

ФИЗИКА

УДК 536.42; 538.958; 544.015.4

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-7-13

З.А. Алиев¹, М.Г. Какагасанов¹, А.Р. Алиев^{1, 2}, И.Р. Ахмедов¹

Колебательные спектры карбоната калия в предпереходной области вблизи структурного фазового перехода

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук; Россия, 367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94.

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; zakiraliev92@rambler.ru

Процессы молекулярной релаксации и структурно-динамические свойства кристаллического карбоната калия K_2CO_3 исследованы в интервале температур от 293 до 900 К методами спектроскопии комбинационного рассеяния света. Проанализированы температурные зависимости положения максимума ν (частоты), ширины w и интенсивности I спектральной полосы, отвечающей полностью симметричному колебанию $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} , в спектральном интервале от 900 до 1170 cm^{-1} . С ростом температуры частота ν и интенсивность I уменьшаются, а ширина w возрастает. Показано, что эти температурные зависимости имеют определенные особенности при температуре 600 К. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты ν происходит более быстро, ширина w возрастает, а интенсивность I уменьшается более интенсивно. В интервале температур от 600 до 695 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 600 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Установлено, что структурный фазовый переход первого рода в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 имеет растянутый, размытый характер. При температуре фазового перехода $T_s = 695$ К ширина резко возрастает, а частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Обнаружено существование предпереходной области в исследованном кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 . Эта предпереходная область имеет место в интервале температур от 600 до 695 К.

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

Введение

При исследовании конденсированных систем методы колебательной спектроскопии дают много важной информации об их молекулярно-релаксационных и структурно-динамических свойствах [1, 2]. В молекулярном спектре ширина полос обратно пропорциональна времени колебательной и ориентационной релаксации [3–6]. Большого внимания в таких работах заслуживают фазовые переходы между различными структурами в кристаллах, например в карбонатах [3–6]. Среди структурных превращений часто встречаются переходы первого рода. Как известно, имеют место явления предплавления в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» [7]. В

жидких кристаллах наблюдаются предпереходные явления [8]. В металлических сплавах также исследованы предпереходные явления [9].

Мы предполагаем, что похожие эффекты в предпереходной области можно наблюдать в окрестностях определённых фазовых переходов первого рода, связанных с изменением структуры кристаллов. Такие явления следует изучать дифракционными методами. Кроме того, спектроскопические методы чувствительны к нарушениям и локальным взаимодействиям в кристаллической решетке. Поэтому методы спектроскопии также можно использовать для исследования фазовых переходов в кристаллах.

В работе [10] изучались фазовые переходы первого рода, связанные с изменением структуры, в кристалле $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. Аномальное поведение двупреломления обнаруживается за 30–130 К до температуры фазового перехода при повышении температуры. Эта особая температурная точка на температурных зависимостях. Сильные предпереходные явления наблюдались выше фазового перехода в широком интервале температур (ширина интервала 30–70 К).

Предпереходные состояния теоретически исследованы в работе [11]. В последние годы представления о предпереходных явлениях расширяются [12–17].

Для изучения структурных фазовых переходов в кристаллах наиболее подходящим является метод молекулярной спектроскопии, например спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света [18]. Преимущество молекулярной спектроскопии – то, что в колебательном спектре мы измеряем величины, которые характеризуют прямо конкретные ионы или молекулы исследуемой системы. Такими переменными являются ширина w и положение максимума (волновое число ν) спектральной полосы. Самые незначительные изменения в динамике молекул и ионов, а также в строении изучаемой системы и её структуре на микроскопическом уровне проявляются в изменениях спектроскопических величин (w , ν) рассматриваемой системы.

Таким образом, изучение методом КР предпереходных явлений при фазовых переходах первого рода, связанных с изменением структуры кристаллов, поможет выяснить, как изменяется механизм ионно-молекулярной динамики при фазовом структурном превращении. Более того, при изучении в нитратах щелочных металлов фазовых переходов вида «порядок – беспорядок» были обнаружены предпереходные явления, исследование которых имеет большое значение для определения динамики ориентационного плавления и процессов разупорядочения в окрестности растянутых фазовых переходов [19, 20]. Для интерпретации и исследования процессов плавления также оказываются чрезвычайно важными некоторые превращения в твердом состоянии (с точки зрения структуры рассматриваемых фаз).

Методом колебательной спектроскопии в кристаллах с многоатомными ионами мы исследовали предпереходную область в наших предыдущих работах [16]. При этом было установлено, что предпереходная область проявляется наиболее ярко в тех системах и кристаллах, где молекула или ион более симметричны. В данной работе в виде объекта для исследования мы выбрали карбонат калия K_2CO_3 . Указанная соль содержит молекулярный симметричный карбонат-ион CO_3^{2-} , обладающий набором определённых нормальных колебаний с достаточно хорошо исследованным спектром и во всех фазовых состояниях, активных в КР. Поэтому мы можем надеяться на то, что изучение молекулярных спектров около структурного превращения даст возможность установить предпереходную область. Изучение фазового перехода в карбонате калия важно для определения молекулярной природы и механизма преобразования структур в кристаллах и твердых системах. В научной литературе немного информации об исследованиях данного класса ионно-молекулярных систем. В связи с этим изучение методом КР про-

цессов разупорядочения и реориентационной подвижности сложных ионов в карбонатах щелочных металлов в области полиморфных превращений является актуальной задачей.

В данной работе с целью выявить предпереходное поведение мы изучаем спектры КР карбоната калия в области структурного фазового перехода первого рода.

Объект исследования

Карбонат калия K_2CO_3 представляет собой бесцветный кристалл моноклинной модификации, пространственная группа $P2_1/c$. Фазовый переход в гексагональную сингонию имеет место при $T_s = 693\text{--}695$ К [3]. Плавление происходит при температуре $T_m = 1164\text{--}1178$ К [3].

Эксперимент

Чтобы получить информацию о межионных динамических взаимодействиях, мы используем анализ формы колебательных полос сложных ионов в спектрах КР кристаллов. Непосредственно получить подобную информацию из фононного спектра исследуемой системы не представляется возможным. В высокотемпературных фазах ионных кристаллов спектр малых частот мы, как правило, регистрируем в виде бесструктурной широкой полосы, которая обусловлена термическим перемешиванием разных типов (либрационных, трансляционных) внешних колебаний элементов структуры.

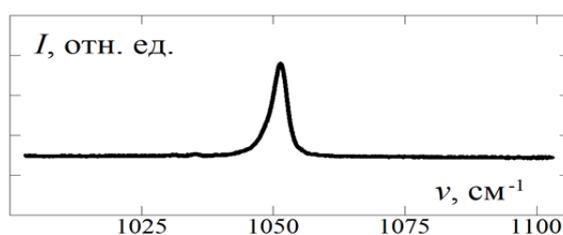


Рис. 1. Спектр КР карбоната калия K_2CO_3 в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} при $T = 473$ К и ширине входной (и выходной) щели монохроматора 100 мкм

С другой стороны, изменения динамики и структуры твердого тела оказывают влияние на колебания и состояние элементов её структуры и проявляется в спектрах КР и инфракрасного поглощения. Таким образом, использование молекулярных спектров, отвечающих внутренним колебаниям сложных ионов, для получения данных о процессах колебательной и ориентационной релаксации в ионно-молекулярных расплавах и кристаллах представляется достаточно обоснованным.

Источником излучения для возбуждения спектров КР являлся аргоновый лазер ЛГ-106м-1, настроенный на линию с длиной волны $\lambda = 488$ нм. Спектры КР регистрировались спектрометром ДФС-52М в интервале волновых чисел от 900 до 1170 cm^{-1} в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона $\nu_1(CO_3^{2-}) \approx 1042\text{--}1054$ cm^{-1} в температурном интервале 293–900 К. Ширины щелей на входе и выходе монохроматора устанавливались одинаковыми и выбирались в интервале от 100 мкм до 150 мкм в зависимости от интенсивности рассеяния. Ширины колебательных полос определялись с точностью ± 0.1 cm^{-1} , а положения их максимумов фиксировались с точностью ± 0.5 cm^{-1} . В процессе регистрации спектров температура образцов выдерживалась с точностью ± 0.5 К. Методика и техника регистрации и обработки спектров КР описана в [3, с. 16].

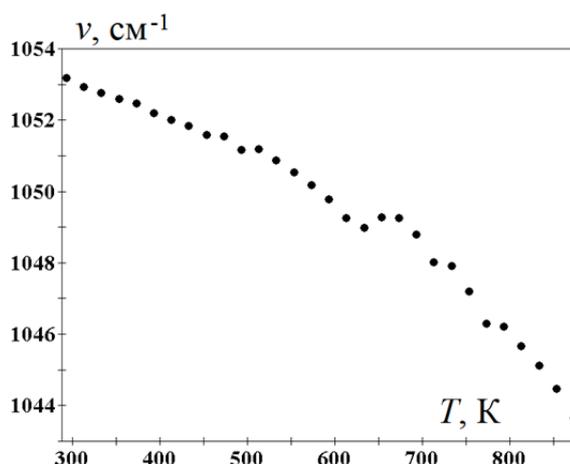


Рис. 2. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3

На рис. 1 приведён спектр КР карбоната калия K_2CO_3 в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} . Полоса данного колебания резко поляризована (изотропное рассеяние), поэтому её формирование можно полностью связать с процессами колебательной релаксации.

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости частоты ν (рис. 2), ширины w и интенсивности I (рис. 3) полосы $\nu_1(A)$ полносимметричного колебания карбонат-иона CO_3^{2-} в кристалле K_2CO_3 .

Повышение температуры исследуемой системы от 293 К до температуры структурного фазового перехода приводит к изменению спектральных величин наблюдаемых в спектре полос. Для всех спектров общим свойством при повышении температуры и в процессе перехода из низкотемпературной фазы в высокотемпературную является упрощение формы спектральных линий, уширение спектральных линий и смещение их максимумов в низкочастотную область.

Обсуждение

На рис. 2 приведена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной линии, отвечающей полносимметричному колебанию $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 600 К имеют место определённые особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота практически не меняется. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 695$ К) имеет место скачок частоты вниз.

На рис. 3 приведены температурные зависимости $w(T)$ ширины (I) и $I(T)$ интенсивности (I) спектральной линии, отвечающей колебанию $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 600 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается при 570 К, и в интервале температур 570–640 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 695$ К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при $T \approx 600$ К усиливается, и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 695$ К) имеет место скачок ширины.

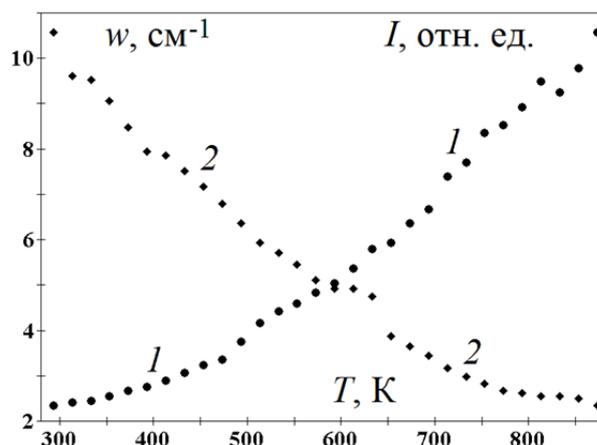


Рис. 3. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектральной полосы $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3

В интервале температур от 600 до 695 К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 2) и ширины (рис. 3) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при 600 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре структурного фазового перехода $T_s = 695$ К. Таким образом, в интервале температур от 600 до 695 К имеет место предпереходная область в карбонате калия K_2CO_3 .

Заключение

Процессы молекулярной релаксации в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света. Обнаружено, что структурный фазовый переход первого рода в кристаллическом карбонате калия K_2CO_3 имеет растянутый характер. Показано существование в исследованном карбонате калия K_2CO_3 предпереходной области.

Литература

1. Журавлев Ю.Н., Корабельников Д.В. Колебательные свойства нитратов щелочноземельных металлов и их кристаллогидратов из первых принципов // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 122, № 6. – С. 972–979.
2. Горелик В.С., Аникьев А.А., Коршунов В.М., Войнов Ю.П. Зондовая спектроскопия комбинационного рассеяния света микрокристаллов натрийуриилацетата // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123, № 2. – С. 242–245.
3. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Акаева А.И. Спектры комбинационного рассеяния бинарных систем $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. – 2018. – Т. 33, № 1. – С. 28–36.
4. Смирнов М.Б., Hinka J. Приближение независимых ангармонических осцилляторов в теории структурных фазовых переходов в кристаллах // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, № 12. – С. 2219–2225.
5. Зиненко В.И., Замкова Н.Г. Динамика решетки и статистическая механика структурного фазового перехода $Fm\bar{3}m \rightarrow I4/m$ в кристалле Rb_2KInF_6 // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 12. – С. 2193–2203.
6. Мурадов А.Д., Мукашев К.М., Кырыкбаева А.А. Влияние γ -облучения на фазо-

вые переходы в системе «полиимид– $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ » // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124, № 6. – С. 748–752.

7. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 14. – С. 80–86.

8. Кизель В.А., Панин С.И. Предпереходные явления в холестериках с малым шагом спирали // ЭТФ. – 1986. – Т. 44, № 2. – С. 74–77.

9. 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.

10. 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.

11. Слядников Е.Е. Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1065–1070.

12. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В., Бордей Н.С. Фазовые превращения при формировании кристаллов парацетамола из паровой фазы // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 156–158.

13. Максимов В.И., Дубинин С.Ф., Суркова Т. П. Тонкие особенности кристаллической структуры кубического полупроводникового монокристалла $\text{Zn}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Se}$ // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56, № 12. – С. 2311–2318.

14. Максимов В.И., Суркова Т. П., Пархоменко В.Д., Юшкова Е.Н. Неоднородно-искаженное состояние кристаллической структуры кубического кристалла $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{Se}$ // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 4. – С. 633–641.

15. Беляев А.П., Рубец В.П., Антипов В.В. Влияние температуры на ромбическую форму молекулярных кристаллов парацетамола // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87, № 4. – С. 624–626.

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.

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.

18. Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Афанасьев М.Л., Шебанин А.П. Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – исследование методом комбинационного рассеяния света // Физика твердого тела. – 2001. – 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.

20. Аболинш 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.

Поступила в редакцию 17 апреля 2019 г.

UDC 536.42; 538.958; 544.015.4

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-7-13

Vibrational spectra of potassium carbonate in the pretransition region near structural phase transition

Z.A. Aliev¹, M.G. Kakagasanov¹, A.R. Aliev^{1,2}, I.R. Akhmedov¹

¹ *Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragski st., 94;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Republic of Dagestan, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; zakiraliev92@rambler.ru*

Structural and dynamic properties and molecular relaxation processes in crystalline potassium carbonate K_2CO_3 in the temperature range from 300 to 650 K studied by Raman spectroscopy. The temperature dependences of the position of the maximum ν (frequency), the width w and the intensity I of the spectral band, corresponding to the fully symmetric vibration $\nu_1(A)$ of the CO_3^{2-} carbonate ion, in the spectral range from 900 to 1170 cm^{-1} were analyzed. The frequency ν and intensity I decrease, and the width w increases with increasing temperature. It is shown that these temperature dependences have certain features at a temperature of 600 K. With a further increase in temperature, the frequency ν decreases more rapidly, the width w increases, and the intensity I decreases more intensively. In the temperature range from 600 K to the temperature $T_s = 695$ 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 600 K and increase with increasing temperature and approaching the phase transition temperature. It has been established that in the crystalline potassium carbonate K_2CO_3 a structural first-order phase transition is stretched. At the phase transition temperature ($T_s = 695$ 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 potassium carbonate K_2CO_3 was found. This pre-transition region occurs in the temperature range from 600 K to $T_s = 695$ K.

Keywords: *Raman scattering, ionic crystals, molecular spectroscopy, vibrational relaxation, pretransition, diffuse phase transition, carbonates.*

Received 17 April, 2019