

## Спектры комбинационного рассеяния для трех фазовых модификаций перхлората натрия

**В.И. Снежков, И.Н. Мощенко, Г.Я. Корабельников, А.М. Можяев**

По известным данным перхлорат натрия имеет две кристаллические модификации: высокотемпературную ГЦК ( $O_h^5 - Fm3m$ ) и низкотемпературную орторомбическую ( $D_{2h}^{17} - Cmcm$ ) [1]. Наблюдается фазовый переход первого рода между упорядоченной (низкотемпературной) и ориентационно разупорядоченной (высокотемпературной) фазами. В кубической фазе ионы  $ClO_4^-$  разупорядочены статистически и динамически между различными эквивалентными направлениями в решетке кристалла. Имеются различные мнения о строении кубической фазы перхлоратов. Одни авторы указывают, что ион  $ClO_4^-$  имеет симметрию  $T_d$  (обозначения точечных групп симметрии и их неприводимых представлений в работе приведены в соответствии с [2]) и разупорядочен по двум эквивалентным направлениям [1]. Другие предполагают, что симметрия иона ниже и он ориентационно разупорядочен по большему числу направлений [3]. Наши измерения температурных зависимостей спектров комбинационного рассеяния света молекулярного иона направлены на уточнение строения высокотемпературной фазы и выявления особенностей фазового перехода. Трудности, возникающие при измерении высокотемпературных спектров комбинационного рассеяния, обусловлены рядом требований к эксперименту. Необходимо создать зону высокотемпературного нагрева с надежной фиксацией температуры. Обеспечить стабилизацию температуры при проведении измерений. Экранизировать источник света от нагревательного элемента. Перхлорат натрия дважды перекристаллизовывали из бидистиллята, плавил и очищали сухим хлором. Затем выдерживали 12 часов в атмосфере азота. Первичным источником света использовали гелий – неоновый лазер ( $\lambda = 4880 \text{ \AA}$ ).

Ион  $\text{ClO}_4^-$  (в расплаве) относится к тетраэдрической системе, точечная группа симметрии  $T_d$  [4]. Согласно формулам подсчета числа колебаний, система совершает одно симметричное (полносимметричное валентное) колебание ( $\nu_1$ , представление  $A_1$ ), дважды вырожденное деформационное колебание ( $\nu_2$ , представление E), два трижды вырожденных антисимметричных колебания, оба по представлению  $F_2$ , валентное ( $\nu_3$ ) и деформационное ( $\nu_4$ ) [5].

Полученные температурные зависимости частот этих колебаний приведены в таблице ниже. Диапазон измерений перекрывает области трех фазовых модификаций, с фазовыми переходами первого рода между ними, в отличие от перхлората лития [6]. Отметим, что литературные данные по температуре переходов различаются. Есть предположения, что эти переходы растянуты по температуре и характеризуются предпереходными явлениями [7]. Переход орторомбическая – кубическая фазы происходит в диапазоне 306 - 308 °С. Плавление – при температурах 468 – 482 °С, причем перед плавлением начинается медленное разложение (быстрое разложение - в интервале 490-600 °С).

Полносимметричное валентное колебание  $\nu_1$  характеризуется во всех фазах одной частотой, которая монотонно уменьшается с повышением температуры. По дискретным измерениям трудно сделать вывод о наличии скачка при фазовых переходах. Но в каждой монофазной области, эта зависимость близка к линейной, и угол наклона изменяется при фазовых переходах. Такая зависимость частот отслеживается во всем температурном диапазоне, и может служить индикатором различных фазовых модификаций.

Таб. 1 Спектры КР перхлората натрия ( $\text{NaClO}_4$ )

$t, ^\circ\text{C}$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$\nu_2, \text{cm}^{-1}$	$\nu_3, \text{cm}^{-1}$	$\nu_4, \text{cm}^{-1}$
30	953	486	1145	656
		444	1095	629
			1088	621

60	952	485 444	1145 1095 1089	621
90	951	484 445	1145	622
120	950	482 448	1145 1094 1090	623
150	949	481 448		624
180	947	480 449		625
210	946	480 450		625
240	945	479 451		626
262	944	478 452		626
287	943	477 453		649 627
318	941	475 455		626
337	941	472 456		641 626
360	940	471 456		626
382	940	468 457		625
405	939	466 458		625
440	938	462 460		628
465	937	460		628
478	935	460		628
488	933	459		628
499	932	458		627

Деформационные колебания  $\nu_2$  в расплаве вырождены и наблюдается одна линия (от 499 °С до 465 °С). В работах Стерина и Резаева показано, что формы большинства линий ИК и КР- спектрах описываются

дисперсионными кривыми [8, 9]. При 30 °С вырождение снимается и на спектрах видно два четких максимума (см. рис. 1 а). При 60 °С спектры этих двух линий перекрываются, но можно идентифицировать два максимума (см. рис. 1 б).

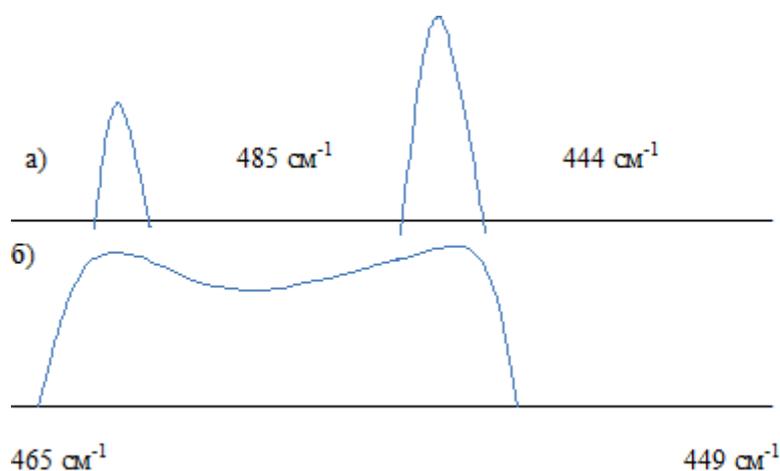


Рис.1. Полоса  $\nu_2$   $\text{NaClO}_4$ : а) при 30 °С; б) при 330 °С.

Такая картина наблюдается в обеих твердых фазах вплоть до температуры 440 °С. Другими словами деформационная мода  $\nu_2$  от 30 до 440 градусов Цельсия не вырождена и состоит из двух линий. При этом частоты верхней ветви с ростом температуры понижаются, а нижней – повышаются, что приводит к их сближению. Также как и для колебаний  $\nu_1$ , температурные зависимости обеих линий  $\nu_2$  в твердом состоянии и вырожденной линии в расплаве близки к линейным. Описание фазовых переходов включает некоторые предположения [10]. Если воспользоваться линейной аппроксимацией, то получим, что при фазовом переходе низкосимметричное – высокосимметричные твердые состояния не скачка частот, но наблюдается изменение угла наклона линейных зависимостей. Точка слияния верхней и нижней ветви (начало вырождения этой моды)  $T_{сл}$  приходится на температуру немного ниже начало области плавления, без скачка частоты, но с изменением угла наклона температурной зависимости. Таким образом, деформационная

мода  $\nu_2$  полностью вырождена в орторомбической фазе, а в кубической – до температуры  $T_{сл}$ , лежащей между 440 и 465 °С. Выше этой температуры и в расплаве она вырождена. Обе моды, соответствующие представлению  $F_2$  в низкосимметричной фазе, при 30 °С невырождены, имеют по три ветви, две близко расположенные нижние и далеко отстоящую от них верхнюю. Интенсивность валентных линий  $\nu_3$  уменьшается и исчезает при температуре 120 °С.

Полоса деформационных колебаний  $\nu_4$  размыта, и с 60 °С до 260 °С выделяется один максимум, соответствующей нижней линии  $621\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемой при 30 °С. Этот максимум нами идентифицировался до температуры 405 °С. Так как колебания  $\nu_4$  преобразуются по тому же представлению, что и  $\nu_3$ , то и правила вырождения для них одинаковы. Это гарантирует, что до 130 °С  $\nu_4$  имеет три линии, но при измерениях две из них не идентифицируются. Наблюдалась только нижняя линия.

При температурах 227 и 327 градусов Цельсия удалось выделить еще один максимум, соответствующей верхней ветви триплета, наблюдаемого при 30 °С. Начиная с 440 °С, идентифицировался также один максимум.

Исходя из непрерывности ветвей моды колебаний и монотонности их температурных зависимостей, можно предположить, что он соответствует либо средней линии (30 °С), либо вырожденным (слившимся) нижней и средней ветвям.

Колебания  $\nu_2$  не вырождены вплоть до 440 °С. Исходя из симметричных соображений нетрудно показать, что при этом  $\nu_4$  не может полностью вырождаться. Для этого типа колебаний должно быть либо три, либо две ветви. Так как при 327 °С наблюдаются линии, соответствующие нижней и верхней ветвям (30 °С), а средняя ветвь больше по частоте и наблюдается при 440 °С, то это позволяет сделать вывод о не вырожденности колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$  до 327 °С. Выше этой температуры и до 440 °С возможны два

варианта, полная или частичная не вырожденность. При температурах выше  $T_{сл}$  эти моды полностью вырождаются как и  $\nu_2$ .

Полученные температурные зависимости вырождения для комбинационного рассеяния позволяют следующим образом охарактеризовать симметрию иона  $ClO_4^-$ . В ромбоэдрической фазе, и в кубической до  $327\text{ }^\circ\text{C}$  она соответствует группе  $C_s$ . От  $327\text{ }^\circ\text{C}$  и до  $T_{сл}$  (она лежит между  $440\text{ }^\circ\text{C}$  и  $465\text{ }^\circ\text{C}$ ) симметрия иона либо  $C_s$ , либо  $D_{2d}$ . Выше этой температуры и в области плавления, симметрия иона в твердой фазе становится максимальной -  $T_d$ , которая не изменяется и в расплаве. Видно, что перед областью плавления происходят предпереходные явления.

### **Литература:**

1. Gordon S. and Cambell C. Differential Thermal Analysis of Inorganic Compounds//Anal. Chem., 1955, 22, No 7, P. 1102 – 1109.
2. Ландау Л.Д. , Лифшиц Е.М. Теоретическая физика, Т. III [Текст]: Монография.- М.: Наука, 1974. – 752 с.
3. Toupry N., Poulet H. et //J. Spectrosc. – 1983. – 14, P. 166.
4. Wilmshurst J.K. Infrared Spectra of Molten Salts//J. Chem. Phys.1963, V. 39, No 8, P. 2415 – 2419.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений [Текст]: Монография/К.Накамото. – М.:ИЛ. 1966. – 411 с.
6. Снежков В.И., Кривошеев Н.В., Мощенко И.Н., Солдатов Л.А. Симметрия анионов в расплавленных солях и спектры комбинационного рассеяния[Электронный ресурс]// «Инженерный вестник Дона», 2013, № 2. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/>(доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. Рус.

7. Акаев А.И. Исследование процессов молекулярной релаксации в перхлоратах щелочных металлов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света [Электронный ресурс] // дис. канд. ф.-м. н.: 01.04.07. – Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/issledovanie-protssesov-molekulyarnoi-relaksatsii-v-perkhloratakh-shchelochnykh-metallor-met#ixzz2mtlTDUrN> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.
8. Стерин Х.Е./Изв. АН СССР. Сер. Физ., 1950.– Т. 14.– С. 411 – 415.
9. Рузаев Н.И. Изучение интенсивности и ширины линии комбинационного рассеяния/Опт. и спектр., 1958.–Т.5, № 5.– С. 561 -566.
10. Евсюкова М.А., Положенцев Д.Е., Солдатов А.В. Формирование икосаэдрической фазы в квазикристалле системы  $Al - Cu - Fe$  [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2010, № 4. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/25-30> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. Рус.