$ и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 868\text{ К}$. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 780\text{ К}$ до $T_m = 868\text{ К}$ 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 аниона. Ширина w спектральной полосы обратно пропорциональна времени τ релаксации колебательно возбужденного состояния аниона: $w = (\pi \cdot c \cdot \tau)^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^{10}\text{ см/с}$. Время релаксации имеет порядок $\tau \sim 10^{-12}\text{ с}$. Эти параметры ν , w характеризуют отдельные анионы. Они также зависят от того, в каком окружении находится отдельный анион. Если окружение аниона 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 анион 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 анион не обладает тепловыми величинами. Только у совокупности большого числа молекул или ионов появляются тепловые параметры и в этом смысле они являются макроскопическими.

Из рис. 7–28 видно, что при температурах, больших чем $T_p = T_s - 100\text{ К}$ или $T_p = T_m - 100\text{ К}$, наблюдаются изменения в температурных зависимостях частоты, ширины и интенсивности спектральной полосы. Эти изменения тем сильнее, чем ближе к температуре перехода T_s или T_m (рис. 2–7). Такие спектральные изменения связаны со структурными изменениями в окружении аниона на микроскопическом уровне. И эти структурные изменения тем сильнее, чем ближе к температуре перехода T_s или T_m . 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 первого рода. Следовательно, в интервалах температур от T_p до T_s имеют место области предперехода в сульфатах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и перхлоратах NaClO_4 , KClO_4 , а в интервалах температур от T_p до T_m имеют место области предплавления в нитратах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

5. Заключение

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфатах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , карбонатах Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , перхлоратах NaClO_4 , KClO_4 и нитратах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что в исследованных системах фазовые переходы первого рода носят растянутый характер: в сульфатах, карбонатах и перхлоратах — это структурные фазовые переходы, а в нитратах — это фазовый переход „кристалл–расплав“. Обнаружено существование предпереходной области во всех исследованных кристаллах.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] С.В. Карпов, Т. Краевский, К.В. Тимофеев. ФТТ **37**, 2257 (1995).
- [2] М.Б. Смирнов, J. Hinka. ФТТ **42**, 2219 (2000).
- [3] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. ФТТ **43**, 2193 (2001).
- [4] Jianjun Liu, Chun-gang Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy. J. Solid State Chem. **163**, 294 (2002).
- [5] А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров, А.С. Карначев. ФТТ **48**, 321 (2006).
- [6] Ю.Н. Журавлев, Д.В. Корабельников. ФТТ **51**, 65 (2009).
- [7] M. Pravica, Y. Wang, D. Sneed, Sh. Reiser, M. White. Chem. Phys. Lett. **660**, 37 (2016).
- [8] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **58**, 1129 (2016).
- [9] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **59**, 248 (2017).
- [10] Е.С. Иванова, Е.А. Петржик, Р.В. Гайнутдинов, А.К. Лашкова, Т.Р. Волк. ФТТ **59**, 550 (2017).
- [11] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. ФТТ **59**, 736 (2017).
- [12] В.С. Бондарев, Е.А. Михалёва, И.Н. Флёров, М.В. Горев. ФТТ **59**, 1097 (2017).
- [13] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. ФТТ **60**, 341 (2018).
- [14] Nguyen Noai Thu'o'ng, A.C. Сидоркин, С.Д. Миловидова. ФТТ **60**, 553 (2018).
- [15] Е.А. Михалева, И.Н. Флёров, А.В. Карташев, М.В. Горев, М.С. Молокеев, Л.Н. Коротков, Е. Rysiakiewicz-Pasek. ФТТ **60**, 1328 (2018).
- [16] Д.В. Корабельников, Ю.Н. Журавлев. ФТТ **60**, 2014 (2018).

- [17] А. Уббелоде. Плавление и кристаллическая структура. Мир, М. (1969). С. 279.
- [18] Г.Д. Копосов, Д.Ю. Бардюг. Письма в ЖТФ **33**, 14, 80 (2007).
- [19] Е.И. Демихов, В.К. Долганов, В.М. Филев. Письма в ЖЭТФ **37**, 305 (1983).
- [20] М.А. Анисимов, Е.Е. Городецкий, В.Э. Поднек. Письма в ЖЭТФ **37**, 352 (1983).
- [21] Е.И. Демихов, В.К. Долганов. Письма в ЖЭТФ **38**, 368 (1983).
- [22] В.А. Кизель, С.И. Панин. Письма в ЖЭТФ **44**, 74 (1986).
- [23] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и маргенситные превращения. УрО РАН, Екатеринбург (1998). 367 с.
- [24] А.А. Клопотов, Т.Л. Чекалкин, В.Э. Гюнтер. ЖТФ **71**, 6, 130 (2001).
- [25] Е.И. Кузнецова. Модулированные структуры, предпереходные явления и свойства металлических сплавов (Ni-Al) и оксидов Y(Eu)-Ba-Cu-O. Дис. канд. физ.-мат. наук. Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург (2003). 115 с.
- [26] В.Н. Гришков, А.И. Лотков, С.Ф. Дубинин, С.Г. Теплоухов, В.Д. Пархоменко. ФТТ **46**, 1348 (2004).
- [27] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **47**, 319 (2005).
- [28] С.В. Мельникова, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ. ФТТ **48**, 110 (2006).
- [29] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. ФТТ **48**, 2032 (2006).
- [30] С.В. Мельникова, Н.М. Лапташ, К.С. Александров. ФТТ **52**, 2023 (2010).
- [31] Е.Е. Слядников. ФТТ **46**, 1065 (2004).
- [32] Е.Е. Слядников. Письма в ЖТФ **31**, 5, 30 (2005).
- [33] Е.Е. Слядников. ФТТ **47**, 469 (2005).
- [34] Е.Е. Слядников. Предпереходные состояния и коллективные возбуждения в структурнонеустойчивых кристаллах. Дис. докт. физ.-мат. наук. Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск (2005). 259 с.
- [35] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, Н.С. Бордей. ЖТФ **84**, 7, 156 (2014).
- [36] В.И. Максимов, С.Ф. Дубинин, Т.П. Суркова. ФТТ **56**, 2311 (2014).
- [37] В.И. Максимов, Т.П. Суркова, В.Д. Пархоменко, Е.Н. Юшкова. ФТТ **58**, 633 (2016).
- [38] А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов. ЖТФ **87**, 4, 624 (2017).
- [39] А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев. ФТТ **60**, 1191 (2018).
- [40] В.И. Максимов, Е.Н. Максимова, Т.П. Суркова, А.П. Вохмянин. ФТТ **61**, 42 (2019).
- [41] А.Н. Втюрин, А. Белю, А.С. Крылов, М.Л. Афанасьев, А.П. Шебанин. ФТТ **43**, 2209 (2001).
- [42] Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка. Наука, Москва (1990). 414 с.
- [43] С.В. Карпов, А.А. Шултин. ФТТ **17**, 2868 (1975).
- [44] Я.Я. Аболиныш, С.В. Карпов, А.А. Шултин. ФТТ **20**, 3660 (1978).
- [45] М.М. Gafurov, A.R. Aliev, I.R. Akhmedov. Spectrochim. Acta **58A**, 2683 (2002).
- [46] Химическая энциклопедия. Сов. энциклопедия, М. (1988). Т. 1. С. 243; (1990). Т. 2. С. 288, 289, 297, 607, 608; (1992). Т. 3. С. 182, 184, 185, 497; (1995). Т. 4. С. 183, 184.
- [47] C.W. Bale, A.D. Pelton. CALPHAD **6**, 255 (1982).
- [48] Y. Dessureault, J. Sangster, A.D. Pelton. J. Electrochem. Soc. **137**, 2941 (1990).
- [49] D. Lindberg, R. Backman, P. Chartrand. J. Chem. Thermodynam. **39**, 942 (2007).
- [50] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. Mol. Phys. **100**, 3385 (2002).
- [51] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. Chem. Phys. Lett. **359**, 262 (2002).
- [52] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. Chem. Phys. Lett. **353**, 270 (2002).
- [53] A.R. Aliev, A.Z. Gadzhiev. J. Mol. Liquids **107**, 59 (2003).
- [54] A.R. Aliev, M.M. Gafurov, I.R. Akhmedov. Chem. Phys. Lett. **378**, 155 (2003).
- [55] А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, А.М. Амиров. Оптика и спектроскопия **123**, 575 (2017).

Редактор Ю.Э. Кутаев

Публикация трудов Конференции завершена.