

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И МОЛЕКУЛЯРНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ K,Ca/CH₃COO, Li,K,Cs/CH₃COO

К. Ш. Рабаданов^{1,2*}, М. М. Гафуров², А. Р. Алиев³,
А. М. Амиров², М. Г. Какагасанов^{2,3}

УДК 535.34;535.375.5

¹ Дагестанский государственный университет,

367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43-а, Россия; e-mail: rksh83@mail.ru

² Дагестанский научный центр Российской АН, Аналитический центр коллективного пользования,
Махачкала, Россия

³ Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской АН,
Махачкала, Россия

(Поступила 9 февраля 2017)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния и электропроводность стеклюющихся ацетатных систем KCH₃COO–Ca(CH₃COO)₂ и LiCH₃COO–KCH₃COO–CsCH₃COO, допированных мелкодисперсными порошками Al₂O₃ и SiO₂ при различных концентрациях. Установлено, что добавка мелкодисперсных порошков Al₂O₃ и SiO₂ приводит к увеличению электропроводности исследуемых гетерофазных стекол при температурах ниже температуры стеклования. Показано, что в гетерогенной системе имеются структурно различные ацетат-ионы, характеризующиеся различными временами релаксации.

Ключевые слова: ацетат, гетерофазная система, спектроскопия комбинационного рассеяния, стекло, расплав, колебательная релаксация, неоднородное уширение.

We investigated the Raman spectra and conductivity of KCH₃COO–Ca(CH₃COO)₂ and LiCH₃COO–KCH₃COO–CsCH₃COO vitrified acetate systems doped with fine powders of Al₂O₃ and SiO₂ at various concentrations. It is established that for the temperature lower than that of the glass formation the addition of fine powders of Al₂O₃ and SiO₂ stipulates the growth of the conductivity of heterophase glasses. It is shown that in a heterogeneous system there are two types of acetate ions differing in their relaxation time.

Keywords: acetate, heterophase system, Raman spectroscopy, glass, melt, vibrational relaxation, inhomogeneous broadening.

Введение. В последние годы уделяется большое внимание усовершенствованию существующих и созданию новых типов электрохимических источников тока (ЭХИТ). Одно из направлений современных исследований, способствующих достижению указанных целей, связано с экспериментальными работами, направленными на оптимизацию состава и конструкции компонентов ЭХИТ. Варьируя состав электролита, электродных материалов в целом, конструкцию самого ЭХИТ, можно существенно улучшить его электрохимические параметры, безопасность, стоимость и т. д. [1, 2].

Явление увеличения электропроводности стеклюющихся ионных расплавов при их наполнении мелкодисперсными инертными частицами обнаружено достаточно давно. В частности, показано [3, 4], что при добавлении в гомогенный нитратный стеклюющийся расплав мелкодисперсного порошка

THE RAMAN SPECTRA AND MOLECULAR RELAXATION PROPERTIES OF HETEROPHASE GLASSES AND THE MELTS OF K,Ca/CH₃COO, Li,K,Cs/CH₃COO

K. Sh. Rabadanov^{1,2*}, M. M. Gafurov², A. R. Aliev³, A. M. Amirov², M. G. Kakagasanov^{2,3} (¹ Dagestan State University, 43-a M. Gadzhiev Str., Makhachkala, 367000, Russia; e-mail: rksh83@mail.ru; ² Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Analytical Center for Collective Use, Makhachkala, Russia; ³ Kh. I. Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia)

Al_2O_3 электропроводность гетерофазного стекла возрастает на несколько порядков. Очевидно, что такое увеличение электропроводности связано с повышением концентрации и подвижности ионов, участвующих в переносе заряда, в гетерофазной системе по сравнению с гомогенной. Это означает, что частица инертного наполнителя существенно влияет на микроструктуру, характер межчастичных взаимодействий и ионную динамику гомогенного расплава, т. е. на процессы, которые хорошо проявляются в колебательном спектре конденсированной системы. Поэтому методы колебательной спектроскопии в последние годы становятся главным инструментом, обеспечивающим выявление на атомно-молекулярном уровне причин изменений структурно-динамических и транспортных свойств ионных конденсированных систем сложного состава — гетерофазных, композитных и т. д. [5—8].

Ацетаты, как и другие органические соли, образуют особую группу ионных жидкостей со специфическими физико-химическими свойствами. Как правило, они характеризуются более крупными и сложными молекулярными ионами. От расплавов неорганических солей они отличаются большим разнообразием межчастичных взаимодействий и способов сегрегации ионов, что обуславливает в одних случаях выраженную склонность к стеклованию, в других — способность существовать в жидкокристаллическом состоянии [9, 10]. Поэтому выявление особенностей микроструктуры систем на основе анализа динамических взаимодействий частиц в них — актуальная задача физической химии многокомпонентных ионных стекол и расплавов. Кроме того, проведенные ранее исследования динамических и молекулярно-релаксационных свойств солей неорганических соединений, содержащих ионы разных форм и зарядового состояния (нитратов, нитритов, тиоцианатов, перренатов и др.) [3, 11—14], показали, что характер указанных свойств во многом зависит от температуры, фазового состояния и, главное, от конфигурации и зарядового состояния структурных единиц ионной системы [15]. Информация о динамических свойствах на атомно-молекулярном уровне систем на основе органических солей достаточно ограничена и в основном касается растворов и однокомпонентных расплавов [16, 17]. Поэтому представленные в настоящей работе результаты наряду с исследованиями других аналогичных соединений послужат основой для выявления новых закономерностей ионной динамики в органических солях. В связи с большим интересом к ЭХИТ, работающим в широком интервале температур, способность солевых расплавов образовывать стекло становится очень важной, так как при переходе расплав—стекло транспортные свойства изменяются плавно. Это существенно расширяет рабочий температурный интервал соответствующего электролита. Ацетаты — низшие гомологи в ряду солей карбоновых кислот, их физические и химические свойства близки к неорганическим соединениям. При низкой температуре плавления они обладают высокой склонностью к стеклообразованию, что делает их привлекательными в практическом аспекте.

Цель настоящей работы — исследование спектров КР и электропроводности стеклующихся ацетатных систем $0.5\text{KCH}_3\text{COO}-0.5\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{K,Ca/CH}_3\text{COO}$) (температура плавления $T_{\text{пл}} = 277$ °С) и $\text{LiCH}_3\text{COO}-\text{KCH}_3\text{COO}-\text{CsCH}_3\text{COO}$ ($\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO}$) ($T_{\text{пл}} = 119$ °С), допированных оксидными наполнителями Al_2O_3 и SiO_2 , и получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий и релаксационных процессах в них в широком температурном диапазоне.

Эксперимент. В качестве объектов исследования использованы ацетаты лития, калия, цезия, кальция (Sigma Aldrich), Al_2O_3 (99%, размерность ~5 мкм, ABCR) и SiO_2 (размерность ~80 нм, ABCR). Образцы обезвоживали и готовили по методике [9, 11]. Все операции по приготовлению исходных смесей проводили в сухом боксе.

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

Для получения истинных контуров полос проводилось разделение исходных сложных контуров полос спектров на индивидуальные составляющие, форма которых аппроксимировалась кривыми вида свертки функций Гаусса и Лоренца. Подгонка расчетных кривых и исходного спектра с минимизацией абсолютной ошибки проведена по методу Левенберга—Маркварта. Погрешность между расчетной и реальной кривой 5—10 % в зависимости от отношения сигнал/шум исходного спектра. Все процедуры реализованы в программном пакете OPUS 6.0.

Температурные измерения проведены с помощью специальной нагревательной ячейки в диапазоне температур от комнатной до 300 °С. Электропроводность определена измерителем RLC E7-20. Температура системы измерена хромель-алюмелевой термопарой и поддерживалась с точностью 1 °С.

Для избежания влияния температурного градиента измерения электропроводности расплавов проведены как при повышении, так и при понижении температуры. Electroдами служили платиновые и золотые провода. При измерении электропроводности учитывалось сопротивление электродов и подводящих проводов. Постоянная ячейки определена по известной электропроводности раствора KCl. Все исследования проведены в атмосфере сухого аргона.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена температурная зависимость электропроводности гетерогенного стекла Li,K,Cs/CH₃COO, допированного разными оксидными порошками различной дисперсности. Видно, что температурная зависимость электропроводности гомогенной системы Li,K,Cs/CH₃COO (кривая 1) хорошо описывается соотношением Фогеля—Фулчера—Таммана, характерным для различных стеклообразных систем [18, 19]:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\{-E_1/[R(T-T_1)]\}. \quad (1)$$

В то же время температурные зависимости электропроводностей гетерогенных систем Li,K,Cs/CH₃COO + Al₂O₃ (кривая 2) и Li,K,Cs/CH₃COO + SiO₂ (кривая 3) строго отвечают уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_2 \exp[-E_2/(RT)]. \quad (2)$$

Как видно из рис. 1, введение в расплав инертной твердой фазы уменьшает его электропроводность, но практически не влияет на величину энергии активации. Охлаждение расплава с предельным содержанием наполнителя приводит к исчезновению фазового перехода, и для предельного содержания политерма электропроводности строго отвечает уравнению Аррениуса (кривые 2, 3). В этих системах вклад твердого наполнителя в электропроводность постепенно возрастает, и для гетерогенного стекла увеличение проводимости достигает нескольких порядков по сравнению с гомогенными системами. Влияние добавки твердого наполнителя на электропроводность как ацетатных, так и нитратных и оксидных стекол оказалось примерно одинаковым [3]. Аналогичный эффект наблюдался при добавлении оксида алюминия в индивидуальные солевые системы [20]. Также отметим, что при допировании наноразмерным оксидом кремния (~80 нм) электропроводность композита выше, чем у композита с оксидом алюминия (дисперсностью ~5 мкм).

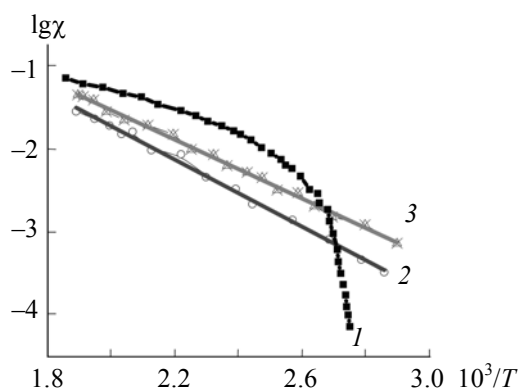


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности систем: 1 — гомогенное стекло Li,K,Cs/CH₃COO; 2 — гетерогенное стекло Li,K,Cs/CH₃COO + Al₂O₃ (дисперсность Al₂O₃ ~ 5 мкм); 3 — гетерогенное стекло Li,K,Cs/CH₃COO + SiO₂ (дисперсность SiO₂ ~ 80 нм)

Физико-химические свойства подобных систем во многом определяются строением сложного иона. Для более полной интерпретации эффектов влияния оксидных добавок на структуру стекол на основе ацетат-иона исследованы спектры КР гетерофазных систем, допированных SiO₂. В свободном состоянии ацетат-ион CH₃COO⁻ имеет точечную группу симметрии C_{2v} и неприводимое представление внутримолекулярных мод Γ(C_{2v}) = 5A₁ + A₂ + 5B₂ + 4B₂, где колебания 5A₁ + 5B₂ + 4B₂ активны в ИК и КР-спектрах, а мода A₂, отвечающая за крутильные колебания метильной группы, не активна в ИК спектре [16].

В настоящей работе детально проанализирована форма контура $\nu_4(A)$ в спектре КР исследуемых систем. Выбор этой линии не случаен, она соответствует полностью симметричному колебанию аниона CH_3COO^- (C–C-связь), обладает наиболее узкой зоной среди остальных внутримолекулярных колебаний и поэтому наиболее чувствительна к изменениям силовых полей, возмущающих ион в гомогенных и гетерофазных системах [17]. Также эта колебательная мода не перекрывается контурами других колебательных мод, что упрощает интерпретацию изменений формы контура при изменении температуры, концентрации наполнителя и т. д.

Изменения спектров КР исследуемых систем при их наполнении наноразмерными частицами оксида кремния показаны на рис. 2. Добавка наполнителя заметно усложняет форму контура $\nu_4(A)$ в спектрах обеих систем при температурах, соответствующих стеклообразному состоянию. Наиболее ярко эти изменения проявляются в системе $\text{Li,K,Cs/As}+0.1\text{SiO}_2$. Полносимметричное колебание $\nu_4(A)$ ацетат-иона в спектре КР стекла $\text{Li,K,Cs/As}+0.1\text{SiO}_2$ регистрируется в виде дублета. В других случаях существенно изменяется высокочастотное крыло полосы указанного колебания. Подобное явление наблюдалось ранее при исследовании гетерофазных нитратных стекол [3] и связывалось с наличием в гетерофазной системе нескольких наборов молекулярных анионов, различающихся характером локального окружения. С этих позиций в исследуемой системе, очевидно, присутствуют объемные и локализованные в приповерхностной области частиц наполнителя ацетат-ионы. Судя по тому что положение максимума и полуширина низкочастотной компоненты $\nu_4^a \sim 915 \text{ см}^{-1}$ близки соответствующим значениям в спектре КР гомогенного стекла, можно предположить, что эта компонента обусловлена колебаниями ацетат-иона, не подвергнутого влиянию силового поля частиц наполнителя, в то время как высокочастотная компонента $\nu_4^b \sim 925 \text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям ацетат-ионов, локализованных в межфазной области частиц оксида кремния. Следует отметить, что частота колебания ацетат-иона, локализованного вблизи частицы наполнителя, увеличивается на $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, а полуширина уменьшается более чем в два раза по сравнению с объемными анионами. Такое кратное уменьшение полуширины колебательной моды свидетельствует о существенном различии динамических и колебательно-релаксационных характеристик объемных и приповерхностных ацетат-ионов в гетерофазной системе, причем эти различия характерны главным образом для стеклообразного состояния.

Из рис. 3 видно, что температурные зависимости полуширин колебаний иона CH_3COO^- в гомогенных и гетерофазных стеклах имеют особенности при температурах $\sim 390 \text{ К}$ для $\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO}$ и при ~ 550 и 400 К для $\text{K,Ca/CH}_3\text{COO}$. Первая разделяет области существования нормальной и переохлажденной жидкости и соответствует температуре начала кристаллизации расплава ($T_{\text{кр}}$). Вторая отделяет области переохлажденного и стеклообразного состояний и называется температурой стеклования ($T_{\text{ст}}$). Для системы $\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO}$ эта точка соответствует температуре стеклования. При фазовых переходах стекло—переохлажденное состояние и переохлажденное состояние—расплав наблюдаются незначительные изломы для гомогенных стекол. По мере увеличения температуры спектры КР наполненных стекол сохраняют сложное строение вплоть до температур плавления (рис. 2). Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению дублетной формы ν_4 , что связано с термическим нивелированием локальных различий силовых полей, возмущающих ацетат-ион в объеме и приповерхностной области частиц наполнителя гетерофазной системы.

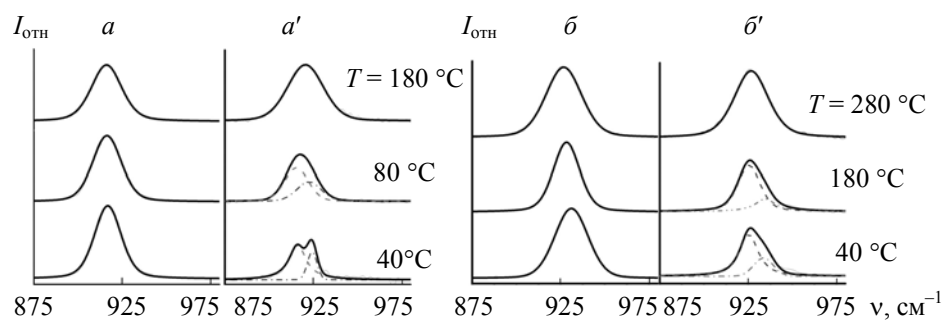


Рис. 2. Спектры КР гомогенных (a, b) и гетерофазных (a', b') стекол в области колебания ν_4 ацетат-иона: a — $\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO}$; a' — $\text{Li,K,Cs/CH}_3\text{COO} + \text{SiO}_2$; b — $\text{K,Ca/CH}_3\text{COO}$; b' — $\text{K,Ca/CH}_3\text{COO} + 0.1\text{SiO}_2$

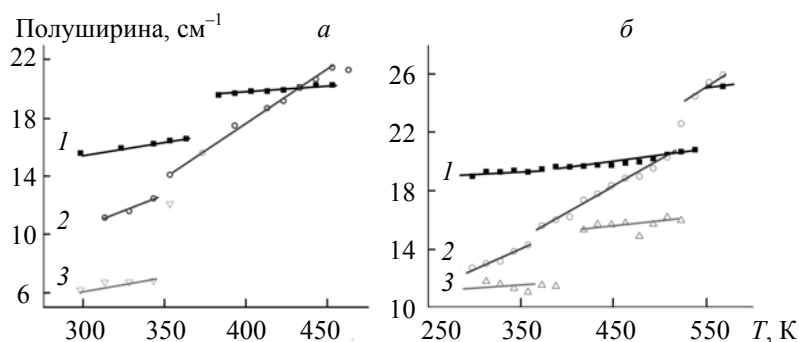


Рис. 3. Температурно-фазовая зависимость полуширины линии ν_4^1 в спектрах КР систем Li,K,Cs/CH₃COO (а) и K,Ca/CH₃COO с добавками SiO₂ (б): 1 — гомогенное стекло; 2 и 3 — ν_4^a и ν_4^b -колебание ацетат-иона в гетерофазном стекле в объеме и приповерхностном слое

Для количественной оценки особенностей динамических и релаксационных характеристик различных типов ацетат-ионов в гетерофазной системе проведены расчеты этих характеристик на основе анализа формы контуров компонент колебательной полосы $\nu_4(A)$ в спектрах КР. Как известно, для описания динамики релаксационных процессов в конденсированных средах используются временные корреляционные функции (ВКФ), обозначаемые $G_i(t)$ [21]. Методика обработки контуров колебательных полос и расчета соответствующих временных параметров молекулярной релаксации подробно описана в [8, 22].

Рассчитанные времена колебательной релаксации моды $\nu_4(A)$, вклады однородного и неоднородного уширения компонент спектра КР для различных типов анионов приведены в табл. 1. Анализ данных для гомогенной и наполненной системы Li,K,Cs/CH₃COO показывает, что времена колебательной релаксации для “кристаллизованных” анионов существенно выше по сравнению с соответствующими значениями как для анионов в гомогенной системе, так и для ацетат-ионов, находящихся в объеме. Аналогичное поведение параметров наблюдается для системы K,Ca/CH₃COO, допированной оксидом кремния.

Т а б л и ц а 1. Спектральные и релаксационные характеристики колебания $\nu_4(A_1)$ ацетат-иона в гомогенных и гетерофазных стеклах Li,K,Cs/CH₃COO+0.1SiO₂ и K,Ca/CH₃COO+0.1SiO₂

x (SiO ₂)	T , °C	ν , см ⁻¹	δ , см ⁻¹	τ_v , пс	τ_c , пс	δ_h , см ⁻¹	δ_i , см ⁻¹
<i>Li,K,Cs/CH₃COO+0.1SiO₂</i>							
0	40	915.51	15.95	0.905	0.099	8.30	9.01
	80	914.9	16.46	0.88	0.105	8.64	9.19
	180	916.26	20.3	0.69	0.072	12.6	9.43
0.1	40	916	11.19	1.13	0.085	7.8	5.58
		924.77	6.2	2.43	0.119	0.36	6.0
	80	915.32	14.1	0.88	0.07	10.8	5.59
		923.6	12.15	1.2	0.109	4.2	8.9
	180	915.8	21.5	0.61	0.053	15.64	8.3
<i>K,Ca/CH₃COO+0.1SiO₂</i>							
0	40	936.16	19.32	0.78774	0.196	11.0838	10.7
	180	929	19.76	0.70024	0.069	12.813	9.81
	280	925.55	25.28	0.53322	0.049	17.5132	10.4
0.1	40	925.62	12.73	0.96801	0.076	10.1074	5.05
		933.7	11.8	1.32848	—	0	11.79
	180	928.13	18.36	0.66321	0.054	15.7202	5.38027
		931.4	15.7	0.91589	0.098	8.28292	8.8476
	280	926.3	25.5	0.50092	0.042	19.7814	8.92178

Качественным критерием, характеризующим степень изменения локальной структуры в зависимости от температуры и концентрации, может выступить неоднородное уширение δ_i (табл. 1). Неоднородное уширение отражает мгновенное распределение молекулярных колебательных частот [23]. На рис. 4 показаны температурные зависимости неоднородного уширения спектральной компоненты гомогенных и гетерофазных ацетатных стекол. Как видно, при плавлении и стеклообразовании δ_i изменяется скачкообразно для гетерофазных стекол.

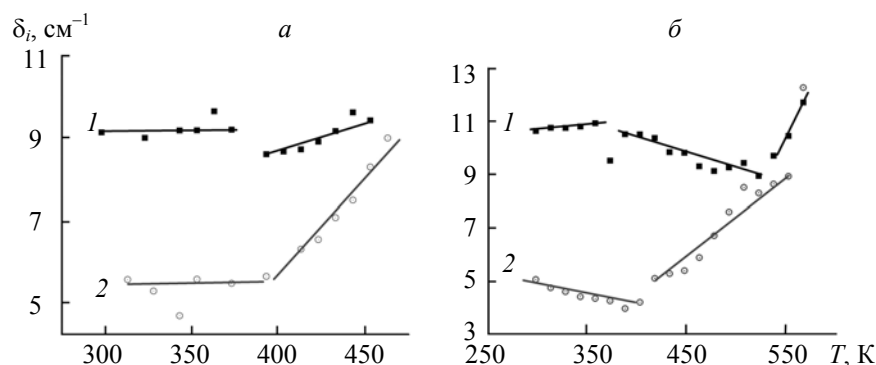


Рис. 4. Температурная зависимость неоднородного уширения линии колебания ν_4 в ν_4^1 ацетат-иона в КР-спектрах систем Li, K, Cs/CH₃COO (а) и K, Ca/CH₃COO с добавками SiO₂ (б): 1 — гомогенное стекло; 2 — ν_4^a -колебание ацетат-иона в гетерофазном стекле в объеме

Ацетат-ион по характеру строения и потенциалу отталкивания [9] близок к нитрат-иону. Однако в отличие от нитратов в ацетате лития, например, образуются достаточно протяженные ассоциаты с сильным локальным катион-анионным взаимодействием, что приводит к возникновению стеклообразной (аморфной) структуры. Также результаты работ [10, 19], где исследовались транспортные свойства расплавов бинарных и тройных ацетатных систем, свидетельствуют об их сложной ассоциированной структуре. В некоторых случаях комплексообразование и ионная ассоциация могут приводить к взаимосогласованной ориентации большого числа ионов, т. е. формированию жидкокристаллического состояния. Для гомогенных стеклюющихся ацетатных систем при температурах стеклования $T_{ст}$ из-за большого комплексообразования молекулярная динамика существенно замедляется, структура становится “вмороженной” на временной шкале измерения и изменяется очень слабо. При этом изменения степени неоднородности материала становятся менее существенными и вклад неоднородного уширения с ростом температуры практически не меняется вплоть до температуры плавления.

В гетерофазных же системах для ацетат-ионов, находящихся в объеме (рис. 4, кривые 2), при температурах ниже температуры стеклования вклад неоднородного уширения уменьшается в два раза по сравнению с гомогенными системами. Это может свидетельствовать о том, что в гетерофазной системе уменьшается концентрация локальных кластеров, что приводит к коллективной молекулярной динамике [24, 25].

Хотя проведенные расчеты основаны лишь на одной модели релаксации колебательных возбуждений молекулярного аниона и поэтому не могут служить основанием для однозначных выводов о динамических и молекулярно-релаксационных процессах в таких гетерофазных системах, они дают определенную информацию о микроструктуре и характере элементарных динамических взаимодействий в исследуемых стеклах.

Заключение. По результатам расчета из спектров комбинационного рассеяния света структурно-динамических параметров можно предположить, что увеличение электропроводности гетерофазных ацетатных стекол (стекло—оксид) при добавлении твердого наполнителя следует связать с локализацией части ион-ассоциированных комплексов на поверхности этих частиц, что препятствует образованию более крупных комплексов, создающих стерические препятствия для подвижности ионов, участвующих в переносе заряда.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН и ЦКП “Аналитическая спектроскопия” ДГУ при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60057_мол_а_дк.

- [1] **J. B. Goodenough, K.-S. Park.** *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, N 4 (2013) 1167—1176
- [2] **Joo Gon Kim, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung, Sam Park.** *J. Power Sour.*, **282** (2015) 299—322
- [3] **Ю. В. Косов, В. Д. Присяжный, М. М. Гафуров, Г. Г. Яремчук.** *Укр. хим. журн.*, **55**, № 1 (1989) 19—22
- [4] **М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов.** *Журн. структ. химии*, **50**, N 2 (2009) 262—266
- [5] **A. B. Béléké, M. Mizuhata, S. Deki.** *Vibrat. Spectrosc.*, **40**, N 1 (2006) 66—79
- [6] **М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, М. Г. Какагасанов, А. М. Амиров, З. Ю. Кубатаев.** *Журн. прикл. спектр.*, **84**, № 1 (2017) 13—18 [**M. M. Gafurov, K. S. Rabadanov, M. B. Ataev, M. G. Kakagasanov, A. M. Amirov, Z. Yu. Kubataev.** *J. Appl. Spectr.*, **84** (2017) 8—12]
- [7] **А. М. Амиров, М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов.** *ФТТ*, **58**, № 9 (2016) 1864—1866
- [8] **М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов, М. Б. Атаев, А. М. Амиров, З. Ю. Кубатаев, М. Г. Какагасанов.** *ФТТ*, **57**, № 10 (2015) 2011—2017
- [9] **А. Убеллоде.** *Плавление и кристаллическая структура*, пер. с англ., под ред. А. И. Китайгородского, Москва, Мир (1969)
- [10] **Т. А. Мирная, В. Д. Присяжный, В. А. Щербаков.** *Успехи химии*, **58**, № 9 (1989) 1429—1450
- [11] **М. М. Гафуров, К. Ш. Рабаданов.** *Журн. прикл. спектр.*, **76**, № 2 (2009) 176—181 [**M. M. Gafurov, K. S. Rabadanov.** *J. Appl. Spectr.*, **76** (2009) 162—166]
- [12] **М. М. Гафуров, А. З. Гаджиев, В. Д. Присяжный.** В сб.: “Ионные расплавы и твердые электролиты”, вып. 4, Киев, Наукова думка (1989) 13—26
- [13] **М. М. Гафуров, А. Р. Алиев, В. Д. Присяжный.** *Укр. хим. журн.*, **66**, № 7-8 (2000) 96—100
- [14] **М. М. Гафуров, А. Р. Алиев,** *Журн. структ. химии*, **46**, № 5 (2005) 856—860
- [15] **M. M. Gafurov, A. R. Aliev, M. B. Ataev, K. Sh. Rabadanov.** *Spectrochim. Acta, A*, **114** (2013) 563—568
- [16] **R. L. Frost, J. T. Kloprogge.** *J. Mol. Struct.*, **526** (2000) 131—141
- [17] **Y. Marcus.** *Rec. Chem. Progr.*, **27** (1966) 105—110
- [18] **C. A. Angell.** *Solid State Ionics*, **105** (1998) 15—24
- [19] **S. Bajus, A. Deyko, A. Bösmann, F. Maier, H.-P. Steinruck, P. Wasserscheid.** *Dalton Trans.*, **41** (2012) 14433—14438
- [20] **Н. Ф. Уваров, А. С. Улихин, Ю. Г. Матейшина.** *Химия в интересах устойчивого развития*, **20** (2012) 95—106
- [21] **В. Е. Погорелов, А. И. Лизенгевич, И. И. Кондиленко.** *УФН*, **127** (1979) 683—704
- [22] **T. Kato, T. Takenaka.** *Mol. Phys.*, **46** (1982) 257—263
- [23] **N. V. Surovtsev, S. V. Adichtchev, V. K. Malinovsky.** *Phys. Rev. E*, **76**, N 2 (2007) 021502
- [24] **М. М. Гафуров.** *Журн. прикл. спектр.*, **50**, № 1 (1989) 141—143
- [25] **Н. Танака.** *J. Chem. Phys.*, **111**, № 7 (1999) 3163—3174