

# Структурные исследования фазовых превращений в кристаллических и жидких галогенидах ( $ZnCl_2$ , $AlCl_3$ ) под давлением

В. В. Бражкин<sup>1)</sup>, Й. Катаяма<sup>2)</sup>+, А. Г. Ляпин, С. В. Попова, И. Инамура<sup>2)</sup>+, Х. Сайто<sup>2)</sup>+, В. Утсуми<sup>2)</sup>+

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

+ Японское Агентство Атомной Энергии (JAEA), Kouto Mikazuki-cho, Nuogo, 679-5143, Japan

Поступила в редакцию 30 сентября 2005 г.

После переработки 2 ноября 2005 г.

Представлены результаты исследований фазовых диаграмм галогенидов  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$ , а также структуры ближнего порядка соответствующих расплавов при давлениях до 6.5 ГПа методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции. При сжатии кристалла  $ZnCl_2$  происходит фазовый переход из  $\gamma$ -фазы (структурный тип  $HgI_2$ ) в  $\delta$ -фазу (структура искаженного  $CdI_2$  (тип  $WTe_2$ ). Структурные исследования жидкого состояния  $ZnCl_2$  и  $AlCl_3$  свидетельствуют о быстром уменьшении промежуточного порядка в тетраэдрически упорядоченной сетке обоих расплавов при возрастании давления до 1.8 ГПа для  $ZnCl_2$  и до 2.3 ГПа для  $AlCl_3$ . При дальнейшем сжатии в обоих расплавах происходят переходы с изменением структуры ближнего порядка и с повышением координационного числа, причем в  $AlCl_3$  превращение происходит при  $\approx 4$  ГПа и имеет характер резкого перехода 1-го рода, в то время как в  $ZnCl_2$  превращение протекает более плавно в интервале давлений 2–4 ГПа с максимальной интенсивностью вблизи 3 ГПа. Таким образом, соединения  $AlCl_3$  и  $ZnCl_2$  дают яркий пример существования в расплавах при сжатии двух явлений – постепенного распада промежуточных структурных корреляций и более резкого координационного перехода жидкость – жидкость.

PACS: 61.20.–p, 61.43.–j, 62.50.+p, 64.70.–p

1. Конденсированные фазы галогенидов в зависимости от соотношения размеров ионов могут представлять из себя как ионные, так и молекулярные вещества [1–5]. При больших размерах ионов металла ди- и тригалогениды кристаллизуются в ионной решетке с координационным числом  $Z$  от 6 до 8 для ионов металла [1–5]. Расплавы данных кристаллов представляют собой ионные жидкости с высоким координационным числом [2, 3]. Для ряда галогенидов с меньшими размерами катионов сильны эффекты псевдоковалентности, связанные со значительным вкладом дипольных поляризационных сил [1–4]. Кристаллы и расплавы данных соединений являются низкокоординированными ( $Z \approx 4$ ) молекулярными фазами.

К таким галогенидам с сильными эффектами псевдоковалентности не только в твердом состоянии, но и в расплаве, относится  $ZnCl_2$  [1, 2]. Равновесная при нормальном давлении фаза  $ZnCl_2$  имеет орторомбическую структуру (группа  $Pna2_1$ ,  $a = 6.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.69 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.13 \text{ \AA}$ ) [6]. Существуют также коммерчески доступная низкотемпературная  $\gamma$ -фаза (струк-

турный тип  $HgI_2$ , группа  $P4_2/nm$ ,  $a = 3.70 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.67 \text{ \AA}$ ) и высокотемпературные тетрагональная и моноклинная  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы с собственными структурными типами [7]. Предполагается, что эти три модификации стабилизируются малыми примесями воды. В  $ZnCl_2$  тетраэдрическое окружение в жидкости близко к идеальному [2, 8], и в расплаве формируется трехмерная сетка из связанных по углам тетраэдров, аналогично сетчатым ковалентным расплавам, таким как  $SiO_2$ . Интерпретация ряда структурных особенностей жидкого  $ZnCl_2$ , в частности существование резкого предпика структурного фактора при волновом векторе структурного рассеяния  $Q \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$  [1, 9–11], до сих пор неоднозначна [12], хотя, безусловно, наличие данного пика отражает существование промежуточных корреляций расположения тетраэдров в расплаве с возможным упорядочением межмолекулярных пустот [13]. Расплав  $ZnCl_2$  при нормальном давлении имеет необычно высокие значения вязкости  $\sim 10 \text{ Па} \cdot \text{с}$  [2, 14] и при охлаждении легко стеклится.

Поведение твердых фаз и расплава  $ZnCl_2$  при сжатии изучено явно недостаточно. Сложность изучения соединения  $ZnCl_2$  при повышенных давлениях и температурах во многом связана с его высокой гиг-

<sup>1)</sup> e-mail: brazhkin@hppi.troitsk.ru

<sup>2)</sup> Y. Katayama, Y. Inamura, H. Saitoh, W. Utsumi.

роскопичностью. Сжатие при комнатной температуре  $\gamma$ - и  $\alpha$ -модификаций, а также стеклообразного  $\text{ZnCl}_2$ , приводит к их превращению в интервале давлений 2.5–3 ГПа в кристаллическую  $\delta$ -фазу высокого давления [15, 16]. Структура  $\delta$ -фазы ранее была определена как гексагональная (тип  $\text{CdCl}_2$ ,  $a = 3.50 \text{ \AA}$ ,  $c = 16.59 \text{ \AA}$ , координационное число  $Z = 6$ ) [16], хотя согласие экспериментальных и расчетных данных для структуры было достаточно слабым. При сбросе давления при  $P \approx 1 \text{ ГПа}$  происходит обратное  $\delta$ – $\gamma$  превращение [16]. Фазовая диаграмма  $\text{ZnCl}_2$  при повышенных температурах под давлением ранее не изучалась. Структура сжатого расплава  $\text{ZnCl}_2$  была исследована при  $P < 0.3 \text{ ГПа}$  методом рентгеновской дифракции [17] и при  $P < 0.4 \text{ ГПа}$  – методом нейтронной дифракции [18]. В обеих работах сделан вывод о сохранении ближнего порядка тетраэдрического типа в расплаве при сжатии и о незначительной модификации промежуточного порядка, что отражается в уменьшении интенсивности и сдвиге положения острого предпика структурного фактора. Исследованы также структура ближнего порядка расплава  $\text{ZnCl}_2$  при  $P < 0.2 \text{ ГПа}$  методом EXAFS [19] и вязкость жидкого  $\text{ZnCl}_2$  при  $P < 0.1 \text{ ГПа}$  [20].

Для некоторых галогенидов, например  $\text{AlCl}_3$ , эффекты псевдоковалентности приводят также к интересной ситуации: кристаллы данных соединений – это ионные вещества ( $Z \approx 6$ ), в то время как соответствующие расплавы являются низкокоординированными ( $Z \approx 4$ ) молекулярными жидкостями с отсутствием ионной проводимости [1–3, 9]. Различие структур ближнего порядка в кристалле и расплаве приводит к низким температурам плавления данных веществ,  $T_m[\text{AlCl}_3] \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , большим значениям скачка энтропии при плавлении,  $\Delta S_m[\text{AlCl}_3] \approx 77 \text{ кДж/моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , и рекордным среди неорганических веществ значениям скачка объема при плавлении,  $\Delta V_m/V_0[\text{AlCl}_3] \approx 0.88$  [2, 3]. В кристаллическом состоянии соединение  $\text{AlCl}_3$  имеет моноклинную структуру (пространственная группа  $C2/m$ ,  $a = 5.93 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.17 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108^\circ$ ). Структура расплава  $\text{AlCl}_3$  на основе ранних данных [21] является молекулярной с молекулами-димерами  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  в качестве базовых структурных единиц. В последующих работах [22, 23] было показано, что более адекватно описывать расплав  $\text{AlCl}_3$  как неупорядоченные обрывки сетки тетраэдров  $\text{AlCl}_4^-$  с большим количеством атомных микропустот. В определенной степени имеется сходство структур ближнего порядка расплава  $\text{AlCl}_3$  и сетчатого расплава  $\text{ZnCl}_2$  [1, 22, 23], в частности, в структурном факторе обеих жидкостей имеется значительный по интенсивнос-

ти предпик при малых волновых векторах рассеяния  $Q \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ . В то же время к аналогии между расплавами  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  нужно относиться с осторожностью, поскольку, в отличие от высоких значений вязкости расплава  $\text{ZnCl}_2$ , вязкость жидкого  $\text{AlCl}_3$  чрезвычайно низка ( $\sim 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) и уступает даже значениям для ионных расплавов ( $\sim 10^{-2}$ – $10^{-1} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ) [2, 3]. Предполагается, что низкая вязкость расплава  $\text{AlCl}_3$  связана с большим количеством атомных микропустот в сетке тетраэдров [1, 22, 23]. Заметим, что раствор  $\text{AlCl}_3$ – $\text{ZnCl}_2$  становится вязким и стеклуется при охлаждении, начиная с достаточно малых концентраций  $\text{ZnCl}_2$  ( $\approx 10$ – $20\%$ ) [24]. Можно предположить, что молекулярно-сетчатая структура жидкости  $\text{AlCl}_3$  при сжатии должна существенно изменяться, и при достаточно больших давлениях должен произойти переход к ионному расплаву с более высоким координационным числом. Насколько нам известно, работы по изучению структуры и свойств кристаллического и жидкого состояний  $\text{AlCl}_3$  под давлением ранее вообще не проводились.

Цель настоящей работы состояла в изучении фазовых диаграмм температура-давление для  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$ , а также в изучении структуры расплавов  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  при сжатии. Исследования проводились в существенно более широком, по сравнению с предыдущими работами, диапазоне давлений (до 6.5 ГПа) и температур (до 1600 К).

2. Структурные исследования твердых и жидких фаз  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  непосредственно под давлением (*in situ*) проводились методом энерго-дисперсионной рентгеновской дифракции на установке MAX-80, на синхротроне SPring-8 (пучок BL14B1) в Японии. Для создания высоких давлений до 6.5 ГПа использовался кубический многопуансонный пресс.

Спрессованные цилиндрические (диаметром 1–1.5 мм и высотой 0.6–1.2 мм) таблетки из порошка  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$  (MERC, Germany, 99% чистоты) изготавливались и помещались в ячейку высокого давления в сухом аргоновом боксе. Наружная часть ячейки представляла собой кубик из аморфного бора, образец помещался в контейнер из графита или гексагонального нитрида бора. Нагрев осуществлялся пропусканием переменного тока через графитовый нагреватель, температура  $T$  измерялась хромель-алюмелевой или платина-платино-родиевой термпарой. Давление  $P$  определялось по уравнению состояния реперова ( $\text{NaCl}$  и  $\text{BN}$ ). Время загрузки ячейки из аргоновой атмосферы в пресс до создания минимального запирающего давления (0.2–0.3 ГПа) составляло менее 1 мин, что предотвращало попадание воды из атмосферы в ячейку высокого давления.

Рентгенофазовый анализ показал, что объемная доля гидроксида в большинстве образцов не превышала  $\sim 1-2\%$ .

3. Одним из основных результатов работы является построение фазовых ( $P, T$ )-диаграмм  $ZnCl_2$  и

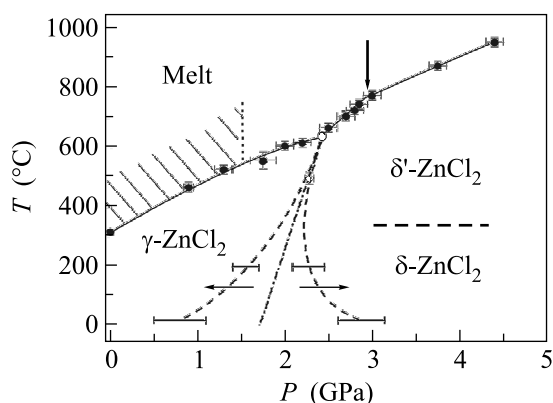


Рис.1. Фазовая ( $P, T$ )-диаграмма  $ZnCl_2$ , включая кривую плавления (сплошные линии и экспериментальные точки), кинетические линии фазовых переходов между  $\gamma$  и  $\delta$ -фазами (тонкие штриховые линии), где горизонтальные отрезки и ромб соответствуют экспериментальным интервалам переходов, аппроксимации линии равновесия  $\gamma$ - $\delta$  (штрих-пунктир) и тройной точки  $\gamma$ - $\delta$ -жидкость (светлый кружок), примерную линию перехода из  $\delta$ -фазы в  $\delta'$ -фазу (жирная штриховая), примерную область распада промежуточного порядка в жидкости с давлением (заштрихованная область) и положение перехода в жидкости (вертикальная стрелка)

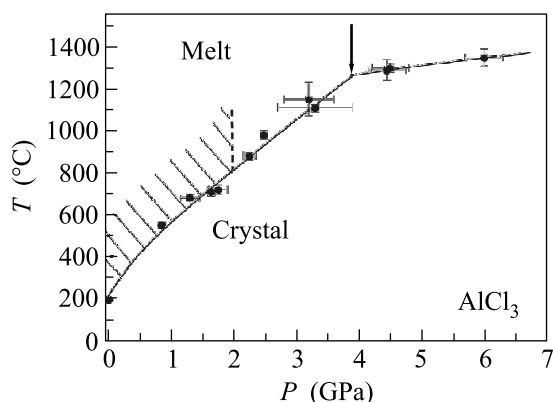


Рис.2. Фазовая ( $P, T$ )-диаграмма  $AlCl_3$ , включая кривую плавления (сплошные линии – экстраполяция и экспериментальные точки), условную область распада промежуточного порядка в жидкости с давлением (заштрихованная область) и точку резкого перехода в жидкости (вертикальная стрелка)

$AlCl_3$ , которые ранее не изучались (рис.1 и 2). В случае  $ZnCl_2$  (рис.1) прямой переход в кристаллическую фазу высокого давления при комнатной тем-

пературе происходит в широком интервале давлений от 2.6 до 3.1 ГПа, обратный – от 1.1 до 0.5 ГПа. При  $T \approx 200^\circ C$  интервалы давлений прямого и обратного перехода составляют, соответственно, 2.1–2.4 ГПа и 1.7–1.4 ГПа (рис.1). Координаты тройной точки между твердыми фазами низкого и высокого давлений и расплавом были определены как  $P_{tr} \approx 2.3 \pm 0.1$  ГПа и  $T_{tr} \approx 920 \pm 20$  К.

Структура фазы высокого давления была идентифицирована как искаженный тип  $CdI_2$  (тип  $WTe_2$  ( $oP12$ ), пространственная группа  $Pmn2_1$ , параметры решетки при 4.68 ГПа,  $T = 300$  К:  $a = 3.213$  Å,  $b = 5.813$  Å,  $c = 11.868$  Å). Таким образом, предыдущее определение структуры фазы высокого давления [16] было неверно. Скачок объема при переходе  $\gamma$ - $\delta$  составляет 15%. При нагревании фазы высокого давления свыше  $300^\circ C$  происходит дополнительное искажение решетки – переход к  $\delta'$ -структуре (искаженный тип  $HgCl_2$ , орторомбическая структура, пространственная группа  $Pmmm$ , при 4.53 ГПа,  $T = 800$  К параметры решетки:  $a = 5.290$  Å,  $b = 10.727$  Å,  $c = 3.921$  Å). Модуль сжатия  $\gamma$ -фазы из структурных данных  $B_0 \approx 15 \pm 2$  ГПа,  $B'_p \approx 7$ . Для фазы высокого давления соответственно  $B_0 \approx 20 \pm 4$  ГПа и  $B'_p \approx 4$ . Детали анализа структурных данных будут представлены в последующих публикациях.

Кривая плавления  $ZnCl_2$  была определена до давлений 4.4 ГПа. Наклон кривой плавления при сжатии заметно уменьшается до 80 К/ГПа вблизи тройной точки. При давлениях выше тройной точки также наблюдается уменьшение наклона при  $P \approx 2.5-3.5$  ГПа от 200 К/ГПа до 120 К/ГПа. Такое поведение кривой плавления свидетельствует о повышенной сжимаемости расплава в начальном диапазоне давлений 0–1.5 ГПа и о дополнительной объемной аномалии в жидкости вблизи 3 ГПа.

При исследовании фазовой диаграммы  $AlCl_3$  (рис.2) установлено, что структура кристалла  $AlCl_3$  при комнатной температуре не меняется при сжатии вплоть до максимальных давлений  $\approx 6.5$  ГПа. При нагревании под давлением наблюдалось незначительное искажение структуры. Данные структурных исследований кристаллических фаз  $AlCl_3$  будут представлены в отдельной публикации. На кривой плавления  $AlCl_3$  (рис.2) обнаружено значительное уменьшение наклона при сжатии до 3 ГПа (примерно от 600 К/ГПа до 250 К/ГПа) и дополнительное резкое выполаживание (до 50 К/ГПа) кривой плавления при  $P \approx 4$  ГПа. Такое поведение кривой плавления, очевидно, обусловлено соответствующими аномалиями сжимаемости расплава.

Наибольший интерес в настоящей работе представляют структурные исследования расплавов  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{ZnCl}_2$  под давлением. Специфика изучения структуры неупорядоченных конденсированных сред энерго-дисперсионным методом состоит в необходимости регистрации спектров при различных углах дифракции. При этом при малых углах  $2\theta \sim 3-4^\circ$  адекватно воспроизводятся важные черты структурного фактора, включая положение и относительную интенсивность пиков, для малых волновых векторов  $Q \sim 1-2 \text{ \AA}^{-1}$ , в то время как большие углы дифракции  $2\theta \sim 8-14^\circ$  необходимы для исследования структурного фактора в области больших векторов  $Q \sim 3-5 \text{ \AA}^{-1}$ . Для промежуточных значений волнового вектора  $Q \sim 2-3 \text{ \AA}^{-1}$  структурный фактор оптимально исследовать при углах дифракции  $2\theta \sim 5-6^\circ$ . Примеры спектров расплавов под давлением для различных углов дифракции представлены на рис.3.

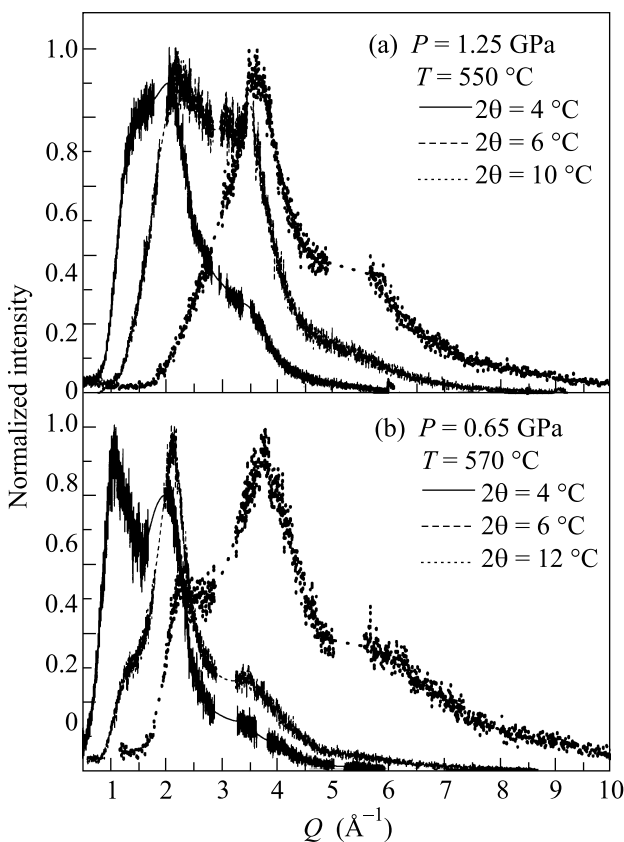


Рис.3. Примеры экспериментальных кривых рентгеновской дифракции, полученные энерго-дисперсионным методом для  $\text{ZnCl}_2$  при  $P = 1.25 \text{ ГПа}$  (a) и  $\text{AlCl}_3$  при  $P = 0.65 \text{ ГПа}$  (b) для разных углов детектора. Кристаллические пики, соответствующие материалу контейнера-нагревателя, удалены с помощью экстраполяции кривой рассеяния

Анализ рентгеновских данных для расплава  $\text{ZnCl}_2$  показывает, что расплав при давлении  $P \sim 0.6 \text{ ГПа}$  близок по структуре к жидкости при атмосферном давлении, за исключением меньшей амплитуды первого предпика и сдвига его положения. При более высоких давлениях структура расплава  $\text{ZnCl}_2$  существенно модифицируется. На рис.4а представлены

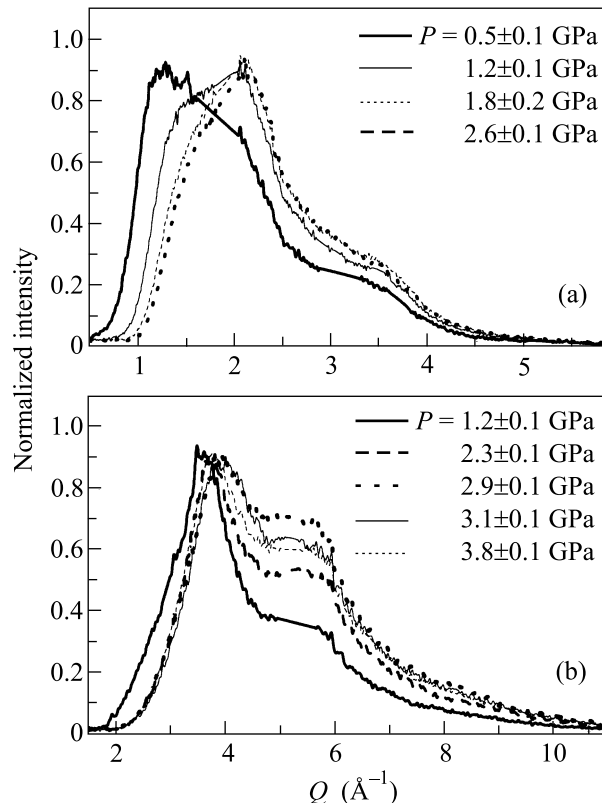


Рис.4. Кривые рентгеновской дифракции для жидкого  $\text{ZnCl}_2$  при разных давлениях (после сглаживания), полученные для угла регистрации  $2\theta = 4^\circ$  (a) и  $2\theta = 10^\circ$  (b). В случае (b) жирные кривые соответствуют жидкости до перехода, тонкие – после

данные интенсивности рентгеновского рассеяния для угла регистрации  $2\theta = 4^\circ$ . В диапазоне давлений до  $1.8 \text{ ГПа}$  наблюдается существенное (в несколько раз) ослабление интенсивности предпика и сильная сдвигка его положения в область более высоких значений волнового вектора. Ранее подобное сильное ослабление первого острого предпика наблюдалось для ряда стекол [13] и жидкостей [25] и интерпретировалось как схлопывание межмолекулярных пустот и разрушение промежуточных структурных корреляций. В диапазоне  $1.8-2.4 \text{ ГПа}$  существенного изменения структуры расплава  $\text{ZnCl}_2$  не происходит. Очевидно, что расплав  $\text{ZnCl}_2$  при этих давлениях также имеет характеристики несетчатой невязкой жид-

кости с тетраэдрическим ближним порядком. Заметим, что при давлениях  $P > 0.5$  ГПа в наших экспериментах закалка из расплава со скоростями  $10^2$  К/с не приводила к образованию стекла, что дает оценку для вязкости жидкости  $\eta \leq 0.1$  Па·с.

Существенное изменение относительной интенсивности и положения второго и третьего пиков структурного фактора при сжатии проиллюстрировано на рис.4b для угла регистрации  $2\theta = 10^\circ$ . Монотонное и постепенное изменение дифракционной картины в области 2-го и 3-го пиков при сжатии до 2.3 ГПа сменяется более резкими изменениями при  $P \approx 2.5-3.5$  ГПа. При этом относительная интенсивность второго пика уменьшается, третьего – увеличивается, а позиция третьего пика сдвигается в область более высоких волновых векторов. Можно предположить, что при сжатии в расплаве  $ZnCl_2$  при  $P \approx 2.5-3.5$  ГПа происходит переход от характерного тетраэдрического ближнего порядка вокруг ионов  $Zn^{2+}$  к октаэдрическому упорядочению.

Сходная картина наблюдается и для  $AlCl_3$ . На рис.5a представлены данные интенсивности рентгеновского рассеяния для расплава  $AlCl_3$  для малых углов дифракции  $2\theta = 4^\circ$ . В диапазоне давлений до 2.5 ГПа наблюдается сильное (в несколько раз) ослабление интенсивности предпика структурного фактора и сильная сдвигка его положения в область более высоких значений волнового вектора (рис.5a) к значениям  $Q \sim 1.3-1.4 \text{ \AA}^{-1}$ . В диапазоне 2.5–3.5 ГПа существенного изменения структуры расплава  $AlCl_3$  не происходит. При давлении  $P \sim 4$  ГПа происходит дополнительно резкое уменьшение предпика.

Изменение интенсивности и формы второго пика структурного фактора для расплава  $AlCl_3$  проиллюстрировано на рис.5b для угла регистрации  $2\theta = 10^\circ$ . Незначительное изменение дифракционной картины при сжатии до 3.5 ГПа, свидетельствующее о сохранении тетраэдрического ближнего порядка, сменяется резким уменьшением амплитуды и размытием второго максимума при  $P \approx 4$  ГПа, что связано с резким структурным переходом в расплаве. Структурный фактор расплава  $AlCl_3$  при  $P > 4.5$  ГПа становится похожим на соответствующие структурные факторы жидких тригалогенидов типа  $LaCl_3$  в ионном состоянии.

4. Таким образом,  $AlCl_3$  и  $ZnCl_2$  являют собой пример веществ, в расплавах которых при сжатии наблюдается сразу два ярких явления – разрушение промежуточных структурных корреляций в начальном диапазоне давлений и переход в жидкости с изменением координационного числа при дальнейшем сжатии. При этом в  $AlCl_3$  переход является рез-

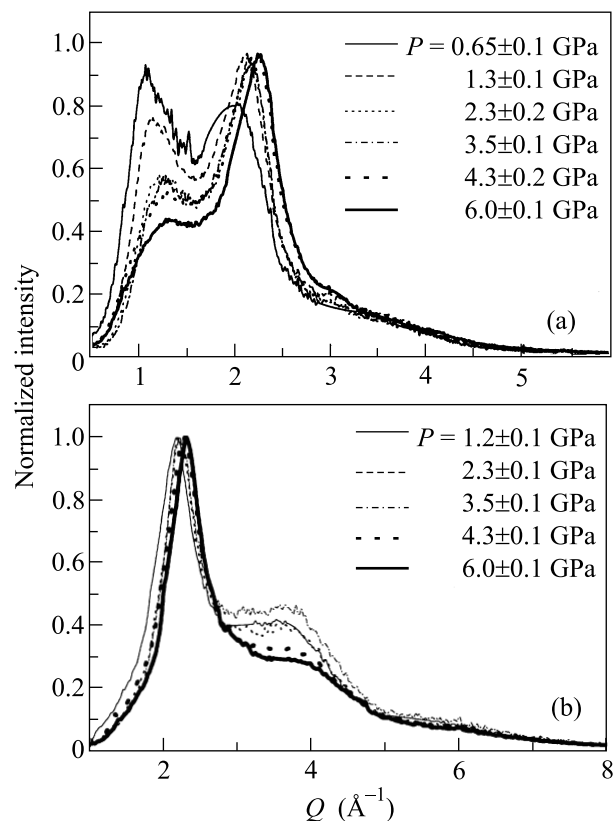


Рис.5. Кривые рентгеновской дифракции для жидкого  $AlCl_3$  при разных давлениях (после сглаживания), полученные для угла регистрации  $2\theta = 4^\circ$  (a) и  $2\theta = 10^\circ$  (b). В случае (b) тонкие кривые соответствуют жидкости до перехода, жирные – после

ким (предположительно, 1-го рода), в то время как в  $ZnCl_2$  координационные изменения являются более плавными. Экспериментальные примеры обоих явлений даже по отдельности до сих пор были немногочисленны [25–27]. Переход в жидкости с увеличением координационного числа (из псевдо-ковалентного расплава в ионный) связан с уменьшением при сжатии относительного вклада дипольного взаимодействия в сравнении с кулоновским. Ввиду того, что межмолекулярное взаимодействие в расплавах  $AlCl_3$  и  $ZnCl_2$  хорошо описывается простым потенциалом [1–5], представляет интерес теоретически промоделировать смену координации при сжатии.

Аномальное поведение структуры расплава при сжатии следует ожидать для многих псевдоковалентных галогенидов. По сравнению с ковалентными оксидными расплавами существенные изменения структуры жидких галогенидов должны происходить при меньших давлениях и температурах, что делает галогениды привлекательными объектами для экспериментального изучения. Так,

в расплавах  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  можно ожидать смены тетраэдрического ближнего порядка на октаэдрический при сравнительно невысоких давлениях 1–2 ГПа. Для таких псевдоковалентных галогенидов как  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BeF}_2$ , при сжатии следует ожидать перехода от сетчато-молекулярной к ионной структуре как в кристаллическом состоянии, так и в расплаве. Сходного поведения с  $\text{AlCl}_3$  при сжатии можно ожидать для расплава  $\text{FeCl}_3$ .

В заключение авторы благодарят А. Полиана (A. Polian), О. Шимомуру (O. Shimomura) и В. Н. Рыжова за полезные обсуждения. Эксперименты с использованием синхротронного излучения выполнены на станции SPring-8 при поддержке Японского исследовательского института синхротронного излучения (JASRI) (проект 2004B0323-ND2a-np) Японского агентства по атомной энергии (JAEA) и при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (# 05-02-165969 и # 04-02-16308), гранта ведущих научных школ (# НШ-307.2003.2), Программы Президиума РАН по сильно сжатому веществу и фонда содействия отечественной науки. В.В.Б. и А.Г.Л. благодарят за поддержку фонд JSPS.

1. P. A. Madden and M. Wilson, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A95 (2000).
2. M. P. Tosi, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A13 (1994).
3. M. P. Tosi, D. L. Price, and M.-L. Saboungi, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **44**, 173 (1993).
4. *Строение расплавленных солей*, М.: Мир, 1966, перевод 2-х изданий: *Fused Salts*, Ed. B. R. Sundheim, New York, McGraw-Hill, 1964; *Molten Salt Chemistry*, Ed. M. Blander, New York, Interscience, 1964.
5. Z. Akdeniz and M. P. Tosi, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 2381 (1989).
6. J. Brynestad and H. L. Yakel, *Inorg. Chem.* **17**, 1377 (1978).
7. *Gmelin Handbook Inorg. Chem.*, Syst. No. 32, 847 (1956).
8. S. Biggin, M. Gay, and J. E. Enderby, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 977 (1984).
9. D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, and W. S. Howells, *J. Chem. Phys.* **94**, 5071 (1991).
10. D. L. Price, M.-L. Saboungi, S. Susman et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 9835 (1991).
11. D. A. Allen, R. A. Howe, N. D. Wood, and W. S. Howells, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1407 (1992).
12. J. Neufeind, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 3987 (2001).
13. S. R. Elliot, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7661 (1992).
14. J. D. Mackenzie and W. K. Murphy, *J. Chem. Phys.* **33**, 366 (1960).
15. C. N. Polsky, L. M. Martinez, K. Leinenweber et al., *Phys. Rev. B* **61**, 5934 (2000).
16. M. Sakai, N. Kudora, and Y. Nishima, *J. Phys. Soc. Japan* **54**, 4081 (1985).
17. G. Heusel, H. Bertagnolli, M. Kreitzmeier et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4155 (2002).
18. T. Pfeleiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 5313 (2003).
19. R. A. Mayanovic, A. J. Anderson, W. A. Basset, and I. Chou, *J. Synchrotron Rad.* **6**, 195 (1999).
20. B. Cleaver and P. Koronaios, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 1600 (1997).
21. Y. S. Badyal, D. A. Allen, and R. A. Howe, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10193 (1994).
22. J. C. Wasse and P. S. Salmon, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 1381 (1999).
23. F. Hutchinson, M. K. Walters, A. J. Rowley, and P. A. Madden, *J. Chem. Phys.* **110**, 5821 (1999).
24. S. Pedersen, *Viscosity, structure, and glass formation in the  $\text{AlCl}_3 - \text{ZnCl}_2$  system*, Dr. Ing. Thesis N103 Norwegian Unit. of Sc. and Techn., NTNU: **36**, 160 (2001).
25. W. A. Crichton, M. Mezouar, T. Grande et al., *Nature* **414**, 662 (2001).
26. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6059 (2003).
27. Y. Katayama and K. Tsuji, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 6085 (2003).