

УДК: 536.42; 538.958; 544.015.4

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1148

Поступила в редакцию 14.06.2019

Подписана в печать 15.08.2019

ПРЕДПЕРЕХОДНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СУЛЬФАТЕ КАЛИЯ

© 2019 А. Р. Алиев[✉], И. Р. Ахмедов, М. Г. Какагасанов, З. А. Алиев

*Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН
ул. Ярагского, 94, 367003 Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация*

Аннотация. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы структурно-динамические свойства и процессы молекулярной релаксации в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 в интервале температур от 293 до 900 К. Проанализированы температурные зависимости положения максимума ν (частоты), ширины w и интенсивности I спектральной полосы, отвечающей полносимметричному колебанию $\nu_1(A)$ сульфат-иона SO_4^{2-} , в спектральном интервале от 963 до 976 cm^{-1} . С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) уменьшение частоты приостанавливается. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается, и в интервале температур 650–850 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 854$ К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при температуре $T \approx 650$ К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ($T_s = 854$ К) рост ширины замедляется, и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) имеет место уменьшение ширины. Установлено, что в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. При температуре фазового перехода ($T_s = 854$ К) ширина резко возрастает, а частота резко уменьшается, уменьшаясь и при дальнейшем увеличении температуры. Обнаружено существование предпереходной области в исследованном кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 . Эта предпереходная область имеет место в интервале температур от 650 К до $T_s = 854$ К.

Ключевые слова: ионные кристаллы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предпереход, сульфаты.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям структурных фазовых переходов в кристаллах, в том числе и в сульфатах, в последние годы уделяется большое внимание [1–8]. Многие из них являются переходами первого рода. Известно, что в области фазового перехода первого рода «кристалл – расплав» имеют место явления предплавления [9]. Предпереходные явления наблюдаются в жидких кристаллах [10, 11]. Исследованы предпереходные явления в металлических сплавах [12, 13].

Можно предположить, что подобные предпереходные явления могут наблюдаться и при некоторых структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах. Наряду с дифракционными методами эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке.

В работах [14–17] исследовались структурные фазовые переходы первого рода в кристаллах KPb_2Br_5 , $(NH_4)_2WO_2F_4$, KPb_2Cl_5 , $(NH_4)_2NbOF_5$. При повышении температуры разность показателя

✉ Алиев Амиль Ризванович, e-mail: amilaliev@rambler.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

телей преломления сначала изменялась линейно и незначительно, а за $30 \div 130$ К до температуры фазового перехода наблюдается аномальное поведение двупреломления. В этих кристаллах в широком интервале температур ниже температуры фазового перехода наблюдались сильные предпереходные явления, растянутые по температуре на $30 \div 70$ К.

Теоретические представления о предпереходных состояниях развиты в работе [18]. В последние годы представления о предпереходных явлениях развиты в работах [19–21].

В качестве метода исследования структурных фазовых переходов в кристаллах удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [22]. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы. Этими параметрами являются положение максимума (частота ν) и ширина w спектральной полосы. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов отражаются на спектральных параметрах (ν , w) этой системы.

Поэтому исследование предпереходных явлений при структурных фазовых переходах первого рода в кристаллах методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при структурном фазовом превращении. Тем более что при исследовании фазовых переходов типа «порядок-беспорядок» в нитратах щелочных металлов обнаружены предпереходные явления, изучение которых важно для понимания динамики процессов разупорядочения и ориентационного плавления в области растянутых фазовых переходов [23]. С точки зрения структуры рассматриваемых фаз, некоторые превращения в твердом состоянии оказываются чрезвычайно важными для исследования и интерпретации процессов плавления.

В наших предыдущих работах мы исследовали область предплавления в кристаллах с многоатомными ионами методом колебательной спектроскопии [24, 25]. При этом было установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше симметрия молекулярного иона. В соответствии с этим, в настоящей работе в качестве объекта исследования нами был выбран сульфат калия K_2SO_4 . Указанная соль содержит симметричный молекулярный сульфат-ион SO_4^{2-} , имеющий определенный набор нормальных колебаний с хорошо изучен-

ным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи структурного превращения позволит обнаружить предпереходную область. Исследование фазового перехода в сульфатах важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах. В литературе мало данных, посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области полиморфных превращений в сульфатах щелочных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР сульфата калия в окрестности структурного фазового перехода первого рода с целью выявить предпереходную область.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сульфат калия K_2SO_4 есть бесцветный кристалл ромбической сингонии пространственной группы $Pnam$. Переход в гексагональную модификацию пространственной группы $P6_3/mmc$ происходит при $T_s = 856–857$ К [26–28], по нашим данным $T_s = 854$ К (рис. 1). Температура плавления равна $T_m = 1342–1347$ К [26–29], по нашим данным $T_m = 1343$ К [4].

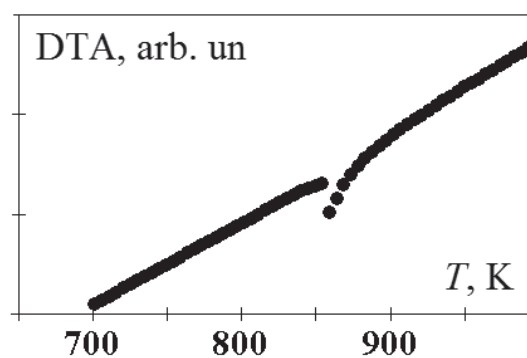


Рис. 1. Кривая дифференциального термического анализа (DTA) для сульфата калия K_2SO_4 [Fig. 1. Differential thermal analysis (DTA) curve for potassium sulfate K_2SO_4]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах КР твердой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

В то же время, изменения структуры и динамики твердой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488 \text{ nm}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до 1100 cm^{-1} в области полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ сульфат-иона $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 963\text{--}976 \text{ cm}^{-1}$ в температурном интервале 293–900 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до 150 μm . Положения

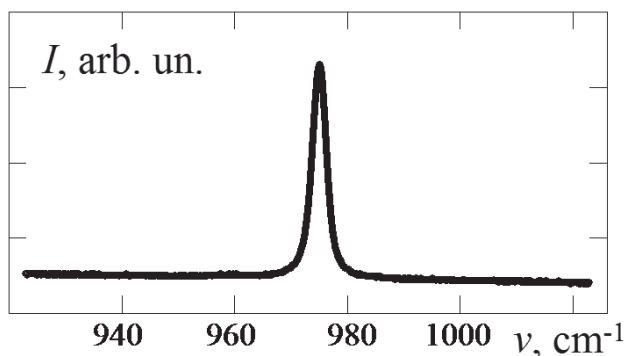


Рис. 2. Спектр КР сульфата калия K_2SO_4 в области валентного полносимметричного колебания $\nu_1(A)$ сульфат-иона SO_4^{2-} при температуре $T = 293 \text{ K}$ и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 100 μm

[**Fig. 2.** Raman spectrum of potassium sulfate K_2SO_4 in the region of the full-symmetry stretching vibration $\nu_1(A)$ of SO_4^{2-} sulfate ion at a temperature $T = 293 \text{ K}$ and a monochromator entrance and exit slit widths of 100 μm]

максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0.5 \text{ K}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [30].

На рис. 2 показан спектр КР твердой системы K_2SO_4 в области колебания $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} . Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние), и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости частоты ν (рис. 3), ширины w и интенсивности I (рис. 4) контура $\nu_1(A)$ колебания SO_4^{2-} в кристалле K_2SO_4 .

Повышение температуры кристаллов от комнатной до температуры фазового перехода приводит к изменению параметров практически всех наблюдаемых в спектре полос. Общим свойством для всех спектров является смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при переходе из низкотемпературной в высокотемпературную фазу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате калия K_2SO_4 . С ростом

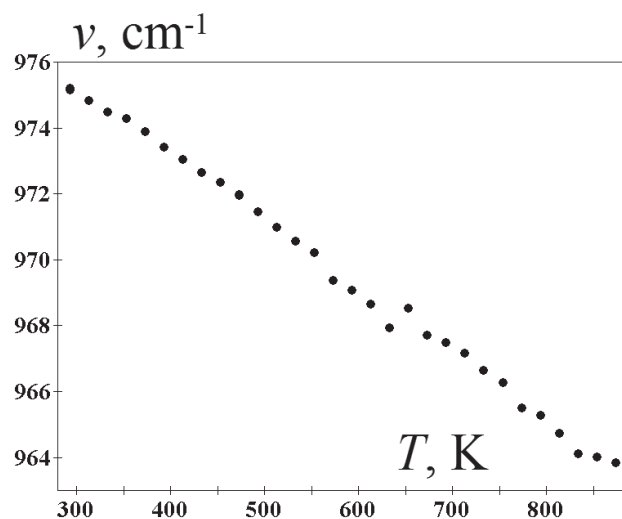


Рис. 3. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4 [**Fig. 3.** Temperature dependence $\nu(T)$ of the position of the maximum of the spectral profile $\nu_1(A)$ of SO_4^{2-} anion in crystalline potassium sulfate K_2SO_4]

температуры частота колебания уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры частота продолжает уменьшаться. В точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) уменьшение частоты приостанавливается.

На рис. 4 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в сульфате калия K_2SO_4 . С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. Примерно при 650 К имеют место определённые особенности температурных зависимостей $w(T)$ и $I(T)$. Уменьшение интенсивности приостанавливается, и в интервале температур 650–850 К интенсивность остаётся почти постоянной. При структурном фазовом переходе первого рода ($T_s = 854$ К) интенсивность уменьшается. Рост ширины при $T \approx 650$ К приостанавливается, а затем снова ширина начинает увеличиваться. Ближе к структурному фазовому переходу первого рода ($T_s = 854$ К) рост ширины замедляется, и в точке структурного фазового перехода первого рода ($T_s = 854$ К) имеет место уменьшение ширины.

В интервале температур от 650 К до T_s мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 3) и ширины (рис. 4) от линейных зависимостей, характерных для более низ-

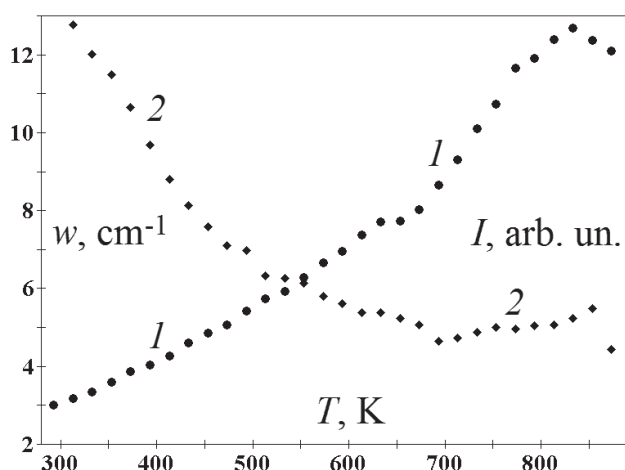


Рис. 4. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона SO_4^{2-} в кристаллическом сульфате калия K_2SO_4

[Fig. 4. Temperature dependences of the width $w(T)$ (1) and the intensity $I(T)$ (2) of the spectral profile $\nu_1(A)$ of the SO_4^{2-} anion in crystalline potassium sulfate K_2SO_4]

ких температур. Эти отклонения появляются при 650 К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре фазового перехода. Таким образом, в интервале температур от 650 до $T_s = 854$ К имеет место предпереходная область в сульфате калия K_2SO_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектроскопии комбинационно-го рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в сульфате калия K_2SO_4 . Обнаружено, что в кристаллическом сульфате K_2SO_4 структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер. Показано существование предпереходной области в исследованном сульфате K_2SO_4 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова Е. С., Петржик Е. А., Гайнутдинов Р. В., Лашкова А. К., Волк Т. Р. Процессы усталости в триглицинсульфате и влияние на них магнитного поля // *ФТТ*, 2017, т. 59(3), с. 550–555. DOI: 10.21883/ftt.2017.03.44168.134
2. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами и релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах // *ФТТ*, 2017, т. 59(4), с. 736–740. DOI: 10.21883/ftt.2017.04.44276.316
3. Бондарев В. С., Михалёва Е. А., Флеров И. Н., Горев М. В. Электрокалорический эффект в триглицинсульфате в равновесных и неравновесных термодинамических условиях // *ФТТ*, 2017, т. 59(6), с. 1097–1105. DOI: 10.21883/ftt.2017.06.44482.421
4. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах «карбонат – сульфат» // *ФТТ*, 2018, т. 60(2), с. 341–345. DOI: 10.21883/ftt.2018.02.45390.140
5. Nguyen Noai Thu'o'ng, Сидоркин А. С., Миловидова С. Д. Низко- и инфранизкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости в матричном композите нанокристаллическая целлюлоза-триглицинсульфат // *ФТТ* 2018, т. 60(3), с. 553–559. DOI: 10.21883/ftt.2018.03.45561.256
6. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Колебательная релаксация в твердых бинарных системах $LiNO_3 - LiClO_4$, $Na_2CO_3 - Na_2SO_4$,

- $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ // *Химическая физика*, 2018, т. 37(6), с. 3–8. DOI: 10.7868/s0207401x18060018
7. Михалева Е. А., Флёргов И. Н., Карташев А. В., Горев М. В., Коротков Л. Н., Rysiakiewicz-Pasek E., Молокеев М. С. Теплоемкость и тепловое расширение нанокompозитов триглицинсульфат-пористое стекло // *ФТТ*, 2018, т. 60(7), с. 1328–1333. DOI: 10.21883/ftt.2018.07.46118.027
8. Корабельников Д. В., Журавлев Ю. Н. Структура и колебательные свойства гидратов оксианионных кристаллов из первых принципов // *ФТТ*, 2018, т. 60(10), с. 2014–2021. DOI: 10.21883/ftt.2018.10.46533.072
9. Копосов Г. Д., Бардюг Д. Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // *Письма в ЖТФ*, 2007, т. 33(14), с. 80–86.
10. Демихов Е. И., Долганов В. К. Предпереходные эффекты вблизи голубых фаз холестерического жидкого кристалла // *Письма в ЖЭТФ*, 1983, т. 38(8), с. 368–370.
11. Кизель В. А., Панин С. И. Предпереходные явления в холестериках с малым шагом спирали // *Письма в ЖЭТФ*, 1986, т. 44(2), с. 74–77.
12. Клопотов А. А., Чекалкин Т. Л., Гюнтер В. Э. Влияние предварительной деформации на поведение тонкой кристаллической структуры в предмартенситной области в сплаве на основе никелида титана // *ЖТФ*, 2001, т. 71(6), с. 130–132.
13. Гришков В. Н., Лотков А. И., Дубинин С. Ф., Теплоухов С. Г., Пархоменко В. Д. Модуляция коротковолновых атомных смещений в сплаве на основе TiNi , предшествующая мартенситному превращению $\text{B2} \rightarrow \text{B19}'$ // *ФТТ*, 2004, т. 46(8), с. 1348–1355.
14. Мельникова С. В., Исаенко Л. И., Пашков В. М., Певнев И. В. Фазовый переход в кристалле KBr_2Br_5 // *ФТТ*, 2005, т. 47(2), с. 319–323.
15. Мельникова С. В., Фокина В. Д., Лапташ Н. М. Фазовые переходы в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$ // *ФТТ*, 2006, т. 48(1), с. 110–113.
16. Мельникова С. В., Исаенко Л. И., Пашков В. М., Певнев И. В. Поиск и исследование фазовых переходов в некоторых представителях семейства APb_2X_5 // *ФТТ*, 2006, т. 48(11), с. 2032–2036.
17. Мельникова С. В., Лапташ Н. М., Александров К. С. Оптические исследования фазовых переходов в оксифториде $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$ // *ФТТ*, 2010, т. 52(10), с. 2023–2027.
18. Слядников Е. Е. Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле // *ФТТ*, 2004, т. 46(6), с. 1065–1070.
19. Беляев А. П., Рубец В. П., Антипов В. В. Влияние температуры на ромбическую форму молекулярных кристаллов парацетамола // *ЖТФ*, 2017, т. 87(4), с. 624–626. DOI: 10.21883/jtf.2017.04.44327.1977
20. Алиев А. Р., Гафуров М. М., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А. // *ФТТ* 2018, т. 60(6), с. 1191–1201. DOI: 10.21883/ftt.2018.06.45999.29m
21. Максимов В. И., Максимова Е. Н., Суркова Т. П., Вохмянин А. П. О возможных состояниях кристаллической структуры, предшествующих фазовому переходу в кристаллах $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$) // *ФТТ*, 2019, т. 61(1), с. 42–52. DOI: 10.21883/ftt.2019.01.46892.169
22. Втюрин А. Н., Белю А., Крылов А. С., Афанасьев М. Л., Шебанин А. П. Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – исследование методом комбинационного рассеяния света // *ФТТ*, 2001, т. 43(12), с. 2209–2212.
23. Карпов С. В., Шултин А. А. Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия // *ФТТ*, 1975, т. 17(1)0, с. 2868–2872.
24. Gafurov M. M., Aliev A. R., Akhmedov I. R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition // *Spectrochim. Acta.*, 2002, vol. 58A(12), p. 2683. DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00014-8
25. Gafurov M. M., Aliev A. R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // *Spectrochim. Acta.*, 2004, vol. 60A(7), p. 1549. DOI: 10.1016/j.saa.2003.06.004
26. *Химическая энциклопедия*. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990, с. 289.
27. Bale C. W., Pelton A. D. Coupled phase diagram and thermodynamic analysis of the 18 binary systems formed among Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , LiOH , KOH , NaOH , Li_2SO_4 , K_2SO_4 and Na_2SO_4 // *CALPHAD*, 1982, vol. 6(4), pp. 255–278. DOI: 10.1016/0364-5916(82)90020-7
28. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A.D. Coupled phase diagram / thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates and sulfates of lithium, sodium, and potassium // *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137(9), p. 2941. DOI: 10.1149/1.2087103
29. Lindberg D., Backman R., Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S})$ system // *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, vol. 39, p. 942. DOI: 10.1016/j.jct.2006.11.002
30. Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г., Алиев З. А., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Амиров А. М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах «нитрат – нитрит» // *Оптика и спектроскопия*, 2017, т. 123(4), с. 575–578. DOI: 10.7868/s0030403417100026

UDC 536.42; 538.958; 544.015.4
 DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1148
 Received 14.06.2019
 Accepted 15.08.2019

PRETRANSITIONAL PHENOMENA IN THE REGION OF STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN POTASSIUM SULFATE

© 2019 A. R. Aliev✉, I. R. Akhmedov, M. G. Kakagasanov, Z. A. Aliev

*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences
 94, M. Yaragskogo str., 367003 Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation*

Abstract

Purpose. The Raman spectroscopy methods were used to study the structural-dynamic properties and molecular relaxation processes in crystalline potassium sulfate K_2SO_4 in the temperature range from 293 K to 900 K.

Results. The temperature dependences of the position of the maximum ν (frequency), width w , and intensity I of the spectral band corresponding to fully symmetric vibration were analyzed $\nu_1(A)$ of sulfate ion SO_4^{2-} , in the spectral range from 963 cm^{-1} to 976 cm^{-1} . With increasing temperature, the oscillation frequency decreases. At approximately 650 K, certain features of the temperature dependence $\nu(T)$ take place. With a further increase in temperature, the frequency continues to decrease. At the point of the structural phase transition of the first kind ($T_s = 854\text{ K}$), the decrease in frequency is stopped. With increasing temperature, the width increases, and the intensity decreases. At approximately 650 K, certain features of the temperature dependences $w(T)$ and $I(T)$ take place. The decrease in intensity stops and in the temperature range 650–850 K, the intensity remains almost constant. In the first order structural phase transition ($T_s = 854\text{ K}$), the intensity decreases. The width growth at a temperature $T \approx 650\text{ K}$ is suspended, and then again the width begins to increase. Closer to the first-order structural phase transition ($T_s = 854\text{ K}$), the width growth slows down and at the point of the first-order structural phase transition ($T_s = 854\text{ K}$), the width decreases.

Conclusions. It was established that in crystalline potassium sulfate K_2SO_4 the structural phase transition of the first kind is extended. At the phase transition temperature ($T_s = 854\text{ K}$), the width increases sharply, and the frequency decreases sharply, decreasing with a further increase in temperature. The existence of a pre-transition region in the studied crystalline potassium sulfate K_2SO_4 was found. This pre-transition region takes place in the temperature range from 650 K to $T_s = 854\text{ K}$.

Keywords: Raman scattering, ionic crystals, molecular spectroscopy, vibrational relaxation, pretransition, diffuse phase transition, sulfates.

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.*

REFERENCES

1. Ivanova E. S., Petrzhik E. A., Gainutdinov R. V., Lashkova A. K., Volk T. R. Fatigue processes in triglycine sulfate and the effect of a magnetic field on them. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59(3), ph. 569–574. DOI: 10.1134/S1063783417030155

2. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Ami-

✉ Aliev Amil R., e-mail: amilaliev@rambler.ru

rov A. M. Inelastic intermolecular exchange of vibrational quanta and relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59(4), pp. 752–757. DOI: 10.1134/S1063783417040035

3. Bondarev V. S., Mikhaleva E. A., Flerov I. N., Gorev M. V. Electrocaloric effect in triglycine sulfate under equilibrium and nonequilibrium thermodynamic conditions. *Phys. Solid State*, 2017, vol. 59(6), pp. 1118–1126. DOI: 10.1134/S1063783417060051

4. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Amirov A. M. Relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems “carbonate – sulfate”. *Phys. Solid*

- State*, 2018, vol. 60(2), pp. 347–351. DOI: 10.1134/S1063783418020038
5. Nguyen Hoai Thu'o'ng, Sidorkin A. S., Milovidova S. D. Dispersion of dielectric permittivity in a nanocrystalline cellulose–triglycine sulfate composite at low and ultralow frequencies. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(3), pp. 559–565. DOI: 10.1134/S1063783418030320
 6. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Amirov A. M. Vibrational relaxation in LiNO_3 – LiClO_4 , Na_2CO_3 – Na_2SO_4 , and KNO_3 – KNO_2 solid binary systems. *Rus. J. Phys. Chem. B*, 2018, vol. 12(3), pp. 357–362. DOI: 10.1134/S1990793118030211
 7. Mikhaleva E. A., Flerov I. N., Kartashev A. V., Gorev M. V., Molokeyev M. S., Korotkov L. N., Rysiakiewicz-Pasek E. Specific heat and thermal expansion of triglycine sulfate–porous glass nanocomposites. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(7), pp. 1338–1343. DOI: 10.1134/S1063783418070181
 8. Korabel'nikov D. V., Zhuravlev Yu. N. Ab initio structure and vibration properties of oxyanionic crystalline hydrates. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(10), pp. 2058–2065. DOI: 10.1134/S106378341810013X
 9. Koposov G. D., Bardyug D. Yu. Analysis of ice premelting in water-containing disperse media. *Tech. Phys. Lett.*, 2007, vol. 33(7), pp. 622–624. DOI: 10.1134/S1063785007070243
 10. Demikhov E. I., Dolganov V. K. Pretransitional effects near blue phases of a cholesteric liquid crystal. *JETP Lett.*, 1983, vol. 38(8), pp. 445–447. (in Russ.)
 11. Kizel' V. A., Panin S. I. Pretransition phenomena in cholesterics with a short helix pitch. *JETP Lett.*, 1986, vol. 44(2), pp. 93–96. (in Russ.)
 12. Klopotov A. A., Chekalkin T. L., Gyunter V. E. Effect of preliminary deformation on the fine structure of a TiNi-based alloy in the premartensitic region. *Tech. Phys.*, 2001, vol. 46(6), pp. 770–772. DOI: 10.1134/1.1379650
 13. Grishkov V. N., Lotkov A. I., Dubinin S. F., Teploukhov S.G., Parkhomenko V.D. Short-wavelength atomic-displacement modulation preceding the B2 → B19' martensitic transformation in a TiNi-based alloy. *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46(8), pp. 1386–1393. DOI: 10.1134/1.1788767
 14. Mel'nikova S. V., Isaenko L. I., Pashkov V. M., Pevnev I. V. Phase transition in a KPb_2Br_5 crystal. *Phys. Solid State*, 2005, vol. 47(2), pp. 332–336. DOI: 10.1134/1.1866415
 15. Mel'nikova S. V., Fokina V. D., Laptash N. M. Phase transitions in oxyfluoride $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{F}_4$. *Phys. Solid State*, 2006, vol. 48(1), pp. 117–121. DOI: 10.1134/S1063783406010239
 16. Mel'nikova S. V., Isaenko L. I., Pashkov V. M., Pevnev I. V. Search for and study of phase transitions in some representatives of the APb_2X_5 family. *Phys. Solid State*, 2006, vol. 48(11), pp. 2152–2156. DOI: 10.1134/S1063783406110217
 17. Mel'nikova S. V., Laptash N. M., Aleksandrov K. S. Optical studies of phase transitions in oxyfluoride $(\text{NH}_4)_2\text{NbOF}_5$. *Phys. Solid State*, 2010, vol. 52(10), pp. 2168–2172. DOI: 10.1134/S1063783410100240
 18. Slyadnikov E. E. Pretransition state and structural transition in a deformed crystal. *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46(6), pp. 1095–1100. DOI: 10.1134/1.1767251
 19. Belyaev A. P., Rubets V. P., Antipov V. V. Influence of temperature on the rhombic shape of paracetamol molecular crystals. *Technical Physics*, 2017, vol. 62(4), pp. 645–647. DOI: 10.1134/S1063784217040041
 20. Aliev A. R., Gafurov M. M., Akhmedov I. R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Structural phase transition peculiarities in ion-molecular perchlorate crystals. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(6), pp. 1203–1213. DOI: 10.1134/S1063783418060045
 21. Maksimov V. I., Maksimova E. N., Surkova T. P., Vokhmyanin A. P. On possible states of the crystal structure preceding to a phase transition in $\text{Zn}_{1-x}\text{V}_x\text{Se}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$) crystals. *Phys. Solid State*, 2018, vol. 60(12), pp. 2424–2435. DOI: 10.1134/S1063783419010177
 22. Vtyurin A. N., Bulou A., Krylov A. S., Afanas'ev M. L., Shebanin A. P. The cubic-to-monoclinic phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ cryolite: A Raman scattering study. *Phys. Solid State*, 2001, vol. 43(12), pp. 2307–2310. DOI: 10.1134/1.1427961
 23. Karpov S. V., Shultin A. A. Orientational melting and pretransition in ordered phases of rubidium and cesium nitrates. *Sov. Phys. Solid State*, 1975, vol. 17(10), pp. 1915–1919. (in Russ.)
 24. Gafurov M. M., Aliev A. R., Akhmedov I. R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition. *Spectrochim. Acta*, 2002, vol. 58A(12), pp. 2683–2692. DOI: 10.1016/S1386-1425(02)00014-8
 25. Gafurov M. M., Aliev A. R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations. *Spectrochim. Acta*, 2004, vol. 60A(7), pp. 1549–1555. DOI: 10.1016/j.saa.2003.06.004
 26. *Chemical Encyclopedia*. V. 2. Moscow, Sov. Entsiklopediya, 1990, p. 289 (in Russ.)
 27. Bale C. W., Pelton A. D. Coupled phase diagram and thermodynamic analysis of the 18 binary systems formed among Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , LiOH , KOH , NaOH , Li_2SO_4 , K_2SO_4 and Na_2SO_4 . *CALPHAD*, 1982, vol. 6(4), p. 255–278. DOI: 10.1016/0364-5916(82)90020-7
 28. Dessureault Y., Sangster J., Pelton A. D. Coupled phase diagram / thermodynamic analysis of the nine common-ion binary systems involving the carbonates

and sulfates of lithium, sodium, and potassium. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137(9), pp. 2941–2950. DOI: 10.1149/1.2087103

29. Lindberg D., Backman R., Chartrand P. Thermodynamic evaluation and optimization of the ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}$) system. *J. Chem. Thermodynamics*, 2007, vol. 39, pp. 942–960. DOI: 10.1016/j.jct.2006.11.002

30. Aliev A. R., Akhmedov I. R., Kakagasanov M. G., Aliev Z. A., Gafurov M. M., Rabadanov K. Sh., Amirov A. M. Relaxation of vibrationally excited states in solid “nitrate – nitrite” binary systems. *Opt. Spectrosc.*, 2017, vol. 123(4), pp. 587–589. DOI: 10.1134/S0030400X17100022

Алиев Амиль Ризванович – д. ф.-м. н., профессор, г. н. с., Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: amilaliev@rambler.ru. ORCID iD 0000-0002-3858-3737.

Ахмедов Иса Расулович – к. ф.-м. н., с. н. с., Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: analit0@mail.ru

Какагасанов Мурад Гаджикурбанович – н. с., Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: murad5569@mail.ru

Алиев Закир Амилевич – инженер, Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра (ДНЦ) Российской академии наук (РАН), Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация; e-mail: zakiraliev92@rambler.ru

Aliev Amil R. – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Professor, Chief Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: amilaliev@rambler.ru. ORCID iD 0000-0002-3858-3737.

Akhmedov Isa R. – Cand. Sci. (Phys. -Math.), Senior Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: analit0@mail.ru

Kakagasanov Murad G. – Researcher, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: murad5569@mail.ru

Aliev Zakir A. – Engineer, Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Republic of Dagestan, Russian Federation; e-mail: zakiraliev92@rambler.ru