

УДК 539.196

**СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
И СТРОЕНИЕ СИСТЕМ $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$** **М.М. Гафуров¹, К.Ш. Рабаданов¹, М.Б. Атаев¹, А.Р. Алиев², А.М. Амиров¹, З.Ю. Кубатаев¹**¹Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: malik52@mail.ru

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

Статья поступила 20 марта 2013 г.

С доработки — 8 июня 2014 г.

Методом комбинационного рассеяния (КР) исследованы структурно-динамические свойства нитрата рубидия RbNO_3 и его гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия Al_2O_3 при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях нанопорошка Al_2O_3 . При больших концентрациях ($x \geq 0,5$) наполнителя Al_2O_3 в спектре КР гетерогенной системы обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$, которая может быть отнесена к колебаниям NO_3^- , локализованным в приповерхностной области наночастиц Al_2O_3 . Также при больших концентрациях ($x \geq 0,5$) наполнителя Al_2O_3 исчезают спектральные проявления фазовых переходов кристаллического нитрата рубидия RbNO_3 . Это свидетельствует о кардинальном изменении микроструктуры гетерогенной системы по сравнению с гомогенной.

DOI: 10.15372/JSC20150304

Ключевые слова: нитрат рубидия, оксид алюминия, спектры комбинационного рассеяния, автокорреляционная функция.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно возрос интерес к исследованиям гетерогенных систем на основе ионных солей, допированных порошками оксидов различных металлов. Он прежде всего обусловлен тем, что в таких системах, как впервые было показано в работе С. Лианга, наблюдается эффект увеличения ионной проводимости соли при гетерогенном наполнении инертным оксидом [1]. Исследования подобных систем расширяются как в плане совершенствования методик синтеза композиционных твердых электролитов (ионная соль + оксид), так и в комплексном изучении их физико-химических свойств, при варьировании состава ионной соли и оксида, температурного режима и фазового состояния композиционной системы [2]. Дальнейшие исследования композиционных ионных систем, конечно, имеют важное прикладное значение в поиске новых твердых электролитов для использования в различных электрохимических устройствах, оптимизации технологий их синтеза. Вместе с тем не менее плодотворным представляется подход, основанный на детальном и более глубоком исследовании конкретной гетерогенной системы с привлечением современных методов физико-химического анализа материалов, чтобы на атомно-молекулярном уровне понять причины роста ионной проводимости в таких системах. Примером такого подхода может служить спектроскопическое исследование нитратного стекла, "наполненного" порошком оксида алюминия [3], в котором сделана попытка на молекулярном уровне детализовать механизм ионного переноса и объяс-

нить причины резкого увеличения ионной проводимости в гетерофазном нитратном стекле. Аналогичные исследования впервые начаты применительно к жидкофазным электролитам, с добавками инертных оксидных порошков [4]. Оказалось, что и в жидких электролитах наноразмерные оксидные частицы также влияют на их структурно-динамические свойства. Иными словами, оптимизация ионпроводящих свойств жидкофазных электролитов может быть осуществлена путем их наполнения наноразмерными оксидными добавками, что чрезвычайно интересно с прикладной точки зрения, имея в виду, что в большинстве случаев жидкие электролиты играют роль активных электрохимических сред в химических источниках тока.

Ионный проводник — это система, в которой перенос заряда осуществляется катионами, анионами или более сложными заряженными ионными комплексами. Совершенно очевидно, что перемещение заряженной частицы в ионной системе сопровождается структурными изменениями в ее локальном окружении как следствие нарушения компенсации электростатических сил взаимодействия с ближайшими соседями, т.е. микроструктура ионной системы непрерывно изменяется в результате трансляционных и ориентационных движений кинетических единиц. Поскольку эти движения в конденсированной среде осуществляются в пикосекундных временных интервалах принципиально важно для изучения подобных процессов выбрать экспериментальные методы исследования, способные фиксировать динамические процессы, протекающие в указанных временных интервалах. С этих позиций наиболее информативным в плане получения сведений о структурно-динамических свойствах и релаксационных процессах, протекающих в ионном проводнике, являются методы колебательной спектроскопии.

Целью настоящей работы является спектроскопическое исследование нитрата рубидия, "наполненного" порошком оксида алюминия $(1-x)\text{RbNO}_3 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$, направленное на получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий и релаксационных процессах в таких системах при различных температурах наноконпозиционного твердого электролита в широком интервале концентраций x нанопорошка Al_2O_3 .

Нитрат рубидия обладает развитым полиморфизмом, и в этом плане он интересен, поскольку появляется возможность сравнительного анализа его свойств как композиционного твердого электролита в различных фазовых состояниях. Более того, колебательный спектр чистого нитрата рубидия изучен достаточно детально [5—11], а спектры внутренних колебаний молекулярного аниона NO_3^- могут быть использованы в качестве информационных зондов для извлечения сведений по интересующим нас вопросам.

При комнатной температуре стабильна тригональная (псевдогексагональная [5]) фаза IV нитрата рубидия, пространственная группа C_{3v}^2 ($P31m$, $P3_1$ или $P3_2$) с девятью молекулами в элементарной ячейке ($Z = 9$), в которой нитрат-ионы строго ориентированы. При нагревании в RbNO_3 наблюдается четыре фазовых перехода: $\text{IV} \leftrightarrow \text{IV}'$, $\text{IV}' \leftrightarrow \text{III}$ (кубическая решетка, структурный тип CsCl , $Pm3m$, $Z = 1$), $\text{III} \leftrightarrow \text{II}$ (ромбоэдрическая, $R3m$, $Z = 1$) и $\text{II} \leftrightarrow \text{I}$ (кубическая решетка, структурный тип NaCl , $Fm3m$, $Z = 4$) при 73°C (346 К), 164°C (437 К), 219°C (492 К) и 286°C (559 К) соответственно. Плавится нитрат рубидия при 310°C (583 К). Переход $\text{IV} \leftrightarrow \text{IV}'$ при 73°C (346 К), обнаруженный недавно [12], проявляется как слабое искажение структуры, не приводящее к изменению класса симметрии кристаллов. Остальные переходы известны давно и сопровождаются большими изменениями энтропии и энтальпии [13].

Кристаллическая структура фазы IV получается небольшой деформацией кубической решетки фазы III с небольшим (5 %) изменением объема. Принципиальное различие между ними лишь в том, что в низкотемпературной фазе IV анионы обладают ориентационной упорядоченностью. При переходе в фазу III возникает ориентационный беспорядок, о чем говорят наибольшие изменения энтальпии и энтропии, происходящие при данном фазовом переходе. При этом происходит резкий рост проводимости [12].

Исследование проводимости композитов на основе нитрата рубидия [14] показало, что допирование оксидом алюминия с удельной поверхностью $270 \text{ м}^2/\text{г}$ сопровождается резким возрастанием проводимости.

Для корректного отнесения измеренных спектров комбинационного рассеяния (КР) порошков также крайне желательно привести в начале имеющиеся в литературе данные о КР спектрах монокристалла фазы IV RbNO_3 и результаты фактор-группового анализа [5—11]. Нитрат-ион в свободном состоянии имеет точечную группу симметрии D_{3h} и его колебательные движения представляются как:

$$\Gamma(D_{3h}) = A_1^| + A_2^|| + 2E^|, \quad (1)$$

из которых $A_1^|$ и $E^|$ активны в КР, а $A_2^||$ и $E^|$ активны в инфракрасном (ИК) поглощении. Кристаллический нитрат рубидия имеет внешние колебания E_g с частотами 112 и 136 см^{-1} [5]. Наилучшее имеющееся описание кристалла RbNO_3 дают две точечные симметрии C_s и C_{3v} для нитрат-иона; C_{3v} : 708 см^{-1} (E), 810 см^{-1} (A_1), 1033 см^{-1} (A_1), 1395 см^{-1} (E) и C_s : 720 см^{-1} ($A^|$), 831 см^{-1} ($A^||$), 1050 см^{-1} ($A^|$), 1344 см^{-1} ($A^|$), 1416 см^{-1} ($A^|$). С понижением точечной симметрии нитрат-иона от D_{3h} до C_{3v} симметрии колебаний преобразуется следующим образом: $A_1^| \rightarrow A_1$; $A_2^|| \rightarrow A_1$; $E^| \rightarrow E$. Типы колебаний $A_1^|$ и $E^|$ активны как в спектрах КР, так и в ИК спектрах. Каждая из характеристических колебательных мод изолированного нитрат-иона приводит к девяти модам в кристалле. Очевидно, что не все эти компоненты проявляются в спектрах [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных электролитов на основе нитрата рубидия были взяты нанокристаллические оксиды алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 95\%$) с величиной удельной поверхности $S_{\text{уд}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером $\sim 15\text{—}25 \text{ нм}$. Синтез исследуемых образцов проводили по керамической методике. Дегидратированный при 350 °С нитрат рубидия тщательно перемешивали с оксидной добавкой в инертной атмосфере. Оксид алюминия также прогревали при 300 °С в течение 2 ч. Далее полученные смеси спекались при 350 °С в течение 30 мин, быстро охлаждали и запаивали в ампулы из пирекса.

Спектры комбинационного рассеяния чистой соли и композиционных систем измеряли на конфокальном КР микроскопе Senterra при лазерном возбуждении ($\lambda = 785 \text{ нм}$; мощность лазера 100 мВт); апертура $50 \times 1000 \text{ мкм}$; спектральный диапазон 75—1530 см^{-1} с разрешением 3—5 см^{-1} ; используемый объектив микроскопа — 10 \times ; число сканов — 20; время интегрирования каждого скана — 20 с.

Для разделения сложных контуров КР на компоненты использовали программный пакет OPUS 6.0 фирма BrukerOptics.

Температурные измерения проводили с использованием специальной нагревательной ячейки в диапазоне температур от 20 до 200 °С.

В настоящей работе мы детально проанализировали форму контура $\nu_1(A)$ в спектре КР исследуемых систем. Выбор этой линии не случаен, она соответствует полностью симметричному колебанию аниона NO_3^- , обладает наиболее узкой зоной среди остальных внутримолекулярных колебаний, и потому наиболее чувствительна к изменениям силовых полей возмущающих нитрат-ион в композиционных системах. Более того, указанная линия в спектре КР является резко поляризованной, и форма его контура всецело определяется процессами колебательной релаксации NO_3^- . При расчетах мы сочли возможным применить к исследуемым объектам известные выводы теории ширины колебательных полос в спектрах жидких систем. Мы исходили из того, что композиционные твердые электролиты — это неупорядоченные системы с достаточно развитой ориентационной и трансляционной подвижностью кинетических единиц, и потому причины, обуславливающие релаксацию колебательных возбуждений молекулярного иона в них, близки к таковым в жидкой фазе.

Из теории известно, что описание динамики релаксационных процессов в конденсированных средах проводится с использованием временных корреляционных функций (ВКФ), обозна-

чаемых $G_i(t)$ [15]. Колебательная ВКФ $G_{\text{кол}}(t)$ может быть представлена как Фурье-образ нормированных компонент изотропного контура $I_{\text{из}}(\nu)$ в следующем виде [16]:

$$G_{\text{кол}}(t) = \frac{1}{I_{\text{int}}} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{из}}(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu. \quad (2)$$

Поэтому получение информации о процессах колебательной релаксации в ионных системах основывается на анализе изотропных компонент поляризованных линий, соответствующих полносимметричным колебаниям молекулярных ионов. При этом форма изотропного контура в спектре КР связана как с адиабатическими процессами, приводящими только к дефазировке колебаний, так и неадиабатическими взаимодействиями, при которых энергия колебательного возбуждения молекулярного иона передается ближайшим соседям в результате соударений и столкновений. Поскольку в ионных системах ближайшими соседями молекулярного аниона являются катионы, то очевидно вероятность резонансного обмена энергией колебательного возбуждения между анионами ничтожно мала, и потому можно считать, что основной причиной релаксации колебательных возбуждений NO_3^- является колебательная дефазировка.

Дефазировка колебаний молекулярного иона в ионной системе может произойти по двум главным причинам: 1) как следствие упругих столкновений с ближайшими соседями за счет случайных изменений расстояний и углов между частицами при неизменном характере самого локального окружения; 2) в результате диффузионного перехода молекулярного иона в "новое" локальное положение. Эти процессы в ионных конденсированных системах протекают с различными скоростями, обуславливая однородное и неоднородное уширение изотропных полос спектра КР [17, 18]. Полная ВКФ с учетом однородного и неоднородного уширения может быть записана в следующем виде:

$$G_{\text{кол}}(t) = F_{\text{од}}(t) \cdot F_{\text{неод}}(t), \quad (3)$$

где

$$F_{\text{од}}(t) = \exp\left\{-\Delta\omega_{\text{од}}^2 [\tau_c^2 (e^{-t/\tau_c} - 1) + \tau_c t]\right\}, \quad (4)$$

$$F_{\text{неод}}(t) = \exp\left\{-\frac{1}{2} \Delta\omega_{\text{неод}}^2 t^2\right\}. \quad (5)$$

Функции $F_{\text{од}}(t)$ и $F_{\text{неод}}(t)$ характеризуют скорости фазовой модуляции частоты; $-\Delta\omega_{\text{од}}^2$ и $\Delta\omega_{\text{неод}}^2$ — средние квадраты флуктуации частоты, вызванные указанными выше процессами; τ_c — время корреляции. Из уравнений (2)—(4), используя экспериментально найденные значения $G_{\text{кол}}(t)$, а также имея в виду, что второй спектральный момент изотропного контура $M_{\text{кол}}(2) = -\Delta\omega_{\text{од}}^2 + \Delta\omega_{\text{неод}}^2$, были оценены значения $\Delta\omega_{\text{од}}^2$, $\Delta\omega_{\text{неод}}^2$ и τ_c путем подбора параметров в уравнениях (3)—(5) методом наименьших квадратов. Исходя из значений величин $\Delta\omega_{\text{од}}^2$ и $\Delta\omega_{\text{неод}}^2$ были оценены вклады однородного $\delta_{\text{од}} = 4\pi c - \Delta\omega_{\text{од}}^2 \tau_c$ и неоднородного $\delta_{\text{неод}} = 2(2\ln 2)^{1/2} \cdot \Delta\omega_{\text{неод}}$ уширения линии $\nu_1(A)$ в спектре КР композитов нитрата рубидия различного состава, при различных температурах и фазовых состояниях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры КР чистого нитрата рубидия и его композитов с Al_2O_3 при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях наноразмерного оксида алюминия. Из рисунка видно, что полоса $\nu_1(A)$ в спектре КР чистого нитрата рубидия имеет дополнительный компонент со стороны меньших волновых чисел, интенсивность которой возрастает по мере повышения температуры низкотемпературной кристаллической фазы.

Появление подобных линий не предсказуемо в рамках традиционных правил отбора для кристаллов и объясняется наложением спектра разупорядоченных анионов (повернутых в плоскости вокруг оси C_3 на 30°) на спектр упорядоченного кристалла [9]. Высокочастотная

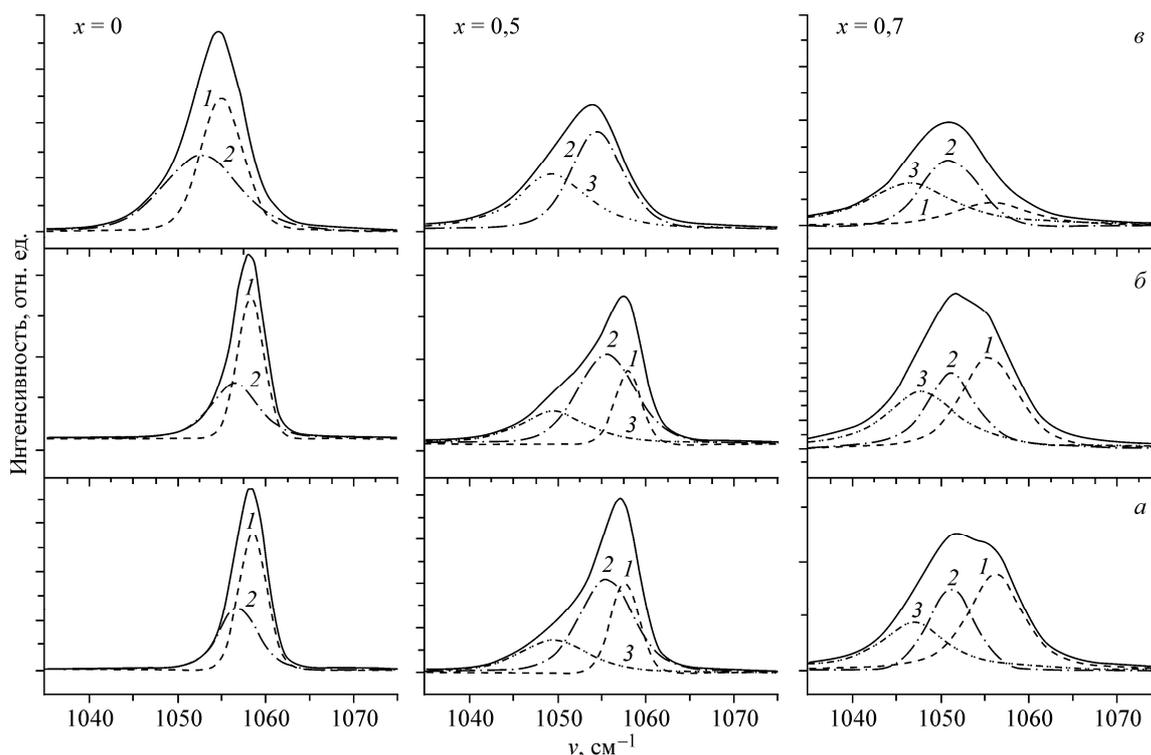


Рис. 1. Спектры КР композитов $(1-x)\text{RbNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области полностью симметричного валентного колебания нитрат-иона и результаты их разложения на компоненты с частотами $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (2), $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (3) при температурах 25, 100 и 200 °C (а)

компонента $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям упорядоченных, а низкочастотная компонента $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ — колебаниям ориентационно-разупорядоченных анионов NO_3^- в кристаллической решетке нитрата рубидия. При этом высокочастотная компонента хорошо описывается гауссовой функцией, в то время как форма низкочастотной компоненты близка к дисперсионной. При допировании RbNO_3 нанопорошком оксида алюминия до определенных концентраций Al_2O_3 спектр КР не испытывает сколько-нибудь заметных изменений. При более высоких концентрациях в спектре КР гетерогенной системы обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает по мере увеличения температуры и концентрации Al_2O_3 . Очевидно, что обнаружение дополнительной компоненты в спектре КР композиционной системы связано с появлением в исследуемой системе нового типа NO_3^- , отличающегося от упорядоченных и разупорядоченных анионов характером силового окружения. Мы считаем, что указанная компонента в спектре КР может быть отнесена к колебаниям NO_3^- , локализованным в приповерхностной области наночастиц твердого наполнителя. Характер релаксации колебательных возбуждений $\nu_1(A)$ различных типов молекулярных анионов показывает соответствующие временные корреляционные функции (ВКФ) систем $(1-x)\text{RbNO}_3 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и концентрациях инертного наполнителя (рис. 2).

Рассчитанные из наших экспериментальных данных значения времен колебательной релаксации моды $\nu_1(A)$ вклады однородного и неоднородного уширения компонент спектра КР для различных типов анионов систематизированы в таблице.

Как видно из результатов расчета значения времен колебательной релаксации для упорядоченных анионов существенно выше по сравнению с соответствующими значениями как для

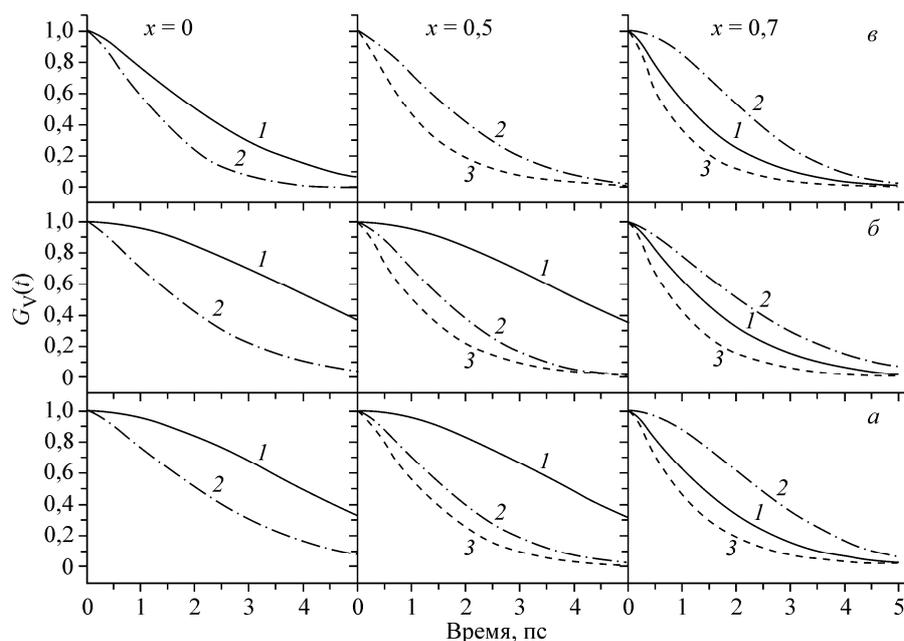


Рис. 2. Временные корреляционные функции колебаний нитрат-ионов композитов $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$: $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (1), $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (2), $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$ (3) при температурах 25, 100 и 200 °C (a)

ориентационно-разупорядоченных, так и локализованных в приповерхностной области частиц Al_2O_3 анионов. Это означает, что время жизни локального окружения нитрат-иона в упорядоченной подсистеме кристалла RbNO_3 существенно больше по сравнению с другими типами анионов, которые характеризуются частым сбоем фазы колебательной моды $\nu_1(A)$, в результате упругих, динамических взаимодействий NO_3^- с ионами в ближайшем окружении и частицами оксида алюминия.

Анализируя температурно-фазовые изменения контура $\nu_1(A)$, следует заметить, что эти изменения существенно зависят от концентрации инертного наполнителя. В системе $0,5\text{RbNO}_3 - 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом температуры наблюдается постепенное уменьшение интегральной интенсивности высокочастотной компоненты $\nu_1(A)$, отнесенной колебаниям нитрат-ионов в упорядоченной фазе при одновременном росте интенсивности компоненты, связанной с колебаниями разупорядоченных анионов. При этом интенсивность низкочастотной компоненты (колебания приповерхностных анионов) остается практически мало подверженной температуре. Вероятно, для системы с таким соотношением концентрации соли и оксида имеет место главным образом термоактивация ориентационного разупорядочения, и этот процесс, как показывает эксперимент, завершается при температурах выше 190 °C. Несколько иная картина температурно-фазовых изменений наблюдается в системе $0,3\text{RbNO}_3 - 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$. При таких соотношениях концентраций соли и оксида в отличие от системы $0,5\text{RbNO}_3 - 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$ высокочастотная компонента $\nu_1(A)$ регистрируется в спектре КР вплоть до температуры 200 °C, а ее форма становится близкой к дисперсионной. Иными словами, в системе $0,3\text{RbNO}_3 - 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$ упорядоченная фаза RbNO_3 сохраняется во всем исследованном интервале температур, при этом частота сбоя колебательной моды $\nu_1(A)$ возрастает. В то же самое время форма компоненты, отвечающая колебаниям разупорядоченных анионов, становится преимущественно гауссовой, т.е. неоднородно уширена. Таким образом, более высокие концентрации твердого наполнителя обеспечивают сохранение в системе $\text{RbNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ всех трех типов анионов. Однозначно объяснить, почему так происходит, не представляется возможным, можно лишь предположить, что более плотная оксидная матрица в системе $0,3\text{RbNO}_3 - 0,7\text{Al}_2\text{O}_3$ препятствует процессу ориентационного ра-

Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A_1')$ нитрат-иона
в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$

$x(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$t, ^\circ\text{C}$	ν, cm^{-1}	δ, cm^{-1}	$\tau_v, \text{пс}$	$\tau_c, \text{пс}$	δ_h, cm^{-1}	δ_i, cm^{-1}
0	25	1058,56	3,7	3,64	—	0	3,7
		1056,9	5,61	2,27	0,15	2,68	4,05
	100	1058,27	3,5	3,75	—	0	3,5
		1056,5	6,42	1,96	0,13	2,77	4,8
	200	1054	5,87	2,26	0,14	1,05	4,6
1052,2		10,13	1,37	0,095	4,31	7,26	
0,15	25	1058,6	3,52	3,74	—	0	3,52
		1055,5	6,1	1,7	0,16	6,1	0
	100	1058,1	3,63	3,68	—	0	3,63
		1055,1	6,45	1,63	0,15	7	0
	200	1055	5,62	2,36	0,1	2,5	4,77
1052		10,5	1,26	0,09	5,89	6,4	
0,5	25	1058	3,75	3,61	—	0	3,75
		1055,6	7,2	1,86	0,115	2,96	5,51
		1049,6	9	1,42	0,1	5,48	5,45
	100	1058	3,57	3,7	—	0	3,57
		1055,6	7,71	1,79	0,105	2,62	6,02
		1049,6	8,67	1,31	0,105	7,85	2,78
	200	—	—	—	—	—	—
		1054,5	7,06	1,9	0,115	2,77	5,49
		1049,5	9,41	1,22	0,1	8,67	2,8
		1056,2	7,25	1,67	0,12	5,05	4,02
0,7	25	1051,38	5,9	2,55	0,125	0,277	5,75
		1047,2	8,6	1,25	0,11	9,3	0
		1056	7,35	1,67	0,12	5	4,18
	100	1051,5	5,8	2,27	0,14	2,27	4,53
		1047,9	9,47	1,145	0,1	10,3	0
	200	1055,7	8,56	1,41	0,105	6,41	4,24
		1051,2	6,88	2,24	0,11	0,168	6,79
1046,9	10,69	1,01	0,09	11,82	0		

зупорядочения. Этим же можно объяснить заметное различие времен колебательной релаксации и вкладов однородного и неоднородного уширения компонент в системах $(1-x)\text{RbNO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных концентрациях инертного наполнителя (см. таблицу).

Что касается спектральных характеристик компонент $\nu_1(A)$ в спектрах КР исследуемых систем, то при малых концентрациях Al_2O_3 температурно-фазовые зависимости частот и полуширин колебаний компонент $\nu_1(A)$ идентичны таковым в чистом нитрате рубидия: линейное смещение максимума полосы в сторону меньших волновых чисел и скачкообразное уменьшение при температуре фазового перехода; незначительное уширение полосы с ростом температуры в упорядоченной фазе и заметное увеличение полуширины при фазовом переходе (рис. 3). При больших концентрациях оксида алюминия исчезают характерные для фазового перехода скачкообразные изменения спектральных характеристик. Очевидно, при больших концентрациях инертного наполнителя возмущения микроструктуры RbNO_3 , вызываемые наночастицами Al_2O_3 , не оставляют и следов идентичности кристаллической структуре чистого нитрата рубидия.

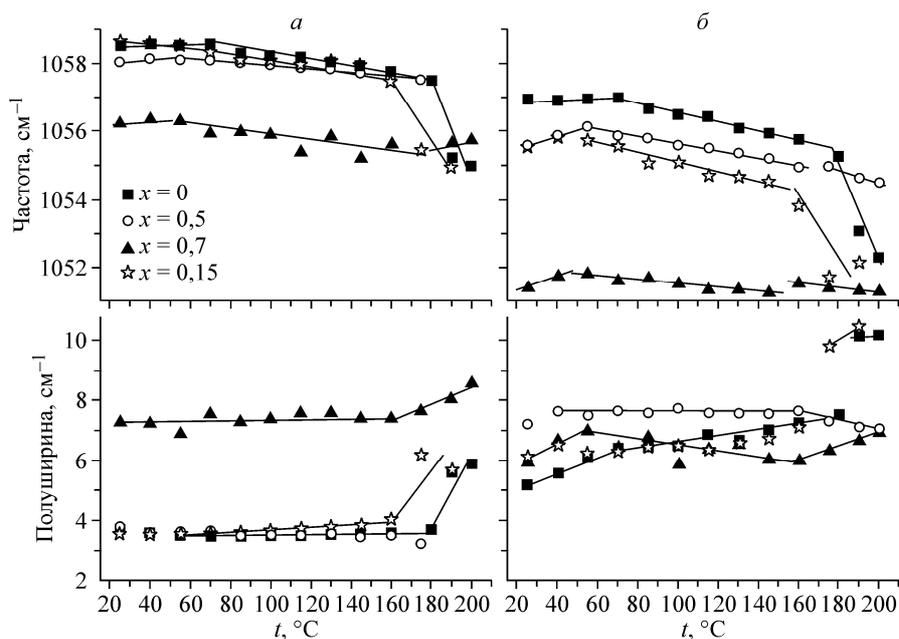


Рис. 3. Зависимости частот и полуширин компонент: $\nu_1 \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ (а), $\nu_1 \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ (б) в композитах $(1-x)\text{RbNO}_3 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ от температуры

Наши данные хорошо согласуются с результатами по электропроводности и ДСК [19]. В слабо разбавленных ($x = 0,10$ и $0,30$) гетерогенных системах наблюдаются скачки электропроводности и термические эффекты при фазовом переходе, а в сильно разбавленной ($x = 0,70$) гетерогенной системе электропроводность меняется плавно и термические эффекты ослабевают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследованы методом спектроскопии КР структурно-динамические свойства кристаллического нитрата рубидия RbNO_3 и его гетерогенных композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия Al_2O_3 при различных температурах, фазовых состояниях и концентрациях нанопорошка Al_2O_3 . Показано, что при больших концентрациях ($x \geq 0,5$) наполнителя Al_2O_3 в спектре КР гетерогенной системы обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$. Предполагаем, что указанная компонента в спектре КР может быть отнесена колебаниям NO_3^- , локализованным в приповерхностной области наночастиц твердого наполнителя Al_2O_3 . Также при больших концентрациях ($x \geq 0,5$) наполнителя Al_2O_3 исчезают скачкообразные изменения спектральных характеристик при температурах, соответствующих фазовым переходам в гомогенном ($x = 0$) кристаллическом нитрате рубидия RbNO_3 . Это свидетельствует о кардинальном изменении микроструктуры гетерогенной системы по сравнению с гомогенной.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 13-03-00384_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang C.C. // J. Electrochem. Soc. – 1973. – **120**. – P. 1289.
2. Уваров Н.Ф. // Успехи химии. – 2007. – **76**, № 5. – С. 454.
3. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 262.
4. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б. и др. // Журн. прикл. спектр. – 2013. – **80**, № 5. – С. 781.
5. James D.W., Leong W.H. // J. Chem. Phys. – 1968. – **49**, N 11. – P. 5089.

6. *Karpov S.V., Shultin A.A.* // *Phys. Stat. Sol.* – 1970. – **39**. – P. 33.
7. *Delvin J.P., James D.W.* // *Chem. Phys. Lett.* – 1970. – **7**, N 2. – P. 237.
8. *Brooker M.H.* // *J. Chem. Phys.* – 1970. – **59**, N 11. – P. 5828.
9. *Карпов С.В., Шултин А.А.* // *ФТТ.* – 1975. – **17**, № 10. – С. 2868.
10. *Fernandes J.R., Ganguly S., Rao C.N.R.* // *Spectrochim. Acta.* – 1979. – **35A**. – P. 1013.
11. *Гаджиев А.З., Гафуров М.М., Кириллов С.А.* // *Журн. прикл. спектроскоп.* – 1980. – **33**, № 6. – С. 1085.
12. *Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Исакова А.А. и др.* // *Электрохимия.* – 2011. – **47**, № 4. – С. 429.
13. *Парсонидж Н.Г., Стейвли Л.А.* *Беспорядок в кристаллах.* – М.: Мир, 1982.
14. *Uvarov N.F., Vanek P., Yuzyuk Yu.I. et al.* // *Solid State Ionics.* – 1996. – **90**. – P. 201.
15. *Nafie L.A., Peticolas W.L.* // *J. Chem. Phys.* – 1972. – **57**, N 8. – P. 3145.
16. *Погорелов В.Е., Лизенгевич А.И., Кондиленко И.И. и др.* // *УФН.* – 1979. – **127**, № 4. – С. 683.
17. *Kato T., Takenaka T.* // *Mol. Phys.* – 1982. – **46**, N 2. – P. 257.
18. *Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Алиев А.Р.* // *Журн. прикл. спектроскоп.* – 1990. – **52**, № 3. – С. 429.
19. *Уваров Н.Ф., Пономарева В.Г., Лаврова Г.В.* // *Электрохимия.* – 2010. – **46**, № 7. – С. 772.