Физико-математические науки

ЧАСТОТЫ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ РАСПЛАВОВ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ $NANO_2 – KNO_2$ И $NANO_2 – CSNO_2$

Снежков В.И., Корабельников Г.Я., Можаев А.М.

Ростовский государственный строительный институт, Ростов-на-Дону, e-mail: vladasnegok@mail.ru

Получение спектров комбинационного рассеяния (КР) или раман – спектров расплавленных нитритов щелочных металлов представляет собой значительную сложность. Как установлено, расплавы нитритов термически устойчивы в ограниченном интервале температур выше их точек плавления и проявляют способность к фотохимическому разложению. Кристаллографические измерения подтверждают, что нитрит-ион NO_2^- сохраняется в растворах и расплавах, что позволяет использовать его как индикатор при изменении химических и физических условий расплавов. Нитрит-ион проявляет три нормальных колебания, соответствующих симметричному валентному колебанию частотой ν_1, деформационному колебанию частотой ν_2 и асимметричному валентному колебанию частотой ν_3.

Концентрационная зависимость частот спектров КР расплава бинарной системы $NaNO_2$–KNO_2 снята при температуре 360 °C, что отражено в табл. 1. Концентрационная зависимость частот спектров КР расплава бинарной системы $NaNO_2$–$CsNO_2$ снята при температуре 420 °C, что отражено в табл. 2.

Таблица 1

Частоты спектров КР нитрит – иона в $NaNO_2$–KNO_2 (360 °C)

Мольная доля / Частота KNO_2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
ν_1	1331	1329	1327	1326	1325
ν_2	811	810	807	806	805

Частоты полосы ν_3 не поддаются идентификации из-за малой интенсивности и близости их значений к частотам полосы ν_1.

Интерпретация колебательных спектров расплавленных солей более специфична, чем для кристаллов, так как при плавлении кристалла исчезает дальний порядок и несущественно изменяется ближний. В индивидуальном солевом расплаве имеет место тесный контакт катионов и анионов, и анализ коллективных колебательных движений основан на квазикристаллических концепциях. Джанз и Джеймс, рассматривая влияние катион-анионных взаимодействий на колебательный спектр, предположили, что возмущающее поле в расплаве обусловлено только катионным окружением и что распределение катионов вокруг любого аниона одинаково. В изучении спектров комбинационного рассеяния бинарных солевых расплавов молекулярный ион является индикатором изменения взаимодействия, что позволяет, исходя из общего спектра этого иона, сделать выводы относительно процессов, сопровождающих образование расплавов.

Таблица 2

Частоты спектров КР нитрит – иона в $NaNO_2$–$CsNO_2$ (420 °C)

Мольная доля / Частота KNO_2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
ν_1	1331	1329	1327	1326	1325
ν_2	811	810	807	806	805

Для системы $NaNO_2$–KNO_2, образованной солями, имеющими изоморфные высокотемпературные фазы, концентрационные изменения частот практически линейны, что отражает отсутствие специфических изменений силовых характеристик колебаний нитрит-иона под влиянием катионного окружения и характеризует систему как простейшую. При этом концентрационное изменение частоты ν_1 должно быть аддитивным, если состав выражен в мольных долях N_{Na} N_K и ν_1 исходных компонентов отвечает соотношению:

$$\nu_1 = \nu_{1(Na)} \cdot N_{Na} + \nu_{1(K)} \cdot N_K.$$

Аналогично, во многих бинарных нитратных смесях указанного типа обнаруживается аддитивное или близкое к нему изменение частоты ν_1 с составом, как, например, $NaNO_3$–KNO_3. В расплавах $NaNO_2$–$CsNO_2$ концентрационный линеный ход частот спектров КР нарушается, что свидетельствует о заметной асимметрии кулоновского потенциала первой координационной сферы нитрит-иона. В бинарных расплавов нитритов щелочных металлов наблюдаемую концентрационную зависимость частот следует связывать с изменением кулоновского потенциала первой координационной сферы, который непосредственно связан с размерами необщих ионов.