УДК 538.958

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-28-36

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

**Спектры комбинационного рассеяния бинарных систем
 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$**

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук; Россия, 367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94; zakiraliyev92@rambler.ru;

² Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; abi-akaeva@yandex.ru

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния изучены процессы молекулярной релаксации в твёрдых бинарных системах «карбонат–сульфат» $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$. Обнаружено, что время релаксации колебания $\nu_1(\text{A})$ аниона CO_3^{2-} в бинарной системе меньше, чем в индивидуальном карбонате. Показано, что увеличение скорости релаксации объясняется наличием в системе дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний карбонат-иона. Этот механизм связан с возбуждением колебания другого аниона (SO_4^{2-}) 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: бинарные системы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация.

Введение

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии даёт богатую информацию о структурно-динамических свойствах конденсированной системы [1–4]. Такого рода исследования основаны на том факте, что ширина полос в колебательном спектре обратно пропорциональна времени молекулярной релаксации [5]. При этом каждый из релаксационных процессов даёт вклад в общую ширину колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную [6] и колебательную [7]:

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

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 [8]:

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

где δ_{ad} , δ_{nad} – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [5]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных [6], диполь-дипольных [7] и ион-дипольных [8] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами [7] и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов [8]. 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 [5–8]:

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

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.

Целями данной работы являются 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. В работах [5–7] мы исследовали твёрдые бинарные системы «нитрат – перхлорат» и «нитрат – нитрит». Настоящая работа является продолжением нашего исследования твёрдых бинарных систем.

Объекты исследования

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические: карбонат лития Li_2CO_3 , сульфат лития Li_2SO_4 , карбонат натрия Na_2CO_3 , сульфат натрия Na_2SO_4 , карбонат калия K_2CO_3 , сульфат калия K_2SO_4 , а также эквимольные бинарные твёрдые системы: карбонат лития – сульфат лития $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, карбонат натрия – сульфат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и карбонат калия – сульфат калия $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$.

Эквимольные системы «карбонат – сульфат» приготавливались смешиванием предварительно прогретых при температуре 150 °С мелкодисперсных порошков карбоната и сульфата. При этом использовались реактивы марки ХЧ или ЧДА. Полученная смесь медленно нагревалась до температуры, при которой гарантированно расплавятся оба компонента. Затем полученная бинарная система медленно охлаждается и кристаллизуется. В такой системе концентрации анионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} совпадают. При этом происходят образование твёрдых растворов замещения и равномерное распределение анионов по кристаллической решётке [9–15]. Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН (АЦКП ДНЦ РАН).

Карбонат лития Li_2CO_3 представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решёткой пространственной группы C2/c, температура плавления равна 720–732 °С [16, 17]. По некоторым данным [16], при $T_s = 410$ °С в Li_2CO_3 происходит структурный переход, однако мы его не наблюдали (рис. 1).

Сульфат лития Li_2SO_4 представляет собой бесцветный кристалл с моноклинной решёткой пространственной группы P2₁/c. Переход в кубическую форму пространственной группы I43m происходит при температуре $T_s = 575\text{--}586$ °С, температура плавления равна $T_m = 858\text{--}860$ °С [16, 17]. По нашим данным $T_s = 574$ °С, $T_m = 857$ °С (рис. 1).

Бинарная система $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ имеет температуру плавления $T_m = 551\text{--}553$ °С [16, 17], по нашим данным, $T_m = 550$ °С (рис. 1).

Карбонат натрия Na_2CO_3 представляет собой бесцветный кристалл. При температурах ниже 350°C [8, 17] существует α -модификация с моноклинной решёткой пространственной группы $C2$ или Cm . В интервале температур $359\text{--}479^\circ\text{C}$ существует β -модификация с моноклинной кристаллической решёткой, а выше 485°C – гексагональная γ -модификация пространственной группы $P6_3mc$ [8, 17, 18]. Температура плавления равна $T_m = 850\text{--}858^\circ\text{C}$ [16–18], по нашим данным, $T_m = 852^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Рис. 1. Кривые ДТА Li_2CO_3 (1), $0.5 \text{Li}_2\text{SO}_4 - 0.5 \text{Li}_2\text{CO}_3$ (2), Li_2SO_4 (3)

Рис. 2. Кривые ДТА $0.5 \text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.5 \text{Na}_2\text{CO}_3$ (1), Na_2CO_3 (2), Na_2SO_4 (3)

Сульфат натрия Na_2SO_4 представляет собой бесцветный кристалл, известный в четырёх полиморфных модификациях. При температурах ниже 185°C имеет место ромбическая α -модификация пространственной группы F_{ddd} . В интервале температур $185\text{--}241^\circ\text{C}$ существует ромбическая β -модификация. При температурах $241\text{--}597^\circ\text{C}$ устойчива гексагональная γ -модификация пространственной группы $P6_3mc$. При температурах выше 597°C имеет место ромбическая модификация [8]. По данным [16, 17], структурный фазовый переход происходит при $T_s = 247\text{--}249^\circ\text{C}$, по нашим данным, $T_s = 251^\circ\text{C}$ (рис. 2). Температура плавления $T_m = 884^\circ\text{C}$ [16–18], по нашим данным, $T_m = 884^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Бинарная система $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ имеет температуру плавления $T_m = 827\text{--}830^\circ\text{C}$ [16–18], по нашим данным, $T_s = 321^\circ\text{C}$ и $T_m = 800^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Карбонат калия K_2CO_3 – это бесцветный кристалл моноклинной сингонии пространственной группы $\text{P}2_1/\text{c}$. Переход в гексагональную модификацию происходит при $T_s = 420\text{--}422\text{ }^\circ\text{C}$ [8, 17]. Температура плавления $T_m = 891\text{--}905\text{ }^\circ\text{C}$ [15–18], по нашим данным, $T_m = 891\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Сульфат калия K_2SO_4 есть бесцветный кристалл ромбической сингонии пространственной группы $\text{P}4\text{m}$. Переход в гексагональную модификацию пространственной группы $\text{P}6_3/\text{mmc}$ происходит при $T_s = 583\text{--}584\text{ }^\circ\text{C}$ [16, 17], по нашим данным, $T_s = 581\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3). Температура плавления равна $T_m = 1069\text{--}1074\text{ }^\circ\text{C}$ [16–18], по нашим данным, $T_m = 1070\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Бинарная система $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ имеет температуру плавления $T_m = 930\text{--}940\text{ }^\circ\text{C}$ [16–18], по нашим данным, $T_m = 920\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Рис. 3. Кривые ДТА $0.5\text{ K}_2\text{SO}_4 - 0.5\text{ K}_2\text{CO}_3$ (1), K_2CO_3 (2), K_2SO_4 (3)

Эксперимент

Дифференциальный термический анализ ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева 20 K/min в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рис. 1–3) в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH».

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) 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 [8]. В то же время изменение структуры и динамики твёрдой 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 $\lambda = 488$ нм и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до 1170 см^{-1} в области полносимметричных колебаний $\nu_1(\text{A})$ карбонат-иона $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ и сульфат-иона $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 970\text{--}1005\text{ см}^{-1}$ в температурном интервале $20\text{--}640^\circ\text{C}$. Ширина как входной, так и выходной щели монохроматора устанавливалась одинаковой и в зависимости от интенсивности рассеяния выбиралась от $100\text{ }\mu\text{m}$ до $200\text{ }\mu\text{m}$. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5\text{ см}^{-1}$, а их ширина – с точностью $\pm 0.1\text{ см}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0.5\text{ K}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [5–8].

На рис. 4 показаны спектры КР твёрдых систем $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ в области колебаний ν_1 анионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Контуры рассматриваемых колебаний резкополяризованы (изотропное рассеяние) и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 5–7 представлены температурные зависимости ширины δ контура $\nu_1(\text{A})$ колебания CO_3^{2-} в кристаллах Li_2CO_3 (1), Na_2CO_3 (1) и K_2CO_3 (1) и в бинарных системах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ (2), $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ (2) и $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ (2) соответственно. Сравнение ширины δ -контура $\nu_1(\text{A})$ колебания CO_3^{2-} в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ соответственно.

Рис. 4. Спектры КР твёрдых бинарных систем «карбонат лития – сульфат лития» $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ (1), «карбонат натрия – сульфат натрия» $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ (2) и «карбонат калия – сульфат калия» $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ (3) в области валентных полносимметричных колебаний $\nu_1(\text{A})$ карбонат-иона CO_3^{2-} и сульфат-иона SO_4^{2-} при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ и ширине как входной, так и выходной щели монохроматора $150\text{ }\mu\text{m}$

Рис. 5. Сравнение температурных зависимостей ширины спектральной линии КР в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в карбонате лития Li_2CO_3 (1) и в системе «карбонат лития – сульфат лития» $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$ (2)

Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей ширины спектральной линии КР в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в карбонате натрия Na_2CO_3 (1) и в системе «карбонат натрия – сульфат натрия» $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ (2)

Рис. 7. Сравнение температурных зависимостей ширины спектральной линии КР в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ карбонат-иона CO_3^{2-} в карбонате калия K_2CO_3 (1) и в системе «карбонат калия – сульфат калия» $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ (2)

Обсуждение

Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных твёрдых систем [5–8]. 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 [8]:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1} \text{ К}^{-1}, \quad (4)$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра в см^{-1} , T_D – температура Дебая в К. Если $T_D = 200 \text{ К}$, то $\nu_m = 139 \text{ см}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_D > 200 \text{ К}$ 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:

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

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 «карбонат – сульфат» условие (4) выполняется, если в качестве колебания ν_i выбрать колебание $\nu_l(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040\text{--}1080 \text{ см}^{-1}$, а в качестве колебания ν_j выбрать колебание $\nu_l(\text{SO}_4^{2-}) \approx 970\text{--}1005 \text{ см}^{-1}$ [19]. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 35\text{--}110 \text{ см}^{-1}$.

Температуры Дебая в ряду сульфатов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 убывают как 705, 521, 481 К [20]. Температуры Дебая карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 – это величины того же порядка. Поэтому мы можем считать, что в бинарных твёрдых системах «карбонат – сульфат» $T_D > 300 \text{ К}$ и соответственно $\nu_m > 208 \text{ см}^{-1}$. При этом разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний карбонат-иона и сульфат-иона будет меньше, чем максимальная частота ν_m фононного спектра системы, и условие (4) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК карбонат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК сульфат-иона и рождением решёточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [8].

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 меж-

молекулярный 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.

Выводы настоящей работы хорошо согласуются с выводами наших статей [5–7], где мы сообщали о результатах исследования твёрдых бинарных систем «нитрат–перхлорат» и «нитрат–нитрит».

Литература

1. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукишин В.Е., Загуменный А.И., Заварцев Ю.Д., Кутовой С.А. Структурные превращения в кристаллах $\text{LiGd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ и $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, содержащих изолированные $[\text{SiO}_4]$ -комплексы: исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1533–1539.
2. Войнов Ю.П., Горелик В.С., Зайцев К.И., Злобина Л.И., Свербиль П.П., Юрченко С.О. Вторая оптическая гармоника вблизи поверхности сегнетоэлектрических фотонных кристаллов и фотонных ловушек // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 443–449.
3. Воронько Ю.К., Соболев А.А., Шукишин В.Е., Герасимов Я.В. Комбинационное рассеяние света в монокристаллах $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в интервале температур 20–2173 К // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 7. – С. 1398–1404.
4. Горелик В.С., Пятыхев А.Ю., Крылов А.С. Комбинационное рассеяние света в области фазового перехода в кристаллах нитрита натрия // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 163–169.
5. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. Спектры комбинационного рассеяния света в бинарных солевых системах «нитрат – перхлорат» // Вестник ДГУ. Сер.: 1. Естественные науки. – 2015. – Т. 30, № 6. – С. 56–61.
6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. Молекулярная релаксация в бинарных системах $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ и $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ // Вестник ДГУ. Сер.: 1. Естественные науки. – 2017. – Т. 32, № 2. – С. 29–38.
7. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Акаева А.И. Спектры комбинационного рассеяния бинарных систем $\text{NaNO}_3\text{--NaNO}_2$ и $\text{KNO}_3\text{--KNO}_2$ // Вестник ДГУ. Сер.: 1. Естественные науки. – 2017. – Т. 32, № 3. – С. 39–43.
8. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах «карбонат–сульфат» // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 341–345.
9. Dissanayake M.A.K.L., Mellander B.-E. Phase diagram and electrical conductivity of the $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ system // Solid State Ionics. – 1986. – V. 21, № 4. – P. 279–285.
10. Sato T., Kanno Y., Shimada M. Corrosion of SiC, Si_3N_4 and AlN in molten $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3$ salts // Research Gate, December 1986, DOI: 10.1016/0267-3762(86)90021-4
11. Mukhopadhyay S., Jacob K.T. Gradient solid electrolytes for thermodynamic measurements: System $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1994. – V. 25, № 1. – P. 173–181.
12. Pettersson J., Folkesson N., Johansson L.-G., Svensson J.-E. The effects of KCl, K_2SO_4 and K_2CO_3 on the high temperature corrosion of a 304-type austenitic stainless steel // Oxidation of Metals. – 2011. – V. 76, № 1–2. – P. 93–109.

13. *Ikechukwu A.S., Obioma E., Ugochukwu N.H.* Studies on corrosion characteristics of carbon steel exposed to Na_2CO_3 , Na_2SO_4 and NaCl solutions of different concentrations // *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*. – 2014. – V. 3, № 10. – P. 48–60.

14. *Maina N.S., Solomon E.* Salting out effect of electrolyte solutions in the extraction of tantalum and niobium using aqueous biphasic system // *Nigerian Journal of Basic and Applied Science*. – 2014. – V. 22, № 1–2. – P. 5–9.

15. *Солиев Л., Худоёрбекова З.П., Низомов И.М.* Фазовые равновесия системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--KHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °C // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. Неорганическая химия. – 2016. – Т. 59, № 5–6. – С. 236–240.

16. *Bale C.W., Pelton A.D.* Coupled phase diagram and thermodynamic analysis of the 18 binary systems formed among Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , LiOH , KOH , NaOH , Li_2SO_4 , K_2SO_4 and Na_2SO_4 // *CALPHAD*. – 1982. – V. 6, № 4. – P. 255–278.

17. *Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D.* Coupled phase diagram / thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates and sulfates of lithium, sodium, and potassium // *J. Electrochem. Soc.* – 1990. – V. 137, № 9. – P. 2941–2950.

18. *Lindberg D., Backman R., Chartrand P.* Thermodynamic evaluation and optimization of the $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S})$ system // *J. Chem. Thermodynamics*. – 2007. – V. 39. – P. 942–960.

19. *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* Колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука, 1970. – 559 с.

20. *Головкин О.В.* Электронная структура, химическая связь и физико-химические свойства сульфатов щелочных металлов: автореф. дис. ... к. физ.-мат. н. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2009. – 22 с.

Поступила в редакцию 13 декабря 2017 г.

UDC 538.958

DOI: 10.21779/2542-0321-2018-33-1-28-36

Raman spectra of binary systems $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$

Z.A. Aliev¹, M.G. Kakagasanov¹, A.R. Aliev^{1,2}, I.R. Akhmedov¹, A.I. Akaeva²

¹ *Amirkhanov Institute of Physics of Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences; Russia, 367003, Makhachkala, M. Yaragskiy st., 94; zakiraliev92@rambler.ru;*

² *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; abi-akaeva@yandex.ru*

Raman spectroscopy methods were used to study the molecular relaxation processes in solid binary “carbonate–sulphate” systems $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$. It has been found that the relaxation time of the vibration of the $\nu_1(\text{A})$ anion CO_3^{2-} in the binary system is lower than in the individual carbonate. It is shown that the increase in the relaxation rate is explained by the presence in the system of the additional relaxation mechanism of the vibrationally excited states of the carbonate ion. This mechanism is associated with the excitation of another anion (SO_4^{2-}) vibration and the “birth” of a lattice phonon. It is established that 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 the phonon spectrum state.

Keywords: *condensed matter, Raman scattering, binary systems, vibrational spectra, molecular ion.*

Received 13 December, 2017