УДК 538.958

DOI 10.21779/2542-0321-2017-32-2-29-38

А.Р. Алиев^{1, 2}, И.Р. Ахмедов¹, М.Г. Какагасанов¹, З.А. Алиев¹, А.И. Акаева²

Молекулярная релаксация в бинарных системах $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ и $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$

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

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния изучены процессы молекулярной релаксации в твёрдых бинарных системах «нитрат – перхлорат» $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ и $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$. Обнаружено, что время релаксации колебания $\nu_1(\text{A})$ аниона NO_3^- в бинарной системе меньше, чем в индивидуальном нитрате. Показано, что увеличение скорости релаксации объясняется наличием в системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний нитрат-иона. Этот механизм связан с возбуждением колебания другого аниона (ClO_4^-) и «рождением» решёточного фонона. Установлено, что условием реализации такого релаксационного механизма является то, что разность частот указанных колебаний должна соответствовать области достаточно высокой плотности состояний фононного спектра.

Ключевые слова: конденсированная система, колебательные спектры, молекулярный ион, колебательные кванты.

1. Введение

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии даёт богатую информацию о структурно-динамических свойствах конденсированной системы [1]. Такого рода исследования основаны на том факте, что ширины полос в колебательном спектре обратно пропорциональны временам молекулярной релаксации [2]. При этом каждый из релаксационных процессов даёт вклад в общую ширину колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную [3] и колебательную [4]:

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

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 [5]:

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

где δ_{ad} , δ_{nad} – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [1]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных [2], диполь-дипольных [3] и ион-дипольных [4] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами [3] и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов [5]. В последнем случае внутримолекулярная колебательная релаксация рассматриваемой моды сопровождается

рождением колебания с меньшей частотой и некоторым возмущением ближайшего окружения.

Учитывая всё это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [1–5]:

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

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

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных твёрдых системах, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами.

2. Объекты исследования

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические нитрат лития LiNO_3 , перхлорат лития LiClO_4 , нитрат натрия NaNO_3 , перхлорат натрия NaClO_4 , нитрат калия KNO_3 , перхлорат калия KClO_4 , а также эквимольные бинарные твёрдые системы нитрат лития – перхлорат лития $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, нитрат натрия – перхлорат натрия $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ и нитрат калия – перхлорат калия $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$.

Низкотемпературные фазы нитрата лития и нитрата натрия имеют ромбоэдрическую структуру кальцита, пространственная группа $R\bar{3}c - D_{3d}^6$ [1–5] (гексагональные решётки $P\bar{3}c$ [5]). Низкотемпературная фаза нитрата калия имеет псевдогексагональную орторомбическую структуру арагонита, пространственная группа $Pnma$ [5], по другим данным ромбическая решётка $Pmnb$ [6] или $Pm\bar{c}n$ [6, 7]. Температуры плавления LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 равны $T_m(\text{LiNO}_3) = 253\text{--}254\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m(\text{NaNO}_3) = 306\text{--}307\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_m(\text{KNO}_3) = 334,5\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно [1–5]. По нашим данным $T_m(\text{LiNO}_3) = 247,4\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_m(\text{NaNO}_3) = 304,9\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1, 2) [5]. Нитраты натрия и калия переходят в разупорядоченные фазы $R3m$ при $T_{\text{str}}(\text{NaNO}_3) = 276\text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{\text{str}}(\text{KNO}_3) = 128\text{--}129\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно [5–7]. По нашим данным $T_{\text{str}}(\text{NaNO}_3) = 271,9\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2) [5]. Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей [8]. При нарушении плоской структуры NO_3^- в результате межмолекулярного взаимодействия в конденсированной среде можно ожидать понижение 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}) [5, 8].

Перхлорат лития LiClO_4 представляет собой бесцветный кристалл гексагонального типа группы C_{6v}^4 , температура плавления которого равна $T_m = 247\text{ }^\circ\text{C}$ (по другим данным $T_m = 236\text{ }^\circ\text{C}$), температура разложения составляет $400\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 9]. По нашим дан-

ным $T_m(\text{LiClO}_4) = 244,6^\circ\text{C}$ (рис. 1) [5]. Перхлорат натрия NaClO_4 по известным данным имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную орторомбическую ($D_{2h}^{17} - Cmcm$) и высокотемпературную ГЦК ($Oh^5 - Fm3m$), температура перехода $T_{str}(\text{NaClO}_4) = 306\text{--}308^\circ\text{C}$, температура плавления $T_m = 469^\circ\text{C}$ [5, 10]. По нашим данным, $T_{str}(\text{NaClO}_4) = 308,3^\circ\text{C}$, $T_m(\text{NaClO}_4) = 472,3^\circ\text{C}$ (рис. 2, 3) [5].

Рис. 1. Кривые ДТА LiClO_4 (1), LiNO_3 (2), $0,5\text{LiNO}_3 - 0,5\text{LiClO}_4$ (3)

Рис. 2. Кривые ДСК NaClO_4 (1), NaNO_3 (2), $0,5\text{NaNO}_3 - 0,5\text{NaClO}_4$ (3)

Низкотемпературная фаза перхлората калия KClO_4 имеет орторомбическую структуру типа барита, пространственная группа $Pnma$. При $T_{str}(\text{KClO}_4) = 300^\circ\text{C}$ происходит переход в кубическую структуру с пространственной группой T^4 [5]. В расплаве благодаря сферической симметрии перхлорат-ион находится в свободном вращении. Отношение к тетраэдрической системе предполагает следующие элементы симметрии: три взаимно перпендикулярные оси второго порядка, четыре оси симметрии третьего порядка и шесть плоскостей симметрии, проходящие через каждые две из четырех осей

третьего порядка. Перхлорат-ион ClO_4^- (симметрия T_d) характеризуется следующими активными в КР колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полносимметричное колебание (963 см^{-1}), $\nu_2(E)$ – дважды вырожденное колебание (455 ; 463 ; 467 см^{-1}), $\nu_3(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (1058 ; 1094 ; 1110 ; 1142 см^{-1}), $\nu_4(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (619 ; 657 ; 665 см^{-1}) [9].

Эквимольная система «нитрат – перхлорат» приготавливалась смешиванием предварительно прогретых при температуре 150°C мелкодисперсных порошков нитрата и перхлората. Полученная смесь медленно нагревалась до температуры, при которой гарантированно расплавятся оба компонента (270°C для $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$) или один из компонентов (320°C для $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ и 350°C для $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$). В последних двух случаях при достижении указанных температур гарантированно расплавится соответствующий нитрат, а перхлорат растворяется в расплаве нитрата. Затем полученная бинарная система медленно охлаждается и кристаллизуется. В такой системе концентрации анионов NO_3^- и ClO_4^- совпадают. При этом происходит образование твёрдых растворов замещения и равномерное распределение анионов NO_3^- и ClO_4^- по кристаллической решётке [4]. Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН (АЦКП ДНЦ РАН) [5]. Эквимольная система $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ плавится при температуре 170°C [4], по нашим данным – при $170,9^\circ\text{C}$ (рис. 1) [5]. Эквимольная система $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ по данным наших калориметрических измерений (рис. 2) [5] плавится при температуре $226,5^\circ\text{C}$.

3. Эксперимент

Дифференциальный термический анализ DTA (дифференциальная сканирующая калориметрия DSC) проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева 10 K/min в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1–3) в АЦКП ДНЦ РАН [5]. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH» [5].

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами был использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) твёрдой 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.

Концентрационные изменения состава твёрдой системы также слабо проявляются в спектрах малых частот ионных кристаллов и расплавов, содержащих молекулярные ионы [1–5]. В то же время изменения структуры и динамики твёрдой 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 $\lambda = 488 \text{ nm}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_1(\text{ClO}_4^-)$ от 850 до 1150 cm^{-1} в температурном интервале 25–350 °С. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до 200 μm . Положения максимумов колебательных полос фиксировалось 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 [1–5].

Рис. 3. Кривая ДСК NaClO_4

На рис. 4 показаны спектры КР твёрдых систем $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$, $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$ в области колебаний ν_1 анионов NO_3^- и ClO_4^- . Контуры рассматриваемых колебаний резкополяризованы (изотропное рассеяние), и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

Рис. 4. Спектры КР твёрдых бинарных систем «нитрат лития – перхлорат лития» $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ при температуре $T = 75 \text{ °C}$ (1, 2), «нитрат натрия – перхлорат натрия» $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ при $T = 25 \text{ °C}$ (3, 4) и «нитрат калия – перхлорат калия» $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$ при $T = 50 \text{ °C}$ (5, 6) в области валентных полносимметричных колебаний $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- (1, 3, 5) и перхлорат-иона

ClO_4^- (2, 4, 6) при ширинах входной и выходной щелей монохроматора 100 μm (1, 3) и 150 μm (2, 4, 5, 6)

Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей ширины спектральной линии КР в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- в нитрате лития LiNO_3 (1) и в системе «нитрат лития – перхлорат лития» $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ (2)

На рис. 5–7 представлены температурные зависимости ширин δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в кристаллах LiNO_3 (1), NaNO_3 (1) и KNO_3 (1) и в бинарных системах $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$ (2), $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ (2) и $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$ (2) соответственно. Сравнение ширин δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ и $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$ соответственно.

Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей ширины спектральной линии КР в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- в нитрате натрия NaNO_3 (1) и в системе «нитрат натрия – перхлорат натрия» $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ (2)

Рис. 7. Сравнение температурных зависимостей ширины спектральной линии КР в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- в нитрате калия KNO_3 (1) и в системе «нитрат калия – перхлорат калия» $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$ (2).

4. Обсуждение

Попытки связать значения частот полносимметричного валентного колебания нитрат-иона с физическими параметрами одновалентных нитратов делались неоднократно [1–3]. 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 [4, 5].

Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных твёрдых систем. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако в бинарных твёрдых 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 молекулярного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего ν_j колебания молекулярного иона другого сорта, а разница энергий передаваться фононам решётки. Такой неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях:

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

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

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

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

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

В бинарных твёрдых системах «нитрат – перхлорат» условие (4) выполняется, если в качестве колебания ν_i выбрать колебание $\nu_1(\text{NO}_3^-) \approx 1050\text{--}1070\text{ см}^{-1}$, а в качестве колебания ν_j – колебание $\nu_1(\text{ClO}_4^-) \approx 950\text{--}960\text{ см}^{-1}$ [1–5]. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 90\text{--}120\text{ см}^{-1}$.

Частоты внешних (фононных) колебаний LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 не превышают 350 , 250 , 180 см^{-1} соответственно [8]. Эти значения можно рассматривать как максимальные частоты ν_m фононного спектра. Они согласуются с данными о температурах Дебая, которые в ряду нитратов LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 убывают как 446 , 375 , 367 К [5], 230 К [8]. Температуры Дебая, в ряду перхлоратов LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 убывает как 332 , 280 , 227 К [9]. Поэтому мы можем считать, что в бинарных твёрдых системах «нитрат – перхлорат» $T_D > 200\text{ К}$ и соответственно $\nu_m > 139\text{ см}^{-1}$. При этом разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний нитрат-иона и перхлорат-иона будет меньше, 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 перхлорат-иона и рождением решёточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [4, 5].

5. Заключение

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твёрдых 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 твёрдых 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» решёточного 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.

Литература

1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. Механизм релаксации колебательных возбуждений NO_3^- в кристаллах и расплавах нитратов // Расплавы. – 2000. – № 2. – С. 41–46.
2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. Особенности колебательной релаксации в бинарных солевых системах // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75, № 3. – С. 477–480.

3. Aliiev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 359, № 3–4. – P. 262–266.
4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. Спектры комбинационного рассеяния света в бинарных солевых системах «нитрат – перхлорат» // *Вестник Дагестанского государственного университета*. – 2015. – Т. 30, № 6. – С. 56–61.
5. 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-возбуждённых состояний в твёрдых бинарных системах // *Физика твёрдого тела*. – 2017. – Т. 59, № 4. – С. 736–740.
6. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Шацкая Ю.А., Мичел Д. Диэлектрические и калориметрические исследования KNO_3 в порах наноразмерных силикатных матриц МСМ-41 // *Физика твёрдого тела*. – 2012. – Т. 54, № 3. – С. 594–599.
7. Барышников С.В., Чарная Е.В., Милинский А.Ю., Патрушев Ю.В. Фазовые переходы в KNO_3 , введенном в поры регулярной наноразмерной пленки МСМ-41 // *Физика твёрдого тела*. – 2013. – Т. 55, № 12. – С. 2439–2443.
8. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. Теоретическое исследование термодинамических свойств нитратов лития, натрия, калия // *Физика твёрдого тела*. – 2013. – Т. 55, № 8. – С. 1651–1658.
9. Корабельников Д.В., Журавлев Ю.Н. Ab initio исследование упругих свойств хлоратов и перхлоратов // *Физика твёрдого тела*. – 2016. – Т. 58, № 6. – С. 1129–1134.
10. Алиев А.Р., Акаева А.И., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Янгиева Н.С. Комбинационное рассеяние и структурные фазовые переходы в перхлоратах // *Вестник ДГУ. Сер.: Естественные науки*. – 2012. – № 1. – С. 16–21.

Поступила в редакцию 15 марта 2017 г.

UDC 538.958

DOI 10.21779/2542-0321-2017-32-2-29-38

The molecular relaxation processes in binary systems $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ and $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$

A.R. Aliiev^{1, 2}, I.R. Akhmedov¹, M.G. Kakagasanov¹, Z.A. Aliiev¹, A.I. Akaeva²

¹ *Institute of Physics DSC RAS; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragsky st., 94; amilialiev@rambler.ru;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a*

Raman spectroscopy methods were used to study the molecular relaxation processes in solid binary “nitrate-perchlorate” systems $\text{LiNO}_3\text{--LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3\text{--NaClO}_4$ and $\text{KNO}_3\text{--KClO}_4$. The research has found that the relaxation time of the vibration of the $\nu_1(A)$ anion NO_3^- in the binary system is lower than in the individual nitrate. The increase in the relaxation rate is explained by the

presence in the system of an additional relaxation mechanism of the vibrationally excited states of the nitrate ion. This mechanism is associated with the oscillation excitation of another anion (ClO_4^-) and the "birth" of a lattice phonon. The condition for the realization of such a relaxation mechanism is that the frequency difference of these oscillations must correspond to the region of a sufficiently high density of states of the phonon spectrum.

Keywords: *condensed system, vibrational spectra, molecular ion, vibrational quanta.*

Received 15 March, 2017