

*На правах рукописи*



Рабаданов Камиль Шахриевич

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И  
ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В НЕКОТОРЫХ  
СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ И СОЛЬВАТООБРАЗУЮЩИХ  
НИТРАТНЫХ СИСТЕМАХ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Махачкала – 2012

Работа выполнена в Аналитическом центре коллективного пользования  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Дагестанского научного центра РАН.

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
Гафуров Малик Магомедович

**Официальные оппоненты:** Хохряков Александр Александрович,  
доктор химических наук,  
главный научный сотрудник  
Института Metallургии УрО РАН

Гаджиев Синдибад Магомедович,  
доктор химических наук,  
профессор кафедры общей физики  
ФГБОУ ВПО «Дагестанский Государственный  
университет»

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский  
государственный университет  
им. Х.М. Бербекова»

Защита состоится 23 марта 2012 года в 16. часов 30 мин. на заседании  
Диссертационного совета Д 212.053.06 по защите диссертаций на соискание  
ученой степени доктора и кандидата химических наук в ФГБОУ ВПО  
«Дагестанский государственный университет» по адресу:  
367001, Махачкала, ул. Гаджиева 43а, химический факультет, аудитория 28.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО  
«Дагестанский государственный университет» по адресу:  
367001, г. Махачкала, ул. Батырая 1.

Автореферат разослан 21 февраля 2012г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета  
кандидат химических наук, доцент



Гасанова Х.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** В последние годы достигнуты впечатляющие успехи в исследованиях строения, ионной динамики, молекулярно-релаксационных процессов, межчастичных (межионных, ион-молекулярных) взаимодействий в ионных растворах, расплавах и стеклах. В частности, спектроскопическими исследованиями ионных расплавов солей, содержащих молекулярные ионы, показано, что ионная жидкость содержит кинетические единицы различной природы: индивидуальные ионы; ионные пары; более сложные ион ассоциированные комплексы (ИАК). При этом процессы зарождения и разрушения контактных ионных пар или ИАК протекают в пикосекундных временных интервалах и в значительной мере зависят как от состава ионной системы, так и от внешних факторов—температура, электрические поля и т.д. Поэтому, исследования, направленные на изучение строения, межчастичных взаимодействий, процессов комплексообразования и сольватации в ионных жидкостях, имеют фундаментальное научное значение для физической химии ионных расплавов и растворов как особого класса жидкостей, состоящих из электрически заряженных частиц. Практическая значимость таких исследований обусловлена, прежде всего, использованием ионных расплавов и растворов в качестве электролитов в химических источниках тока (ХИТ), а для оптимизации их свойств как электролитных систем крайне важна информация об их строении на молекулярном уровне и элементарных динамических взаимодействиях между частицами в них.

Говоря о возможностях улучшения ион проводящих свойств электролитов, мы имеем в виду, прежде всего, увеличение числа частиц участвующих в переносе заряда и повышение их подвижности. Подходы и методы оптимизации структурно-динамических и ион проводящих свойств ионных растворов достаточно разнообразны. Это и введение в состав электролита комплексообразующих молекул краун-эфиров, соответствующий выбор растворителя и растворяемой соли, воздействие на электролит высоковольтными электрическими полями и т.д. В настоящей работе главное внимание уделено изучению так называемых соль-сольватных электролитных систем и гетерофазных ионных расплавов. В случае соль-сольватных электролитов сольватная оболочка молекул растворителя препятствует образованию ионных пар или ИАК в расплаве, что способствует улучшению ион проводящих свойств расплавленных электролитов. Другой подход, обеспечивающий рост ионной подвижности в ионных системах основан на введении в состав ионного расплава мелкодисперсных частиц твердого наполнителя. Локализация части анионов или катионов на межфазной границе расплав-твердый наполнитель, препятствуют образованию ионных пар или более сложных ИАК. Таким образом, актуальной задачей физической химии ионных расплавов и растворов является исследование структурно-

динамических и молекулярно-релаксационных свойств гомогенных и гетерофазных стекол и соль–сольватных систем методами колебательной спектроскопии.

**Цель настоящей работы:** спектроскопическое исследование строения, межчастичных взаимодействий, процессов комплексообразования и сольватации в некоторых стеклообразующих и сольватобразующих нитратных расплавах и растворах.

*Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:*

- исследовать зависимость электропроводности гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы (K,Ca/NO<sub>3</sub>, K,Cd/NO<sub>3</sub>, K,Mg/NO<sub>3</sub>,) от температуры и состава;
- экспериментально изучить температурно-фазовые зависимости параметров спектров комбинационного рассеяния и ИК поглощения бинарных гомогенных и гетерофазных нитратных систем; получить информацию о межчастичных взаимодействиях и характере поворотного движения нитрат-иона в расплавах и стеклах;
- выявить закономерности изменения частот и ангармоничности колебаний нитрат-иона в гомогенных и гетерофазных нитратных стеклах при изменении температуры и фазового состояния;
- изучить процессы комплексообразования в стеклообразующих нитратных системах и выявить корреляции между составом, строением и ион-проводящими свойствами;
- экспериментально исследовать колебательный спектр соль-сольватной системы нитрат лития – диметилсульфон при различных фазовых состояниях, концентрациях и температурах;
- изучить влияние сольватации на колебательную динамику и межмолекулярные взаимодействия в системе LiNO<sub>3</sub> - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>2</sub>;

**Научная новизна:**

- впервые проведено системное исследование строения и динамических процессов, протекающих в пикосекундных временных интервалах в гомогенных и гетерофазных нитратных стеклах и соль-сольватных системах LiNO<sub>3</sub> - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> на основе анализа формы контуров колебательных полос и с привлечением аппарата временных корреляционных функций;
- на основе сравнительного анализа колебательных спектров в гомогенных и гетерофазных стеклах, расчетов временных и энергетических характеристик реориентационной подвижности нитрат-иона в объеме и в приповерхностной области с твердым наполнителем, дано объяснение существенному увеличению электропроводности в гетерофазном нитратном стекле. Предложен механизм облегченного переноса заряда за движения молекулярного иона в межфазной области и роста относительной концентрации индивидуальных катионов;

- впервые рассчитаны значения коэффициентов ангармоничности колебаний и выявлен характер их изменений в зависимости от температуры, фазового состояния и гомогенных и гетерофазных нитратных стекол;
- показано, что в исследованном интервале температур в системе диметилсульфон–нитрат лития имеются два набора нитрат-ионов, одни из них в составе ионной пары или более сложного ИАК, другие частично сольватированы молекулами диметилсульфона; установлено, что сольватные и ион-ассоциированные комплексы, образующиеся в системе  $\text{LiNO}_3\text{--}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ , обладают достаточной стабильностью при температурах до 200 °С.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Данные о температурно-фазовых зависимостях частот, полуширин и интегральных интенсивностей КР спектров и ИК полос, соответствующих основным и составным тонам колебаний нитрат-иона, результаты расчетов постоянных ангармоничности колебаний, временных и энергетических параметров переориентации  $\text{NO}_3^-$  в расплавах, стеклах и соль-сольватных электролитах.
2. Сравнительный анализ причин, формирующих контуры линий в ИК спектрах и спектрах КР гомогенных и гетерофазных стекол и расплавов. Строение гетерофазных нитратных стекол и механизм облегченного переноса заряда молекулярного иона в них;
3. Характер сольватации в системе диметилсульфон–нитрат лития, основанный на наличии двух наборов нитрат-ионов с различным характером локального окружения. Обоснование различия реориентационной подвижности сольватированных анионов, характеризующихся резко ограниченной реориентационной подвижностью (малоугловая диффузия с частыми бинарными столкновениями).

**Практическая значимость работы.**

Результаты исследований могут быть использованы при разработке электролитов ХИТ, работающих в широком температурном интервале – от расплавленного состояния до температур ниже температуры плавления, создании новых ион-проводящих материалов и реакционных сред. Эффект гетерофазного стеклования открывает новые возможности для синтеза композитных, в том числе нанокompозитных стекол с высокой ионной проводимостью.

**Апробация работы.**

Результаты работы докладывались в форме устных и стендовых докладов на следующих международных, всероссийских и региональных конференциях, семинарах: XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» ЯЛЬЧИК-2007 (Казань, 2007); Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2007);

Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2006, 2009 гг); Восьмой Международной конференции по комбинационному рассеянию света (Москва ФИАН им. П.Н.Лебедева, 2008); 20-й Симпозиуме «Современная химическая физика». (Туапсе, пансионат МГУ «Буревестник», 2008); Международном форуме по нанотехнологиям, ЦВК «Экспоцентр» (Москва, 2008); Всероссийской конференции «Физика и технология аморфных и наноструктурированных материалов и систем» (Рязань, 2008); Всероссийской конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (Махачкала, ДГТУ, 2009гг); Международных симпозиумах «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах» ОМА (Ростов-на-Дону, п. Лоо, 2009г.) XV российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. (Нальчик, 2010г.); 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems (Kiev, 2010 г.); 4 Всероссийской молодежной конференции «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», (ФИАН, Москва, 2011); III международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии, (Плес, Ивановская область, 2011).

#### **Личный вклад автора**

Подготовка аппаратуры и образцов к измерениям, получение экспериментальных данных и их компьютерная обработка проводились лично автором. Постановка задачи, анализ полученных результатов, их теоретическая интерпретация и подготовка статей к публикациям осуществлялись совместно с научным руководителем.

**Публикации.** По результатам исследования опубликовано работ - 21 . Из них статей в журналах – 6, в том числе из списка ВАК – 4. Статей в трудах конференций и тезисов докладов – 15.

Диссертационная работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН, при финансовой поддержке Министерством образования и науки РФ (ГК № 16.552.11.7018 и НОЦ ГК № 14.740.11.0803).

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, включающего 193 источника на русском и иностранных языках. Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 32 рисунка и 8 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

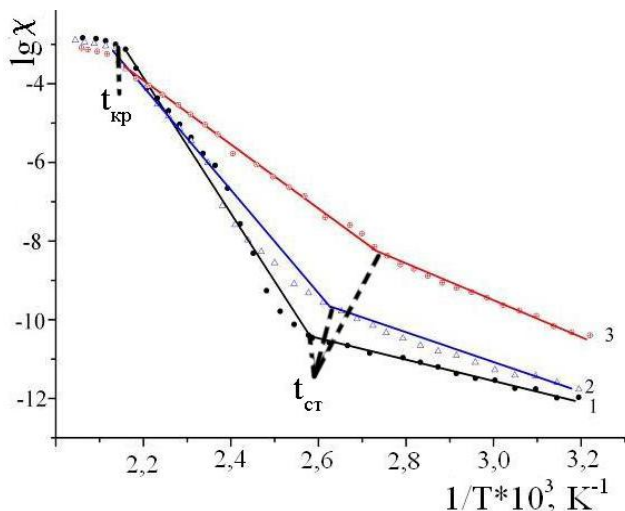
Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, указана научная новизна и практическая значимость работы, а также дано описание структуры диссертации.

**В первой главе** охарактеризованы спектроскопические исследования молекулярно-релаксационных и структурно-динамических свойств в ионных растворах, расплавах и стеклах. Дан обзор теоретических представлений, объясняющих форму и ширину колебательных линий молекул в конденсированных средах. Приведены общие принципы спектроскопии межчастичных взаимодействий. На основе анализа литературного материала по результатам спектроскопического исследования колебательного спектра нитрат-иона в неводных растворах нитратов щелочных и щелочноземельных элементов в различных апротонных растворителях и в стеклюющихся нитратных системах, показаны научные проблемы, требующие своего решения.

Во **второй главе** приводится описание используемых экспериментальных методов исследования. ИК спектры поглощения регистрировались на ИК Фурье спектрометре VERTEX 70 («Брукер», Германия). Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на автоматизированном спектрометре ДФС–24 с источником возбуждающего излучения линия 488 нм аргонового лазера и конфокальном КР-микроскопе Senterra («Брукер», Германия). При проведении экспериментов на ДФС–24 применялась обычная 90 градусная методика. Приводятся конструкции нагревательных устройств, используемых в работе для снятия спектров КР и ИК поглощения. Рассмотрены разработанные алгоритмы и программы обработки спектральной информации на ЭВМ, расчетов энергетических и временных характеристик переориентации анионов, корреляционных функций колебательной и ориентационной релаксации, разделения вкладов однородного и неоднородного уширения, выделения ориентационной составляющей из ширины полос КР спектров. Приведена методика подготовки объектов исследования и их основные физико-химические свойства. Представлены данные о погрешностях измерений.

**Третья глава** «Исследование гомогенных и гетерофазных нитратных систем» посвящена результатам экспериментального исследования стеклюющихся гомогенных и гетерофазных нитратных систем.

В разделе 3.1 излагаются результаты исследования температурной зависимости удельной электропроводности расплавов и стекол систем  $3\text{KNO}_3\text{-}2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KNO}_3\text{-Cd}(\text{NO}_3)_2$  с инертным твердым наполнителем. В качестве наполнителя был выбран мелкодисперсный порошок оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) дисперсностью около 5 мкм.



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельной электропроводности системы K, Mg/NO<sub>3</sub>: 1-гомогенный расплав (стекло); 2,3 – расплав (стекло) с твердой фазой 7% и 26 % (об.) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

Для температурной зависимости электропроводности стеклюющихся нитратных систем типичной является политерма, включающая 3 области (рис.1). В области высоких температур (расплав,  $t > 170^{\circ}\text{C}$ ) политермы электропроводности гомогенной и гетерофазной солевых систем близки, а в области низких температур (переохлажденное состояние  $75^{\circ}\text{C} < t < 170^{\circ}\text{C}$  и стекло  $t < 75^{\circ}\text{C}$ ) значения удельной электропроводности увеличиваются по мере увеличения концентрации наполнителя. И для предельного содержания наполнителя политерма электропроводности строго отвечает уравнению Аррениуса. Как мы видим, в этих системах вклад твердого наполнителя в электропроводность постепенно возрастает, и для гетерофазного стекла увеличение проводимости достигает несколько порядков по сравнению с гомогенными системами. Таким образом, возможности применения гетерофазных солевых стекол как композитных твердых электролитов оказываются существенными, поскольку расширяется количество возможных композиций за счет варьирования формы и размера наполнителя (от наноразмерных и выше), состава многокомпонентной солевой системы и др.

В разделе 3.2 приведены результаты исследования ИК спектров гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы K, Ca/NO<sub>3</sub>.

Для получения более полной информации о структурно-динамических свойствах и выявления причин аномального увеличения электропроводности гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол были исследованы спектры ИК и КР этих систем. В качестве информационных зондов о процессах, протекающих в солевой системе, использовались контуры колебательных полос, отвечающие внутренним колебаниям аниона NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Изолированный нитрат-ион в соответствии с точечной группой симметрии D<sub>3h</sub> имеет следующий набор внутренних колебаний:

$\Gamma = A_1 + A_2 + 2E$ ,  $\nu_1(A_1) \sim 1050 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_2(A_2) \sim 800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_3(E') \sim 1300 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_4(E'') \sim 700 \text{ см}^{-1}$ , из которых в ИК спектре активны моды типа A<sub>2</sub> и E. В нитратных солевых системах локальная симметрия NO<sub>3</sub><sup>-</sup> понижается и как следствие в ИК спектрах регистрируются полосы поглощения, отвечающие как основным ( $\nu_1, \nu_2, \nu_4$ ), так и обертонам и составным колебаниям ( $2\nu_1, \nu_1 + \nu_4$ ,



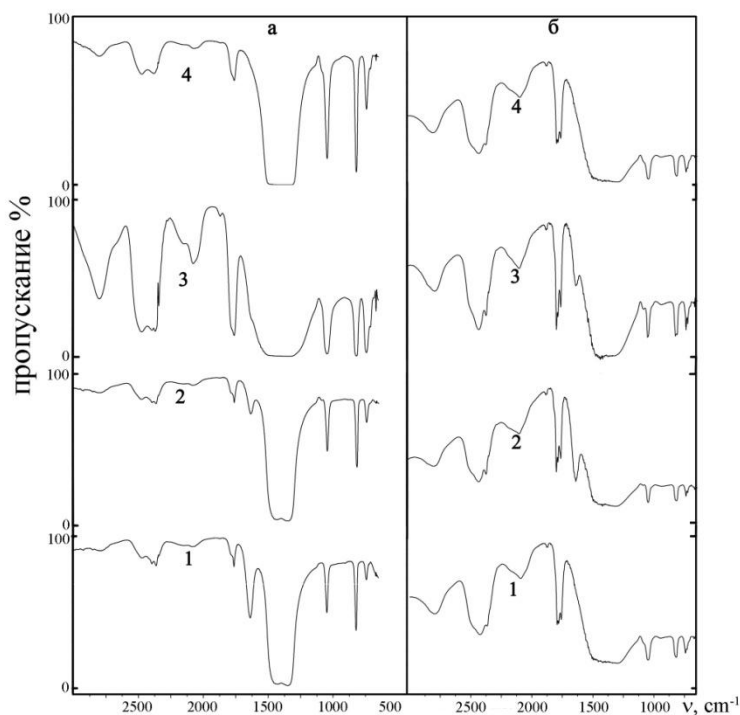
$\nu_1 + \nu_3$ ) нитрат-иона (рис.2). Изученный температурный диапазон охватывает стеклообразное, переохлажденное и расплавленное состояния.

В отличие от индивидуальных нитратов, изменение температуры и фазового состояния которых проявляется в скачкообразном изменении параметров колебательных полос в стеклюющихся нитратных расплавах, их спектральное проявление выражено значительно слабее. На температурных зависимостях частот и полуширин контуров колебательных полос

наблюдается незначительный излом в области температур переохлаждения и стеклования.

В интервале температур, соответствующем твердой фазе (стеклообразное состояние), на ИК спектре гомогенного стекла регистрируются три полосы поглощения симметричной формы, отвечающие внутренним колебаниям  $\text{NO}_3^-$ :  $\nu_1 \sim 1048,5 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_2 \sim 823 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_4 \sim 742 \text{ см}^{-1}$ . По мере нагрева при достижении температуры «размягчения» стекла ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ) с высокочастотной стороны контура  $\nu_1$  в ИК спектре появляется новая полоса поглощения с максимумом  $\sim 1091 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой увеличивается с ростом температуры в температурном диапазоне, отвечающем переохлажденному состоянию ( $\sim 70 \div 150^\circ\text{C}$ ).

Появление в ИК спектре дополнительной полосы при температурах «размягчения» стекла (области переохлажденного расплава) можно связать с началом температурной активации внешних движений молекулярного иона, обусловленные с изменением его центра масс. При этих температурах ионная динамика носит смешанный характер и возможны энергетические переходы, связанные с колебательно-либрационными или колебательно-трансляционными переходами. Для нитрат-иона это означает, что наряду с внутренними колебаниями, интенсифицируются его реориентационные и трансляционные движения, а новая полоса с максимумом при  $1091 \text{ см}^{-1}$ , вероятно относится к составному колебанию  $\nu_1 + \nu_{\text{либр}}$ , где  $\nu_{\text{либр}}$  — частота



**Рис. 2.** ИК спектры поглощения систем: а)  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; б)  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах: 1– $t=35^\circ\text{C}$ ; 2– $t=75^\circ\text{C}$ ; 3– $t=135^\circ\text{C}$ ; 4 – $t=175^\circ\text{C}$ ;

либрационных колебаний  $\text{NO}_3^-$ . При дальнейшем повышении температуры  $t > 150^\circ\text{C}$  (расплав) контур полосы  $\nu_4(\text{E})$  приобретает дублетную структуру, которая, по-видимому, связана со снятием вырождения за счет понижения локальной симметрии нитрат-иона в результате активации его реориентационной подвижности в асимметричном силовом поле, создаваемом ближайшими катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^+$ .

Контур колебательных полос ИК спектров гетерофазной системы  $\text{K,Ca/NO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют сложное строение. Также наблюдается дополнительная широкая полоса слабой интенсивности с максимумом при  $942\text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой прогрессирующе увеличивается по мере повышения температуры. Ассимметричное искажение низкочастотного крыла полосы  $\nu_1(\text{A}_1)$ , сложное строение  $\nu_2(\text{A}_2)$ , расщепление контура  $\nu_4(\text{E})$  свидетельствует о наличии в гетерофазном стекле двух наборов нитрат-ионов – объемных и локализованных в приповерхностной области частиц наполнителя.

Подвижность анионов  $\text{NO}_3^-$ , локализованных в приповерхностной области частиц твердого наполнителя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  может отличаться от подвижности объемных нитрат-ионов, находящихся в составе ИАК, поскольку взаимодействие  $\text{NO}_3^-$  с поверхностью  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , «оттягивает» электронное облако нитрат-иона к поверхности твердого наполнителя, тем самым, уменьшая вероятность образования ионной пары или сложного ИАК с участием катиона металла. Именно с этих позиций легко объяснить и наблюдаемое в эксперименте многократное увеличение электропроводности в наполненных нитратных стеклах. Локализация  $\text{NO}_3^-$  в приповерхностной области с одной стороны «освобождает» партнера катиона, находившегося до этого в составе ионной пары или ИАК, увеличивая тем самым концентрацию квазисвободных катионов, которые могут участвовать в переносе заряда, с другой стороны увеличивается подвижность самого аниона, локализованного в межфазной области. Эти анионы могут относительно легко перемещаться при наложении внешнего электрического поля вдоль поверхности частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по механизму перекатывающегося волчка. Оба эти обстоятельства должны приводить к существенному увеличению ион-проводящих свойств нитратных стекол, что и наблюдается в эксперименте.

Для сравнительной оценки энергетических параметров переориентации объемных и приповерхностных нитрат-ионов в гетерофазном стекле  $\text{K,Ca/NO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  нами были рассчитаны соответствующие величины потенциальных барьеров их переориентаций. Расчет параметров переориентации для объемных  $\text{NO}_3^-$  производился, используя соответствующую температурную зависимость полуширин ИК полос поглощения:

$$\delta(T) = \delta_0 + \frac{1}{\pi c \tau_0} \exp\left(-\frac{U_{or}}{RT}\right) \quad (1),$$

где  $\delta_0$ —остаточная ширина,  $\tau_0$ —полупериод вращательных качаний  $\text{NO}_3^-$  в положении равновесия,  $U_{\text{ор}}$ —потенциальный барьер переориентации  $\text{NO}_3^-$ . Для расчета величины  $U_{\text{ор}}$  для приповерхностных нитрат-ионов мы воспользовались экспериментально найденным значением частоты либрационных колебаний приповерхностных  $\text{NO}_3^-$ , равным  $\nu_{\text{либр}} \sim 94 \text{ см}^{-1}$ . Зная величину  $\nu_{\text{либр}}$ , значение барьера переориентации можно рассчитать из формулы:

$$\nu_{\text{либр}} = \frac{n}{2\pi} \left( \frac{U_{\text{ор}}}{2I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

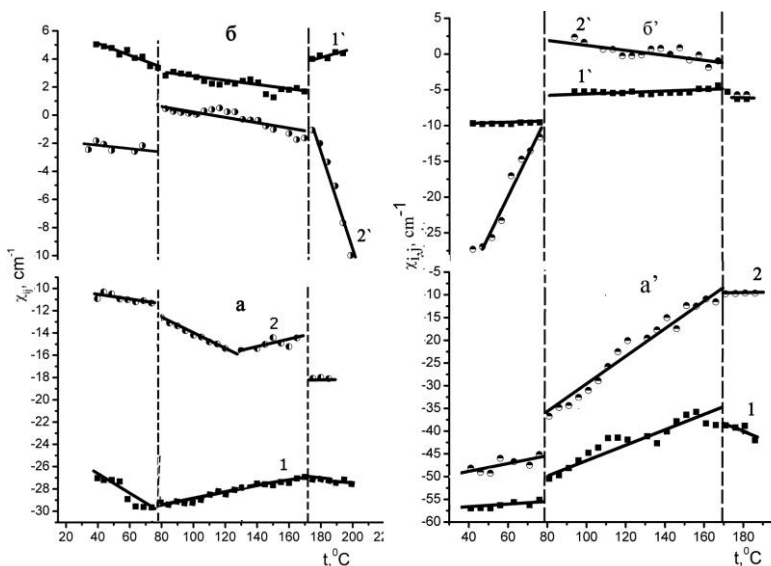
где  $I$  — момент инерции  $\text{NO}_3^-$ ,  $n$  — кратность косинусоидального поля вращающегося ротатора. Для ротатора симметрии  $D_{3h}$  полный поворот совершается при трехкратном перекачивании, т.е. при  $n=3$ . Расчет показал, что  $U_{\text{ор}}^{\text{объем}} = 2007,9 \text{ Дж/моль}$ ;  $U_{\text{ор}}^{\text{припов}} = 250 \text{ Дж/моль}$ .

Как видно, значения  $U_{\text{ор}}^{\text{объем}} \gg U_{\text{ор}}^{\text{припов}}$ , что свидетельствует в пользу предполагаемого механизма ионного переноса в гетерофазных нитратных стеклах. Таким образом, добавки твердого мелкодисперсного наполнителя в стеклюющийся нитратный расплав способствует разрушению ИАК и тем самым увеличивают концентрацию ионов, участвующих в переносе заряда. Одновременно межфазная граница твердого наполнителя становится каналом облегченного переноса электрического заряда.

В разделе 3.3 по ИК спектрам гомогенных и гетерофазных стекол и расплавов оценены постоянные ангармоничности внутренних колебаний нитрат-иона в зависимости от температуры и фазового состояния.

Зависимость частот колебаний  $\text{NO}_3^-$  от температуры и фазового состояния нитратов, как следствие изменения потенциальной энергии, непосредственно связано с ангармонизмом внутренних колебаний нитрат-иона. С этой точки зрения для объяснения наблюдаемых при фазовом переходе скачкообразных изменений частот колебаний важно знание постоянных ангармоничности. Экспериментальное нахождение постоянных ангармоничности колебаний  $\text{NO}_3^-$ -иона с необходимостью изучения спектров второго порядка нитратных систем. Для этого были исследованы ИК спектры гомогенных и гетерофазных нитратных стекол  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{KNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Температурно-фазовые зависимости некоторых коэффициентов ангармоничности колебаний  $\text{NO}_3^-$  в гомогенных и гетерофазных нитратных стеклах представлены на рис 3. При расчетах постоянных ангармоничности колебаний использованы полученные в наших экспериментах значения частот внутренних колебаний нитрат-иона, отвечающие как основным, так и составным и обертоным переходам. В расплавах и стеклах нитратов  $\text{NO}_3^-$  имеет симметрию не  $D_{3h}$ , а скорее  $C_{2v}$  или  $C_s$ , и правила отбора для спектра второго порядка (СВП) внутренних колебаний нитрат-иона предписывают активность в ИК спектре как самих основных тонов ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ ), так и



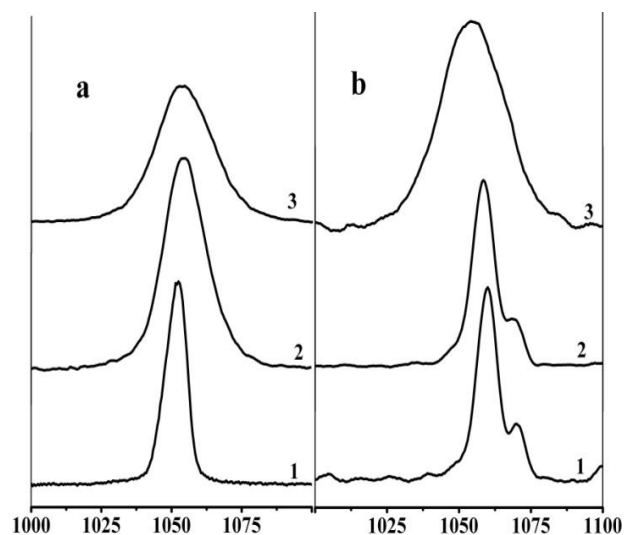
**Рис. 3.** Температурно- фазовая зависимость постоянных ангармоничности  $\chi_{ij}$   $\text{NO}_3^-$  в гомогенной (а, а') и гетерофазной (б, б') системах  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (а, б) и  $\text{KNO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (а', б'): 1, 1' —  $\chi_{11}$ ; 2, 2' —  $\chi_{14}$ .

ангармоничности колебаний нитрат-иона претерпевают заметные изменения. В чистом нитратном стекле ПА имеют большие отрицательные значения (-30, -50). Добавление твердого мелкодисперсного наполнителя приводит к уменьшению абсолютных значений величин ПА, а в некоторых случаях – к инверсии знака ПА (рис. 3). Изменения локального окружения  $\text{NO}_3^-$  при переохлаждении и стекловании расплава влияют на его равновесную конфигурацию, а это в свою очередь должно отражаться на кривых потенциальной энергии внутримолекулярных связей и электрооптических параметрах колебаний. Это и проявляется в эксперименте, как изменения постоянных ангармоничности колебаний.

В разделе 3.4 приведены результаты исследования КР спектров гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Как видно из рис.4, особенностью, отличающей гомогенные нитратные стекла от гетерофазных, является усложнение спектра КР (как и в ИК спектрах). Для системы  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  полносимметричное колебание  $\nu_1(\text{A})$  нитрат-иона в спектрах ИК и

любых их комбинаций. Поэтому, в ИК спектрах изученных систем кроме полос, отвечающих основным тонам, отчетливо регистрируются колебательные полосы в области некоторых составных переходов:  $(\nu_1+\nu_2)\sim 1870\text{cm}^{-1}$ ;  $(\nu_1 + \nu_4)\sim 1760 - 1780 \text{cm}^{-1}$  и обертонов ( $2\nu_1\sim 2095\text{cm}^{-1}$ ).

Как видно из рисунка, в области температур стеклования и переохлаждения постоянные



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния систем: а)  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; б)  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных температурах: 1– $t=35^\circ\text{C}$ ; 2– $t=75^\circ\text{C}$ ; 3– $t=175^\circ\text{C}$ ;

КР проявляется в виде дуплета, что свидетельствует о наличии двух типов нитрат-ионов. Низкочастотная компонента  $\nu_1^a \sim 1050 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию  $\text{NO}_3^-$  в объеме (как и в гомогенной системе). Высокочастотная компонента  $\nu_1^b \sim 1070 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию  $\text{NO}_3^-$  локализованных в межфазной области. Усложнение колебательного спектра  $\text{NO}_3^-$  в гетерофазных стеклах, как отмечалось выше, обусловлено тем, что часть анионов, оказавшихся в приповерхностной области с частицами твердого наполнителя, подвергается воздействию иных силовых полей по сравнению с объемными ионами. Это неадекватно возмущает внутримолекулярные колебательные степени свободы нитрат-иона, то есть частицы наполнителя вносят небольшие изменения в геометрию исходного окружения аниона в составе комплекса, не разрушая ИАК расплава.

Подтверждением слабости взаимодействия ИАК с частицами наполнителя служит наблюдаемое в эксперименте уменьшение интенсивности высокочастотной компоненты  $\nu_1$  с ростом температуры и ее полное исчезновение в спектре КР при температурах выше  $150^\circ\text{C}$ . Характерно, что при этих же температурах наблюдается инверсия знака величины разности электропроводностей чистого и "наполненного" стекла  $\text{K}_2\text{Ca}/\text{NO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Очевидно, что это связано с началом термического разрушения локальной структуры расплава в межфазной области.

В разделе 3.5 приведены результаты расчетов временных параметров характеризующие колебательное и ориентационное движение  $\text{NO}_3^-$ -иона при переохладении и стекловании в гомогенных и гетерофазных нитратных расплавах и стеклах.

**Табл.1.** Параметры колебательной и ориентационной релаксации нитрат иона в системе  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

$t, \text{ } ^\circ\text{C}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\delta_{\text{КР}}, \text{ см}^{-1}$	$\delta_{\text{ИК}}, \text{ см}^{-1}$	$\tau_1^{\text{оп}} / \tau_{\text{св вр}}$	$\tau_1^{\text{оп}} / \tau_{\text{вс}}$	$\tau_{\text{v}}, \text{ пс}$	$\tau_{\text{с}}, \text{ пс}$	$\delta_{\text{н}}, \text{ см}^{-1}$	$\delta_{\text{r}}, \text{ см}^{-1}$
35	1051,7	8,95	28,1	1,25	4,38	1,56	0,1	3,19	6,99
55	1054,3	15,55	28,6	1,9	9,96	0,82	0,065	11,2	6,5
75	1055,1	17,6	29,6	2,1	12,56	0,78	0,07	11,29	7,9
95	1054,9	18,5	30,8	2,1	12,71	0,73	0,07	12,89	7,7
105	1055,2	19,1	31,6	2,1	12,59	0,71	0,065	12,41	8,4
125	1054,9	20,4	33,6	2,1	12,02	0,67	0,065	13,24	9,1
145	1054,7	21,3	35,4	1,97	10,96	0,64	0,06	13,96	9,3
165	1054,9	22,2	37,6	1,8	9,56	0,6	0,06	15,5	9,2
185	1054,3	22,8	37,9	1,92	10,38	0,594	0,055	15,6	9,5

Как следует из результатов выполненных расчетов, все параметры, характеризующие поворотную подвижность нитрат-иона в гомогенных нитратных стеклах, претерпевают незначительные изменения (табл.1). В гомогенных стеклах переход нормальная жидкость–переохлажденное состояние–стекло не существенно меняет характер переориентации  $\text{NO}_3^-$  и межионных взаимодействий, что означает идентичность стекла и жидкости. В

рамках модели ионной-поворотной динамики слабо выраженное изменение  $\tau_1^{op}$  означает, что при стекловании внутрикластерная вращательная подвижность аниона действительно изменяется незначительно, тогда как переориентация самих кластеров в переохлажденном расплаве сильно ослабевает или «замораживается». Это согласуется с существенным изменением активационных параметров транспортных свойств нитратных стекол в интервале температур структурного перехода. Укрупнение ИАК в процессе переохлаждения и стеклования расплава в гомогенной системе уменьшает вероятность бинарных соударений противоположно заряженных ионов.

В гетерофазной системе при температурах свыше  $150^{\circ}\text{C}$  наблюдается резкий скачок частоты бинарных внутрикластерных столкновений между переориентациями  $\tau_1^{op}/\tau_{BC}$ . (табл. 2). Это объясняется тем, что с повышением температуры энергия переориентации нитрат-иона в приповерхностной (межфазной) области становится порядка тепловой энергии  $kT$ , что способствует отрыву нитрат-иона из межфазной области. Соответственно, концентрация связанных нитрат-ионов в «объеме» резко увеличивается, увеличивая частоту внутрикластерных бинарных столкновений. При дальнейшем увеличении температуры значения частоты внутрикластерных столкновений уменьшается, что связано с разрушением в «объеме» устойчивых и крупномасштабных ИАК.

Анализ временных корреляционных функций (ВКФ) и времен релаксации, рассчитанных по спектрам КР, показывает, что в гомогенном стекле имеется плавный ход температурных зависимостей спектральных и релаксационных характеристик в переохлажденном состоянии вплоть до температуры плавления и выше.

**Табл. 2.** Параметры колебательной и ориентационной релаксации нитрат иона в системе  $3\text{KNO}_3-2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{Al}_2\text{O}_3$

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\nu_1, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{КР}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{ИК}}, \text{cm}^{-1}$	$\tau_1^{op} / \tau_{\text{св вр}}$	$\tau_1^{op} / \tau_{\text{BC}}$	$\tau_{\text{V}}, \text{пс}$	$\tau_{\text{с}}, \text{пс}$	$\delta_{\text{h}}, \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{l}}, \text{cm}^{-1}$
35	1059,3	8,6	16,74	2,93	24,27	1,42	0,105	6,31	4,4
	1070,4	4,66	16,7	2,01	11,44	3,1	-	0	4,66
55	1059	9,1	16,8	3,2	28,87	1,25	0,1	8,4	2,66
	1070,5	5,7	15,2	2,6	19,54	2,7	-	0	5,7
75	1058,8	9,1	16,28	3,6	36,24	1,4	0,1	5,88	5,2
	1070,2	5,7	12,2	3,9	44,21	2,7	-	0	5,7
95	1058,4	9,1	16,7	4,2	49,7	1,3	0,1	7,7	3,53
	1069,7	5,1	11,1	4,4	54,7	2,9	-	0	5,1
105	1058,2	9,4	16,6	4,3	52,6	1,3	0,095	6,8	4,7
	1069,4	5,3	11,6	4,2	51	2,9	-	0	5,3
125	1058	10,06	16,97	3,93	43,49	1,2	0,09	8,8	3,43
	1069,5	5,12	11,5	4,3	52,3	2,9	-	0	5,12
145	1055,9	16,35	17,5	24,2	1649,4	0,7	0,06	14,2	6,5
	1068,7	3,8	8,5	5,99	101,1	3,6	-	0	3,8
165	1054,6	23	24,64	17,4	849,85	0,6	0,08	26	0
185	1054,6	26,7	29,5	10,4	304,86	0,6	0,31	20,7	14,5

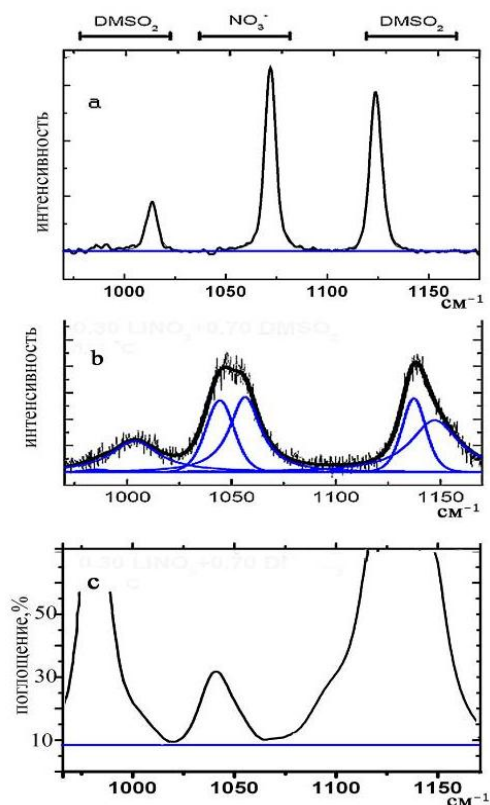
Увеличение полуширины изотропного контура происходит в основном за счет возрастания вклада однородного уширения  $\delta_h$ , которое свидетельствует об интенсификации процессов упругих столкновений аниона с ближайшими соседями, приводящих к случайным изменениям расстояний и углов между частицами при дальнейшем нагревании расплава. А вклад неоднородного уширения  $\delta_i$  изменяется мало. При нагревании расплава происходит разрушение ИАК, которое приводит к уменьшению  $\delta_i$ , но, с другой стороны, увеличивается скорость процессов диффузионного перехода анионов в новое локальное окружение, которое приводит к увеличению вклада неоднородного уширения. В гетерофазной системе температурные зависимости спектральных и релаксационных характеристик для нитрат-иона «в объеме» и локализованного на межфазной области практически не меняются вплоть до температуры плавления. При дальнейшем увеличении температуры выше  $150^{\circ}\text{C}$  происходит резкое изменение параметров колебательной релаксации аналогично соответствующим изменениям параметров ориентационной релаксации. Эти изменения связываем с термическим разрушением ИАК, локализованных на межфазной области. По сравнению с гомогенной системой скорости колебательной релаксации  $1/\tau_v$  высокочастотной и низкочастотной компонент в гетерофазной системе в области переохлаждения слабо зависят от температуры, что подтверждает сделанный выше вывод о том, что спектры ИК и КР нитрат-иона становятся «кристаллоподобными», т.е. происходит фактически «замораживание» анионной подрешетки гетеро фазного стекла, тогда как подвижность катионов гетерофазной системы возрастает.

**Четвертая глава** «Исследование структурно-динамических свойств соль–сольватных систем  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$ » посвящена результатам исследования структурно-динамических свойств соль-сольватной системы нитрат лития – диметилсульфон.

В разделе 4.1 приведены результаты исследования системы  $\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$  методами колебательной спектроскопии и получены сведения о некоторых структурно-динамических свойствах и процессах сольватации в них.

Поскольку исследования диаграмм плавкости и электропроводности показали, что система  $\text{LiNO}_3\text{-диметилсульфон}$  является простой эвтектической, т.е. в жидком состоянии ее компоненты не обнаруживают тенденции к образованию сольватов, представляло значительный интерес установить природу структурных единиц растворов нитрата лития в диметилсульфоне, оценить характер межчастичных взаимодействий в жидкости и охарактеризовать динамику жидкости в пикосекундном временном интервале. Для этой цели были сняты ИК и КР спектры

индивидуального диметилсульфона и растворов нитрата лития в диметилсульфоне, содержащих 15 и 30 мол. % растворенного вещества.



**Рис. 5.** Колебательные спектры системы  $0.3\text{LiNO}_3\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{SO}_2$   
 а) Спектр КР при  $40^\circ\text{C}$ .  
 б) Спектр КР при  $180^\circ\text{C}$ .  
 в) Спектр ИК поглощения при  $180^\circ\text{C}$ .

Параметры линии  $\nu_1$  в спектрах КР твердых фаз бинарных систем при комнатной температуре по существу идентичны таковым в спектре кристаллической фазы индивидуального  $\text{LiNO}_3$  (частота  $\sim 1070\text{ см}^{-1}$ , полуширина  $\sim 6\text{ см}^{-1}$ ), а это означает, что силовое поле, возмущающее внутримолекулярные колебания  $\text{NO}_3^-$ , и его динамические взаимодействия с ближайшим окружением, обуславливающие релаксацию колебательно-возбужденных состояний имеют схожую природу как в кристалле  $\text{LiNO}_3$ , так и в твердой фазе бинарной смеси с диметилсульфоном.

В жидкой фазе ситуация несколько иная. Контур линии  $\nu_1$  в спектрах КР бинарных систем имеет явно выраженную дублетную структуру (рис.5) с двумя максимумами при  $1041\text{ см}^{-1}$  и  $1057\text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о наличии в растворах двух типов нитрат-ионов, природу которых можно установить, анализируя динамику процессов, происходящих в жидкости.

Столкновения частицы с ее окружением в жидкости модулируют частоту молекулярных колебаний и приводят к сбою их фазы (к колебательной дефазировке). Для полностью симметричных колебаний контур

Последний состав отвечает эвтектической концентрации системы. В спектральном интервале от  $950\text{ см}^{-1}$  до  $1200\text{ см}^{-1}$  расположены наиболее интенсивные линии как нитрат-иона, так и диметилсульфона (рис. 5). В частности, линии диметилсульфона наблюдаются при  $1130\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{ см}^{-1}$ . Первая линия,  $\sim 1130\text{ см}^{-1}$ , отвечает полностью симметричному валентному колебанию  $\text{SO}_2$ -группы, наиболее чувствительному к координации катионами. Последняя линия,  $\nu_6(\text{A}_1)\sim 1000\text{ см}^{-1}$ , отвечает деформационному колебанию  $\text{CH}_3$ -групп. Анализ спектров КР и ИК поглощения индивидуальных и бинарных систем нитрат лития – диметилсульфон в области частот, отвечающих внутренним колебаниям  $\text{NO}_3^-$ , показывает, что локальная симметрия нитрат-иона в твердой фазе изученных систем скорее всего близка к  $\text{D}_{3h}$ , о чем свидетельствует отсутствие в спектре ИК-поглощения полосы, отвечающей полностью симметричному колебанию  $\text{NO}_3^-$ .



линии КР представляет собой Фурье-преобразование временной корреляционной функции колебательной дефазировки  $G_V(t)$ :

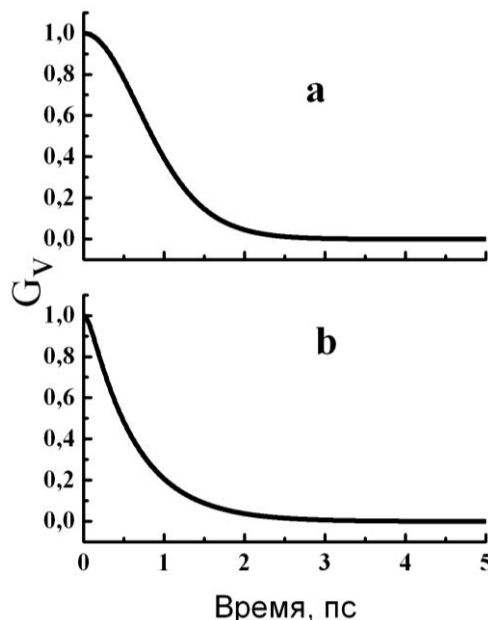
$$I_{iso}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} G_V(t) \exp(-2\pi i \nu t) dt, \quad (3)$$

где  $c$  - скорость света,  $\nu$  - волновое число, а  $t$  - время. В свою очередь, дефазировка может быть описана по модели Кубо [19],

$$G_V(t) = \exp\{-M(2)\tau_\omega^2[\exp(-t/\tau_\omega) - 1 + t/\tau_\omega]\}, \quad (4)$$

где  $\tau_\omega$  - время модуляции, а  $M(2)$  - некий параметр. О виде полученных временных корреляционных функций колебательной дефазировки можно судить из рис. 6. Для нитрат-иона, колебание которого проявляется в спектре КР при  $\sim 1045 \text{ см}^{-1}$ , временная корреляционная функция выражается гауссовой зависимостью, а время модуляции этого колебания  $\tau_\omega$  составляет 1.73 пс. Для нитрат-иона, колебание которого проявляется при  $\sim 1057 \text{ см}^{-1}$ ,  $G_V(t)$  практически экспоненциальна, а время модуляции гораздо меньше ( $\tau_\omega = 0.089$  пс). Последняя величина (несмотря на различие температур) достаточно близка  $\tau_\omega = 0.17$  пс для полностью симметричного колебания нитрат-иона в расплавленном нитрате лития. Все это говорит о более сильной связи нитрат-иона, характеризуемого низкочастотным колебанием, с его окружением. Иными словами, можно предположить, что нитрат-ион, характеризуемый низкочастотным колебанием, связан ионом лития в контактную ионную пару, а нитрат-ион, характеризуемый высокочастотным колебанием, свободен так же, как и в расплаве нитрата лития.

Параллельное исследование ИК-спектров поглощения  $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  в области полностью симметричного колебания нитрат-иона показало, что в спектре поглощения регистрируется лишь одна компонента с максимумом полосы поглощения при  $1041 \text{ см}^{-1}$ . Появление в ИК спектре жидкой фазы запрещенной полосы  $\nu_1$ , свидетельствует о том, что в бинарной системе появилась часть анионов  $\text{NO}_3^-$  с симметрией, отличной от  $D_{3h}$ . Понижение локальной симметрии для части анионов, очевидно, связано с тем, что они оказались в асимметричном силовом окружении, создаваемом как ближайшими катионами лития, так и молекулами диметилсульфона, т.е. при плавлении бинарной смеси часть катионов металла из ближайшего окружения  $\text{NO}_3^-$  замещается молекулами диметилсульфона. Поэтому низкочастотная



**Рис.6.** Временные корреляционные функции колебательной дефазировки полностью симметричных колебаний нитрат-ионов в системе  $0.30\text{LiNO}_3 + 0.70(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  для  $\nu_1 = 1045 \text{ см}^{-1}$  (a) и для  $\nu_1 = 1057 \text{ см}^{-1}$  (b) при температуре  $180^\circ\text{C}$ .

компонента  $\nu_1$ , скорее всего, обусловлена колебаниями  $\text{NO}_3^-$ , частично сольватированными молекулами диметилсульфона, или ионная пара, возмущенная молекулами растворителя. Что касается высокочастотной компоненты  $\nu_1 \sim 1057 \text{ см}^{-1}$ , которая регистрируется только в спектре КР, то она относится к колебаниям иона  $\text{NO}_3^-$ , имеющего идентичное как в чистом расплаве нитрата лития окружение. Для оценки времен переориентаций частично сольватированных анионов были использованы соответствующие значения полуширин линии  $\nu_1$  в спектре ИК–поглощения и комбинационного рассеяния света. Расчет основан на том, что контуры сильно поляризованных линий КР (изотропное рассеяние) определяются только процессами колебательной релаксации, а на контуры ИК полос поглощения дополнительно влияет ориентационное движение молекул, поэтому:

$$\tau_1^{\text{оп}} = 1/\pi c (\Delta\nu_{1/2})_{\text{оп}} = 1/\pi c (\delta^{\text{ИК}} - \delta^{\text{КР}}). \quad (5)$$

Рассчитанные таким путем значения времен ориентационной релаксации  $\text{NO}_3^-$  в интервале температур 90-170 $^{\circ}\text{C}$  представлены в таблице 3.

**Табл.3.** Параметры ориентационной релаксации нитрат-иона в системе  $0.30\text{LiNO}_3+0.70(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ .

t, $^{\circ}\text{C}$	$\delta_{\text{ИК}}, \text{см}^{-1}$	$\delta_{\text{КР}}, \text{см}^{-1}$	$\tau_1^{\text{оп}}, 10^{-12} \text{с}$	$\tau_{\text{св.вр.}}, 10^{-14} \text{с}$	$\tau_{\text{ВС}}, 10^{-14} \text{с}$	$\tau_1^{\text{оп}} / \tau_{\text{св.вр}}$	$\tau_1^{\text{оп}} / \tau_{\text{ВС}}$	$\varepsilon$ , град
100	17,9	13	2,8	40,05	2,67	5,38	81,7	4,5
120	18	13,4	2,3	39,45	2,4	5,84	96,08	4,1
140	18,26	14,5	2,86	38,84	1,84	7,41	154,9	3,3
160	18,74	13,3	1,97	37,59	2,54	5,24	77,5	4,6
180	18,9	14,9	2,62	37,16	1,87	7,05	140,25	3,4

Для сравнения в таблице также приведены соответствующие значения характеристических времен для свободных ротаторов  $\tau_{\text{св.вр.}} = (68/360)2\pi(I/kT)^{1/2}$  и времена между бинарными столкновениями в исследуемой систем  $\tau_{\text{ВС}} = I/(2kT\tau_1^{\text{оп}})$ , где I–момент инерции нитрат-иона. Последнее соотношение между  $\tau_1^{\text{оп}}$  и  $\tau_{\text{ВС}}$  справедливо для модели J-диффузии, т.е. когда предполагается, что переориентация частицы осуществляется посредством малоугловой вращательной диффузии сопутствующая бинарными столкновениями с окружающими частицами. Угловой шаг диффузии  $\varepsilon = \tau_{\text{ВС}} * \dot{\omega}$ , где  $\dot{\omega} = (kT/I)^{1/2}$  - средняя скорость вращения аниона.

Таким образом, в исследованном интервале температур в системе диметилсульфон–нитрат лития имеются два набора нитрат-ионов, одни из них в составе ионной пары или более сложного ИАК, другие частично сольватированы молекулами диметилсульфона. Такая ситуация не приводит к увеличению концентрации свободных ионов, участвующих в переносе заряда, что экспериментально подтверждается отсутствием заметного увеличения электропроводности в бинарной системе. Частично сольватированные анионы  $\text{NO}_3^-$  испытывают жесткие стерические препятствия, создаваемые ближайшими молекулами диметилсульфона и катионами лития, и

характеризуются резко ограниченной реориентационной подвижностью (малоугловая диффузия с частыми бинарными столкновениями).

Анализ температурной зависимости отношения интегральных

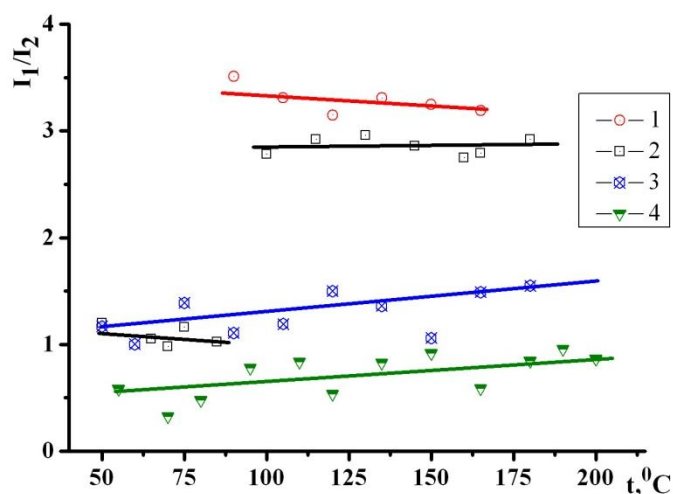


Рис. 7. Температурная зависимость отношения интегральных интенсивностей компонент  $\nu_1(A)$  в системе  $x \text{LiNO}_3 - (1-x) (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ .  $I_1, I_2$  – интенсивность низкочастотной и высокочастотной компонент соответственно.

1)  $x=0,1 \text{ M}$ ; 2)  $x=0,2 \text{ M}$ ; 3)  $x=0,3 \text{ M}$ ; 4)  $x=0,4 \text{ M}$ .

невозможно добиться увеличения концентрации свободных ионов, участвующих в переносе заряда путем повышения температуры или изменения концентрационного состава в рассматриваемом диапазоне.

интенсивностей компонент  $\nu_1$  нитрат-иона во всем изученном нами интервале температур и для различных значений концентрации соли в бинарной системе показывает (рис. 7) также их слабую зависимость от температуры и фазового состояния.

Это свидетельствует об относительной термостабильности ИАК и соль-сольватных комплексов, образующихся в  $\text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  в изученном интервале температур. И очевидно для этой системы

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что добавка твердого непроводящего наполнителя вызывает увеличение на несколько порядков электропроводности гетерофазных солевых расплавов и стекол  $\text{K,Ca/NO}_3$ ,  $\text{K,Cd/NO}_3$  и  $\text{K,Mg/NO}_3$ . Это влияние является универсальным для всех нитратных солевых стекол и не зависит от природы наполнителя.
2. Установлено, что добавка твердого наполнителя приводит к появлению новых колебательных мод, которые усложняют спектр внутримолекулярных колебаний нитрат-иона. При этом сравнительный анализ спектров КР и ИК поглощения гомогенных и гетерофазных стекол в области внутримолекулярных колебаний аниона  $\text{NO}_3^-$  показал наличие двух наборов анионов, отличающихся локальным окружением.
3. На основе расчета временных и энергетических характеристик реориентационной подвижности нитрат-иона в объеме и в приповерхностной области с твердым наполнителем, дано объяснение существенному увеличению электропроводности в гетерофазном нитратном стекле. Предложен механизм облегченного переноса заряда за счет движения молекулярного иона в межфазной области и роста относительной концентрации индивидуальных катионов;

4. Обнаружено, что в области температур стеклования и переохлаждения постоянные ангармоничности колебаний нитрат-иона претерпевают заметные изменения и добавление твердого мелкодисперсного наполнителя приводит к уменьшению абсолютных значений величин постоянных ангармоничности, а в некоторых случаях – к инверсии их знака.
5. Установлено, что в исследованном интервале температур в системе диметилсульфон–нитрат лития имеются два набора нитрат-ионов, одни из них в составе ионной пары или более сложного ИАК, другие частично сольватированы молекулами диметилсульфона. Частично сольватированные анионы  $\text{NO}_3^-$  испытывают жесткие стерические препятствия, создаваемые ближайшими молекулами диметилсульфона и катионами лития, и характеризуются резко ограниченной реориентационной подвижностью (малоугловая диффузия с частыми бинарными столкновениями). Для улучшения ион проводящих свойств в бинарную систему необходимо вводить молекулы сильного растворителя, способные разрушить ИАК и полностью заблокировать молекулярный анион.
6. Показано, что соотношение концентраций двух наборов нитрат-ионов в соль-сольватной системе слабо зависит от температуры и фазового состояния. Об этом говорит анализ температурной зависимости отношения интегральных интенсивностей компонент  $\nu_1(\text{A})$  во всем изученном нами интервале температур и концентраций.

**Основные положения диссертации опубликованы в 21 научной работе, в том числе:**

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:*

1. Гафуров, М.М. Исследование гомогенных и гетерофазных расплавов и стекол системы  $\text{K,Ca/NO}_3$  методом ИК-Фурье спектроскопии / М.М.Гафуров, **К.Ш. Рабаданов** // Журн. структурной химии. – 2009. – т.50. № 2. – С. 262-266.
2. Гафуров, М.М. Влияние температуры и фазового состояния бинарных систем  $\text{K,Ca/NO}_3$  и  $\text{K,Mg/NO}_3$  на ангармоничность колебаний и реориентационную подвижность нитрат иона / М.М.Гафуров, **К.Ш. Рабаданов** // Журн. прикл. спектроскопии.–2009. – т.76. № 2. – С. 176-181
3. Formation of contact ion pairs and solvation of  $\text{Li}^+$  ion in sulfones: phase diagrams, conductivity, Raman spectra and dynamics/ **K.Sh. Rabadanov** [et al.]// J. of Chem. and Eng. Data. – 2010. – V. 55. N. 5. – P. 1958-1964.
4. Исследование соль-сольватной системы  $\text{LiNO}_3-(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  методами колебательной спектроскопии / **К.Ш. Рабаданов** [и др.]// Расплавы. – 2010. - №4. – С. 46-54.

*Статьи в других журналах:*

1. Фазовая диаграмма и строение растворов системы нитрат лития–диметилсульфон / Гафуров, М.М. [и др.]// Доповіді Національної академії наук України. – 2010. - № 4. – С.134-139.
2. Колебательные спектры и электропроводность нитратных стеклюющихся систем с непроводящим твердым наполнителем [электронный ресурс]/ **К.Ш. Рабаданов** [и др.]// Журнал «Фазовые переходы, упорядоченные состояния новые материалы». – 2008. - №10. - Режим доступа: <http://www.ptrosnm.ru>, свободный. – Загл. с экрана.

*В сборниках научных материалов и тезисов конференций:*

1. Спектры комбинационного рассеяния ионных систем с наноразмерным наполнителем / **Рабаданов К.Ш.** [и др.]// Материалы Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 17 – 22 сентября 2006). – Кисловодск. 2006. - С. 298 – 299.
2. Гафуров, М.М. Молекулярная спектроскопия конденсированных ионных систем / А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, **К.Ш. Рабаданов** // Тезисы XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» ЯЛЬЧИК-2007 (пансионат «Яльчик», Республика Марий-Эл, 27 июня – 1 июля 2007). – Казань. 2007. - С. 12
3. **Рабаданов, К.Ш.**, Спектры нитратных систем с твердым наполнителем / **К.Ш. Рабаданов**, А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, // Сб. трудов Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 12 ÷ 15 сентября 2007). – Махачкала. Институт физики ДНЦ РАН. 2007. - С. 585 ÷ 588.
5. Гафуров, М.М. Спектры комбинационного рассеяния нитратных стеклюющихся систем с наноразмерным твердым наполнителем / М.М. Гафуров, А.Р. Алиев, **К.Ш. Рабаданов** // Сб. научных статей Восьмой Международной конференции по комбинационному рассеянию света Комбинационное рассеяние – 80 лет исследований. Москва, ФИАН им. П.Н.Лебедева, 2008. - С.40-41
6. Алиев, А.Р. Колебательные спектры и электропроводность гомогенных и гетерофазных нитратных систем / А.Р. Алиев, М.М. Гафуров, **К.Ш. Рабаданов**// Тезисы 20-го Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе, пансионат МГУ «Буревестник», 15 – 26 сентября 2008. - С. 44.
7. Исследование композитных материалов на основе наноструктурированных оксидных матриц, заполненных ионными системами / **К.Ш. Рабаданов** [и др.]// *Международный форум по нанотехнологиям*, ЦВК «Экспоцентр», Москва, 3-5 декабря, 2008. – С.213 – 215.

8. **Рабаданов, К.Ш.** ИК спектры гомогенных и гетерофазных стекол и расплавов системы  $K_2Ca/NO_3$  / **К.Ш. Рабаданов**, М.М. Гафуров // Материалы конференции «Физика и технология аморфных и наноструктурированных материалов и систем» Рязань, 2008, 84-89 стр.
9. Гафуров, М.М. Ангармоничность колебаний нитрат-иона в бинарных системах / М.М. Гафуров, **К.Ш. Рабаданов** // Труды 12-го Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах», ОМА-12, Ростов-на-Дону – Лоо, 10-16 сентября 2009. - С. 157-161.
10. Гафуров, М.М. Исследование нанокompозитных нитратных стекол методами колебательной спектроскопии / М.М. Гафуров, **К.Ш. Рабаданов** // Труды Всероссийской конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника», Махачкала, ДГТУ, 5-6 ноября 2009. - С. 51-57.
11. Гафуров, М.М. Колебательные спектры и электропроводность нитратных солевых стекол наполненных нанодисперсным порошком оксида алюминия / М.М. Гафуров, **К.Ш. Рабаданов** // Материалы IX Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 17 – 22 сентября 2009). – Кисловодск– Ставрополь: СевКавГТУ, 2009. – С. 302 – 305.
12. Сольватация ионов солей лития в системе  $LiNO_3-(CH_3)_2SO_2$  / **Рабаданов К.Ш.** [и др.]// Тезисы докладов XV российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. 2010. - С.172-174.
13. Solvation of  $Li^+$  ion in sulfones / **Rabadanov K.Sh.** [et al.]// 5th International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kiev. 2010. - P. 35.
14. **Рабаданов, К.Ш.** Колебательная релаксация в системе  $LiNO_3-(CH_3)_2SO_2$  / **К.Ш. Рабаданов**, М.М. Гафуров, // сб. докладов 4 Всероссийской молодежной конференции «Инновационные аспекты фундаментальных исследований по актуальным проблемам физики», ФИАН, Москва, 14-16 ноября 2011. - С.66.
15. Сольватация и образование контактных ионных пар в новых электролитах для литиевых ХИТ: физико-химические свойства, спектры комбинационного рассеяния, ионная динамика./ **К.Ш. Рабаданов** [и др.] // тезисы докладов III международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 3-7 октября 2011 г, Плес, Ивановская область. - С. 26

Подписано в печать 14.02.2012г.  
Формат 60x84<sub>1/16</sub>. Печать ризографная. Бумага офсетная.  
Гарнитура «Таймс». Усл. п. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии АЛЕФ, ИП Овчинников М.А.  
Тел.: +7-928-264-88-64, +7-903-477-55-64, +7-988-2000-164