

11,09,10

Влияние замещения центрального атома Me в аммонийных оксифторидах на фазовые переходы: исследование методом ИК-спектроскопии

© А.Н. Втюрин, Ю.В. Герасимова, Н.П. Шестаков, А.А. Иваненко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru, jul@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 30 августа 2010 г.)

Выполнены сравнительные исследования спектров инфракрасного поглощения ионно-молекулярных кристаллов аммонийсодержащих оксифторидов $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Обнаружены аномалии параметров колебательных спектров в областях внутренних колебаний октаэдрических групп $Me\text{O}_3\text{F}_3$ и ионов аммония вблизи температур переходов. Сравнительный анализ ИК-спектров позволяет утверждать, что исследованный фазовый переход в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ связан главным образом с упорядочением октаэдрических групп, а в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ — с упорядочением аммонийных групп и искажением ионов аммония кристаллическим окружением.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00066-а).

1. Введение

Физические свойства и механизмы фазовых переходов в криолитах $A_3Me\text{O}_3F_3$ и эльпасолитах $A_2A'Me\text{O}_3F_3$ зависят как от размера центрального атома Me в октаэдре $Me\text{O}_3F_3$, так и от симметрии самого октаэдра, которая в соответствии с *fac*- и *mer*-конфигурациями расположения лигандов может быть тригональной C_{3v} или ромбической C_{2v} . Несмотря на этот факт, симметрия кристаллической решетки оксифторидов при комнатной температуре остается кубической ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) благодаря статистическому разупорядочению атомов F(O) (рис. 1) [1].

Замещение атомарных катионов ионом NH_4 в центре октаэдра ($4b$) и межоктаэдрической полости ($8c$) приводит к возможности дополнительного структурного беспорядка, связанного с ориентационными степенями свободы этого иона. Более того, тетраэдрический ион NH_4^+ в позиции $4b$ с необходимостью должен быть ориентационно неупорядочен.

Калориметрические исследования аммонийного оксифторида $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ показали, что в этом кристалле наблюдается фазовый переход при 200 К сопровождаемый значительным скачком энтропии. Последнее позволяет предположить, что данный переход связан с процессами упорядочения молекулярных ионов решетки [2]. Первые исследования колебательного спектра этого кристалла, выполненные методом комбинационного рассеяния света, подтвердили предположение о неупорядоченности решетки в кубической фазе и процессах ее упорядочения ниже точки перехода [3,4].

В соединении $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ методом адиабатического калориметра были уточнены температуры фа-

зовых переходов, которые составили $T_1 = 297.14$ К и $T_2 = 205.4$ К, и установлено, что при T_1 происходит переход первого рода [5].

В настоящей работе исследовано влияние замещения $W \rightarrow Mo$ на механизмы структурных искажений и их проявление в спектрах инфракрасного (ИК) поглощения.

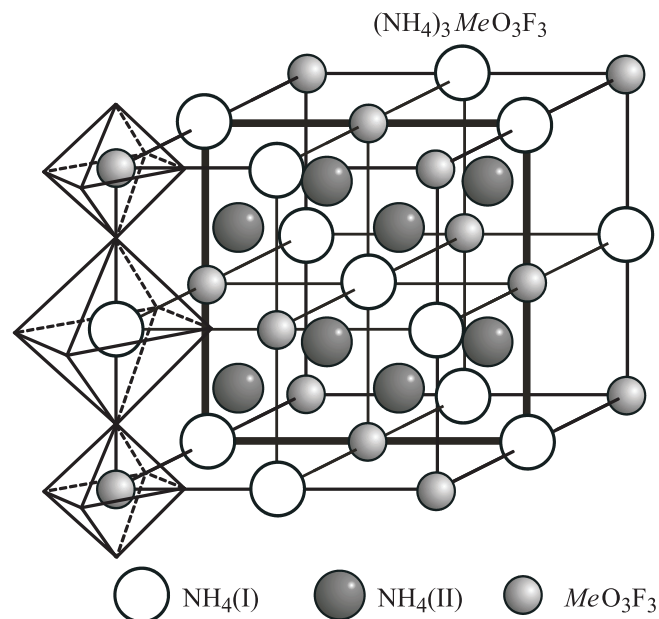


Рис. 1. Структура элементарной ячейки кубической фазы кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{MeO}_3\text{F}_3$. Катионы аммония ориентационно разупорядочены и поэтому показаны сферами: светлая сфера ($\text{NH}_4(\text{I})$) — ион аммония находится в центре октаэдра ($4b$), темная сфера ($\text{NH}_4(\text{II})$) — в межоктаэдрической полости ($8c$). Положения атомов кислорода и фтора в октаэдрах $Me\text{O}_3\text{F}_3$ также неизвестны.

2. Эксперимент

Исходным соединением для синтеза $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ служил молибдат аммония. Мелкодисперсный порошок был получен в результате реакции



Методика синтеза описана в [5].

Аммонийный оксифторид $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ был приготовлен из горячего раствора $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_4$ с избытком NH_4F и последующим постепенным добавлением раствора NH_4OH до $\text{pH} = 8$ (до появления первых порций белого осадка). В результате такой быстрой кристаллизации образуются мелкие прозрачные и бесцветные кристаллы в форме октаэдров с длиной ребра около $5\ \mu\text{m}$. После отделения кристаллического осадка из маточного раствора при медленном испарении на воздухе кристаллизовались более крупные октаэдры с размером ребра около $40\ \mu\text{m}$ [2].

ИК-спектры были получены на таблетках KBr , содержащих 1% исследуемого кристаллического порошка, на спектрометре Vertex 70 (Bruker) в диапазоне $370\text{--}7500\ \text{cm}^{-1}$ с разрешением $1\ \text{cm}^{-1}$. При температурных исследованиях использовался криостат Spescas.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Общая структура спектра. На рис. 2 показаны экспериментальные ИК-спектры $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре. Заметных различий спектров этих двух соединений не наблюдается, за исключением того, что спектр молибденового оксифторида в области внутренних колебаний фторкислородного октаэдра незначительно смещен в низкочастотную область. Очевидно, это связано с различием

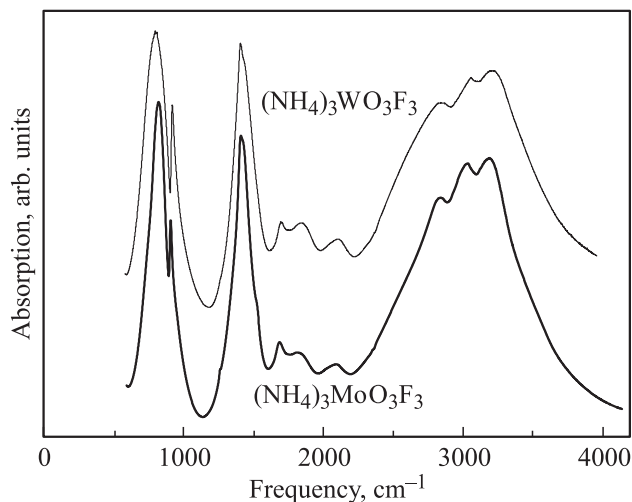


Рис. 2. Обзорные ИК-спектры $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ при комнатной температуре.

Результаты квантово-химического (ECP/SBKJC/V3LYP) расчета колебательного спектра ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$

Симметрия колебания	Частота, cm^{-1}	Относительная ИК-интенсивность
фас-конфигурация, C_{3v}		
A_1	915	2.5
E	821	10.4
A_1	415	5.5
E	342	0.4
A_1	336	0.2
E	334	1.2
A_1	274	0.2
E	252	1.3
E	175	0.2
A_2	—	0.0
мер-конфигурация, C_{2v}		
A_1	887	3.1
A_1	810	4.5
B_1	745	16.6
A_1	455	0.2
B_2	433	5.3
B_1	358	0.0
A_1	328	0.4
A_2	292	0.2
B_1	308	0.0
A_1	263	2.7
B_2	256	0.8
B_2	229	2.2
B_1	211	0.0
A_1	151	0.1
B_2	0.35	0.0

электронной структуры этих групп в исследуемых кристаллах и согласуется с результатами предыдущих исследований оксигалогенидов вольфрама и молибдена [6].

Область $600\text{--}1000\ \text{cm}^{-1}$ содержит линии, соответствующие валентным колебаниям $\text{Me}\text{--O}$ ионов $\text{MeO}_3\text{F}_3^{3-}$. Для интерпретации валентных колебаний $\text{W}\text{--O}$ ионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ был выполнен квантово-химический расчет двух возможных конфигураций с симметрией C_{3v} и C_{2v} . Все расчеты выполнены с использованием программного комплекса GAMESS [7]. Результаты приведены в таблице.

Сложный контур $600\text{--}890\ \text{cm}^{-1}$ в ИК-спектре соответствует полярным колебаниям $\text{Me}\text{--O}$, вырожденным для свободного иона фас-конфигурации; можно предположить, что сложный характер этой полосы связан со снятием вырождения под действием кристаллического окружения. Соотношение интенсивностей этих полос согласуется с расчетным для фас-конфигурации. Линии $902\ \text{cm}^{-1}$ в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ и $920\ \text{cm}^{-1}$ в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ хорошо заметны в ИК-спектрах и соответствуют расчетной частоте ($918\ \text{cm}^{-1}$) полностью симметричного валентного колебания $\text{Me}\text{--O}$ для фас-конфигурации. Таким образом, экспериментальные результаты согласуются с расчетными для C_{3v} -варианта,

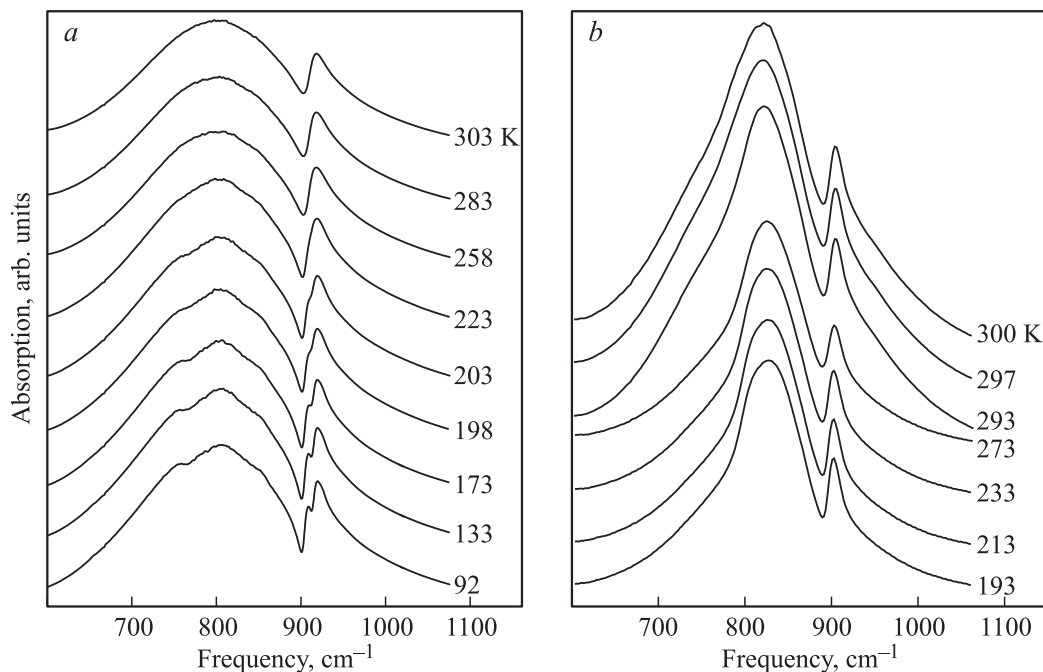


Рис. 3. Трансформация линий ИК-спектра W–O в анионах $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ (a) и Mo–O в анионах $\text{MoO}_3\text{F}_3^{3-}$ (b) при фазовых переходах в $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ и $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ соответственно.

и можно заключить, что ионы $\text{MeO}_3\text{F}_3^{3-}$ в исследуемых кристаллах находятся преимущественно в fac-конфигурации.

Области $2200\text{--}3800$ и $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ содержат линии, соответствующие внутренним валентным и деформационным модам ионов аммония. В спектрах линии внутренних колебаний уширены; наблюдаются линии, запрещенные симметрией свободной группы: $\nu_1(3040\text{ cm}^{-1})$ и $\nu_2(1680\text{ cm}^{-1})$ [6]. Уширение может быть связано с тем, что ионы аммония находятся как в позиции 8c, так и в позиции 4b; тетраэдрический ион NH_4^+ в позиции 4b с необходимостью должен быть ориентационно разупорядочен. Появление запрещенных линий может быть связано как с влиянием полярных фторкислородных октаэдров, так и с проявлением сильного ангармонизма ионов аммония [6].

Следует отметить, что область ниже 500 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей Me–F и деформационным модам ионов $\text{MeO}_3\text{F}_3^{3-}$.

3.2. Температурная трансформация спектра. В ИК-спектрах $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ линия, соответствующая невырожденному колебанию связи W–O (920 cm^{-1}), ниже точки фазового перехода ($T = 200\text{ K}$) расщепляется в дублет (трансформация ИК-спектра показана на рис. 3, a). Происходит также изменение формы сложной полосы $600\text{--}890\text{ cm}^{-1}$: хотя полного разделения компонент не наблюдается, становится видна сложная структура этой полосы. Подобные изменения спектра связаны с процессами ориентационного упорядочения молекулярных ионов при фазовом переходе;

как уже упоминалось выше, в кубической фазе и ионы аммония, и ионы $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ должны быть ориентационно разупорядочены. Расщепление невырожденного колебания W–O может быть связано только с увеличением объема примитивной ячейки кристалла, как минимум — с ее удвоением.

В отличие от вольфрамата в молибденовом соединении при понижении температуры в области внутренних колебаний октаэдра MoO_3F_3 аномального поведения спектральных линий ни при $T_1 = 297.14\text{ K}$, ни при $T_2 = 205.4\text{ K}$ не происходит (рис. 3, b). На рис. 4

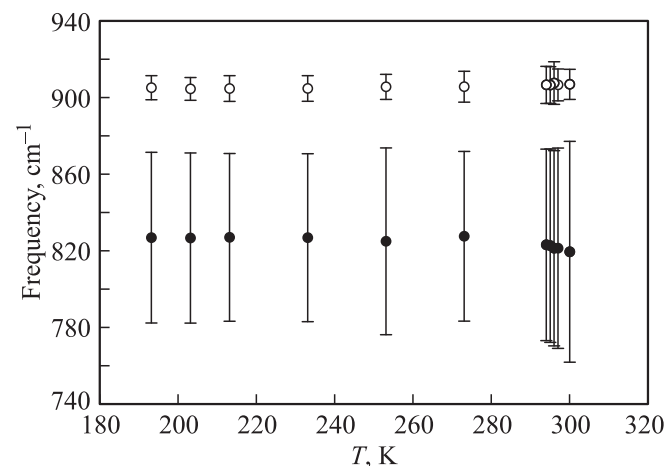


Рис. 4. Температурные зависимости частот линий $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Вертикальными отрезками показаны полуширины линий.

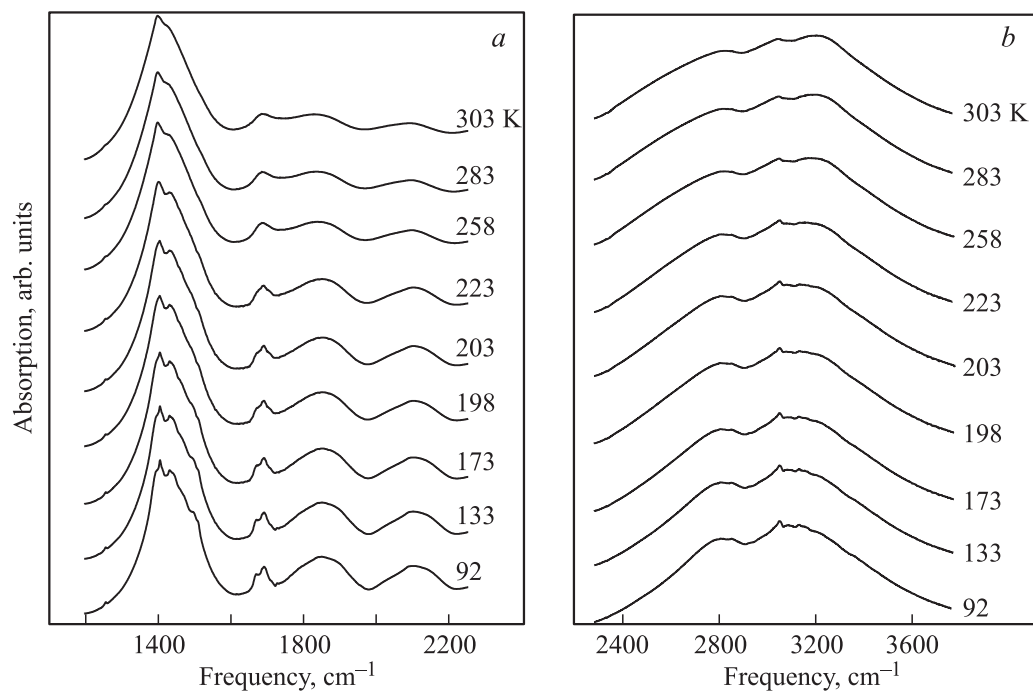


Рис. 5. Трансформация спектров внутренних деформационных (а) и валентных (b) колебаний ионов аммония при охлаждении $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$.

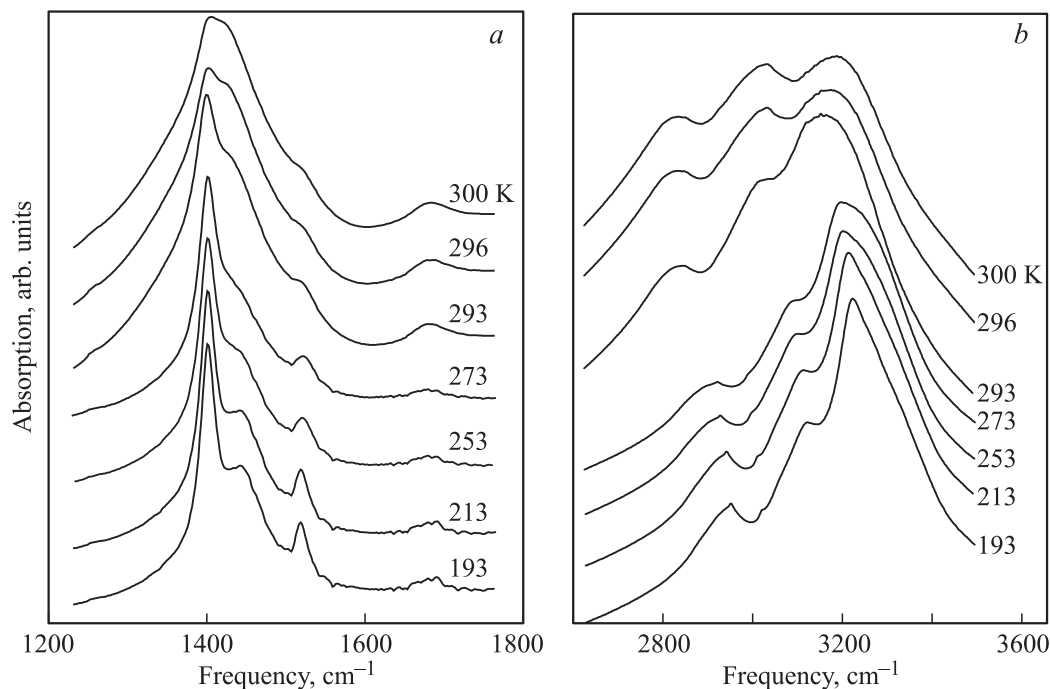


Рис. 6. То же, что на рис. 5, для $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$.

показаны температурные зависимости частот линий в области $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (вертикальными линиями показаны полуширины соответствующих мод); отсутствие изменений свидетельствует о том, что фазовые переходы не связаны с упорядочением $\text{MoO}_3\text{F}_3^{3-}$ октаэдров или изменением их геометрии.

Трансформация спектров внутренних деформационных и валентных колебаний ионов аммония при охлаждении $(\text{NH}_4)_3\text{WO}_3\text{F}_3$ представлена на рис. 5, а, b. Сохраняющиеся большие ширины линий их внутренних колебаний свидетельствуют о том, что катионы аммония остаются ориентационно неупорядоченными и в низко-

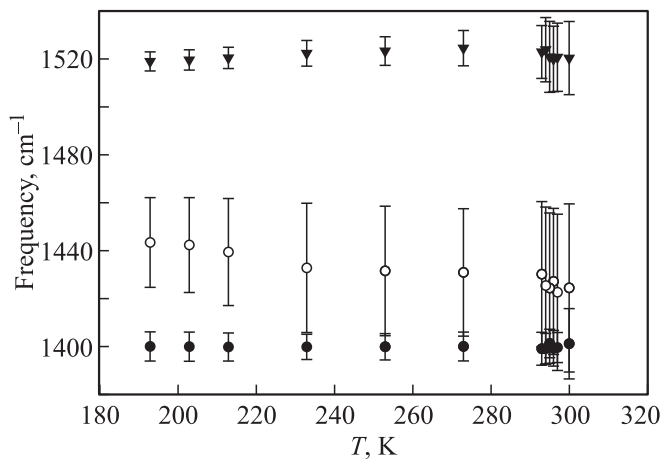


Рис. 7. Температурная зависимость частоты F_2 -моды ионов NH_4^+ в $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$. Вертикальными отрезками показана четверть ширины линий на полувысоте.

температурной фазе. Исчезновение одной из линий в области валентных колебаний ионов аммония может быть связано с уменьшением ангармонизма при понижении температуры.

В молибдате в отличие от вольфрамата в области аммонийных колебаний снижение температуры приводит к заметному уменьшению ширин спектральных линий, что свидетельствует об упорядочении этих групп (рис. 6, *a, b*). Одновременно наблюдается расщепление трижды вырожденных колебаний (деформационная мода F_2 [6]), связанное с искажением ионов аммония кристаллическим окружением (рис. 7).

4. Заключение

Выполненный в настоящей работе сравнительный анализ колебательных спектров вольфрамового и молибденового оксифторидов позволил установить следующие факты.

Сопоставление спектров валентных колебаний анионов $\text{WO}_3\text{F}_3^{3-}$ и $\text{MoO}_3\text{F}_3^{3-}$ с результатами квантово-химических расчетов подтверждает, что данные катионы в структурах исследуемых кристаллов присутствуют главным образом в *fac*-конфигурации.

Все молекулярные ионы в кубической фазе кристаллов ориентационно разупорядочены, что подтверждается большими ширинами соответствующих линий.

Установлено, что замещение $\text{W} \rightarrow \text{Mo}$ приводит к изменению механизма фазовых переходов: если в вольфрамовом соединении фазовый переход связан главным образом с упорядочением фторкислородных октаэдров, то в молибденовом происходит упорядочение катиона аммония.

Список литературы

- [1] J. Ravez, G. Peraudeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmüller. *Ferroelectrics* **26**, 767 (1980).
- [2] И.Н. Флёргов, М.В. Горев, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **46**, 888 (2004).
- [3] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. *ФТТ* **48**, 1004 (2006).
- [4] А.С. Крылов, Ю.В. Герасимова, А.Н. Втюрин, В.Д. Фокина, Н.М. Лапташ, Е.И. Войт. *ФТТ* **48**, 1279 (2006).
- [5] И.Н. Флёргов, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ. *ФТТ* **50**, 497 (2008).
- [6] K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. A Wiley Interscience Publication. John Wiley and Sons, N.Y. (1986). [К. Накамото. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1991)].
- [7] Е.И. Войт, А.В. Войт, А.А. Машковский, Н.М. Лапташ, В.Я. Кавун. *ЖСХ* **47**, 661 (2006).