

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ КРИСТАЛЛА (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> ПОРОШКОВЫМ МЕТОДОМ

Соловьева Е.С.

научные руководители д-р физ.-мат. наук, проф. Мисюль С.В., канд. физ.-мат.  
наук, ст. науч. сотр., Молокеев М.С.

*Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского Федерального  
Университета*

Соединения с общей формулой A<sup>I</sup><sub>3</sub>M<sup>IV</sup>F<sub>7</sub> (A<sup>I</sup> = Rb, Cs, K, Na, Li, Tl, NH<sub>4</sub>; M<sup>IV</sup> = Si, Ti, Cr, Mn, Ni, Th, Zr, Ge, Ce, Tb, Hf, U, Pb, Sn) можно условно разделить на две группы. К первой относятся соединения с координацией иона M<sup>IV</sup> равной 7, 8 или 9. Ко второй группе относятся соединения, в которых содержатся октаэдры M<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>, а седьмой ион F формирует группу A<sup>I</sup>F, в итоге формула соединения имеет вид A<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>·AF. Большинство соединений второй группы кристаллизуются в пространственной симметрии *P4/mbm*, за исключением (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PbF<sub>6</sub>·(NH<sub>4</sub>)F и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SnF<sub>6</sub>·(NH<sub>4</sub>)F, пространственная группа которых при комнатной температуре *Pm-3m*. Однако, соединение (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>·(NH<sub>4</sub>)F кристаллизуется в группе *P4/mnc*. Установлено при помощи комплекса программ ISOTROPY, что *P4/mbm* и *P4/mnc* являются подгруппами одной и той же *Pm-3m*, а значит возможен фазовый переход из одной группы в другую. Сравнительно недавно в кристалле (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> сотрудниками Института физики СО РАН С.В.Мельниковой и Е.И.Погорельцевым обнаружены два низкотемпературные фазовые переходы. При этом симметрия самой низкотемпературной фазы оказалась кубической. То есть, при понижении температуры симметрия кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> не понизилась, а повысилась, что по меньшей мере необычно.

Целью настоящей работы являлось определение структуры низкотемпературной кубической фазы (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> при 143 К по порошковому рентгенодифракционному эксперименту.

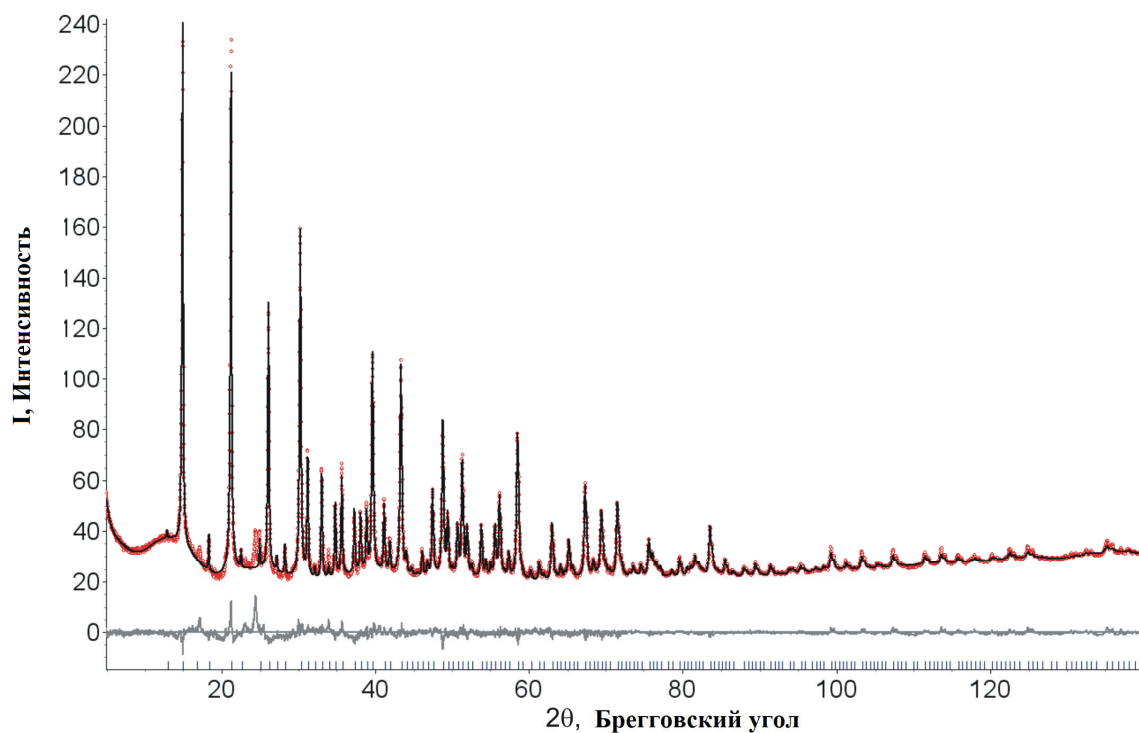
### 1. Экспериментальные результаты

Монокристаллы (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> выращены и любезно предоставлены для исследований сотрудником Института химии Дальневосточного РАН (г.Владивосток) Лапташ Н.М.

Образец для рентгеновских исследований в виде порошка приготавливался из монокристалла. Рентгенограммы кристалла (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> при температуре 143 К получены на порошковом дифрактометре D8-ADVANCE фирмы Bruker с использованием Cu-Kα излучения (λ=1.54056 Å), линейного детектора VANTEC и температурной камеры ТТК-450 Anton Paar. В качестве хладагента применялся жидкий азот. Шаг сканирования по углу 2θ равен 0.016°, экспозиция 0.6 секунды в каждой точке.

Начальный этап индирования рентгенограммы (рис.1) проведён по положениям первых 20 рефлексов на рентгенограмме. Для этих целей использовалась программа ИТО. Результаты индирования показали, что кристалл (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiF<sub>7</sub> является кубическим с параметром ячейки a=11.77 Å. Анализ погасаний рефлексов однозначно указывал на примитивную кубическую ячейку P. Более детальный анализ погасаний позволил выбрать среди кубических возможные пространственные группы кристалла в низкотемпературной фазе: *Pm-3m*, *P4<sub>2</sub>32*, *Pa-3*.

Уточнение профиля рентгенограммы, проведенный с использованием полнопрофильной методики (метод Ритвельда) по программе TOPAS 4.2, для всех указанных пространственных групп дало почти одинаковые факторы недостоверности. Однако, рассчитанные профили по пространственным группам  $Pm\bar{3}m$  и  $P4_232$  давали на рентгенограмме дополнительные неинтенсивные рефлексы, которые отсутствовали на экспериментальной рентгенограмме. Уточнённый профиль рентгенограммы с использованием группы  $Pa\bar{3}$  не показывал наличие дополнительных рефлексов и тем самым был выбран в качестве лучшего варианта. В табл. 1 приведены основные параметры эксперимента и ячейки кристалла  $(NH_4)_3TiF_7$  при 143 К.



**Рис. 1.** Экспериментальная (красная линия), теоретическая (черная линия) и разностная (серая линия) рентгенограммы кристалла  $(NH_4)_3TiF_7$  при 143 К (CuK $\alpha$  - излучение).

**Таблица 1.** Параметры сбора данных и уточнения структуры кристалла  $(NH_4)_3TiF_7$  при 143 К

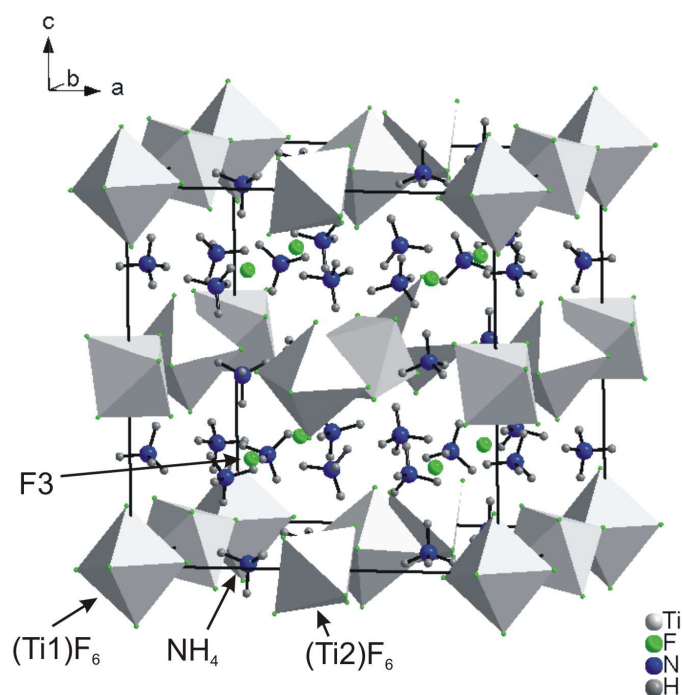
|                                      |                     |                                       |               |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------|
| Сингония                             | Кубическая сингония | Число рефлексов                       | 527           |
| Пространственная группа              | $Pa\bar{3}$         | Число уточняемых параметров           | 61            |
| Параметр ячейки $a, \text{Å}$        | 11.7829(2)          | Факторы недостоверности $R_{wp}, R_B$ | 6.266, 2.241  |
| Объём ячейки $V, \text{Å}^3$         | 1635.89(9)          | Дифрактометр                          | D8 - ADVANCE  |
| Число формульных единиц в ячейке $Z$ | 8                   | Излучение                             | Cu K $\alpha$ |

## 2. Выдвижение модели и уточнение структуры

Выдвижение модели проведено в прямом пространстве путём перебора вариантов методом Монте-Карло. Для уточнения координат и тепловых параметров атомов использовался комплекс программ TOPAS 4.2. Окончательный вариант уточнения структуры кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  при 143 К представлен в табл.2. Рассчитанные и экспериментальные профили рентгенограммы дали хорошее совпадение (рис.1), что подтверждается малыми факторами недостоверности  $R_B$  и  $R_{wp}$ . На рис.2 показана структура низкотемпературной кубической фазы кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  при 143 К.

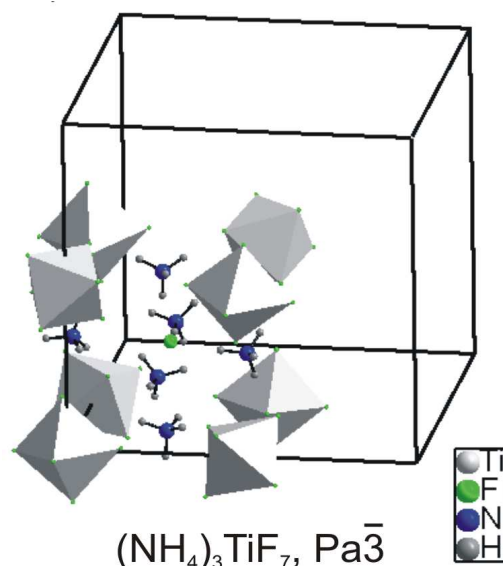
**Таблица 2.** Координаты атома и изотропные тепловые параметра  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  при  $T = 143$  К. В скобках указаны стандартные отклонения

| Атом | $x/a$       | $y/b$       | $z/c$      | $B_{iso}^*/B_{eq}$ |
|------|-------------|-------------|------------|--------------------|
| Ti1  | 0           | 0           | 0          | 3.23 (10)          |
| Ti2  | 0.5         | 0           | 0          | 2.44 (9)           |
| F1   | 0.15585 (2) | -0.0153 (3) | 0.0151 (3) | 3.95 (11)          |
| F2   | 0.3891 (3)  | 0.0972 (3)  | 0.0531 (2) | 3.30 (10)          |
| F3   | 0.2562 (3)  | 0.2562 (3)  | 0.2562 (3) | 4.20 (11)          |
| N    | 0.2406 (3)  | 0.2346 (3)  | 0.4787 (3) | 3.85 (11)          |
| H1   | 0.260826    | 0.162984    | 0.495872   | 4                  |
| H2   | 0.237435    | 0.242667    | 0.402807   | 4                  |
| H3   | 0.172084    | 0.249673    | 0.508818   | 4                  |
| H4   | 0.292229    | 0.283155    | 0.507288   | 4                  |



**Рис. 2.** Структура кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  при  $T = 143$  К

Более детальное рассмотрение структуры  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  (рис.3) при помощи программы PLATON не выявил других дополнительных скрытых элементов симметрии. Это указывало на правильный выбор пространственной группы  $Pa\bar{3}$ . Кроме этого положение атомов F в октаэдрах  $\text{TiF}_6$  структуры  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  показывает, что все октаэдры  $\text{TiF}_6$  упорядочены (рис.3). Расстояния Ti-F находятся в узком диапазоне 1,847-1.854Å, то есть можно считать, что все многогранники  $\text{TiF}_6$  почти идеальные октаэдры. Следует обратить ещё внимание на расстояния N—H и H—F (табл.3), которые явно свидетельствуют о существовании водородных связей.



**Рис.3.** Независимая часть ячейки для  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7, Pa\bar{3}$

**Таблица 3.** Геометрия водородных связей (Å, °) кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$  при  $T = 143 \text{ K}$

| $N-H \cdots F$         | $N-H$ | $H \cdots F$ | $N \cdots F$ | $N-H \cdots F$ |
|------------------------|-------|--------------|--------------|----------------|
| $N-H1 \cdots F1^i$     | 0.90  | 2.01         | 2.889 (5)    | 165            |
| $N-H2 \cdots F3$       | 0.90  | 1.75         | 2.640 (5)    | 170            |
| $N-H3 \cdots F1^{ii}$  | 0.90  | 2.18         | 2.955 (5)    | 144            |
| $N-H3 \cdots F2^{ii}$  | 0.90  | 2.39         | 2.993 (5)    | 124            |
| $N-H4 \cdots F2^{iii}$ | 0.90  | 1.89         | 2.785 (5)    | 171            |

Координаты атомов: (i)  $-x+1/2, -y, z+1/2$ ; (ii)  $z, -x+1/2, y+1/2$ ; (iii)  $x, -y+1/2, z+1/2$

### 3. Заключение

По данным рентгеновского эксперимента от порошковых образцов определена структура низкотемпературной кубической фазы кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ . Пространственная группа  $Pa\bar{3}$ , параметр кубической ячейки  $a = 11.7829(2)$  (Å),  $Z=8$ . Структура состоит из практически правильных октаэдрических групп  $\text{TiF}_6$ , которые связаны между собой водородными связями через атомы водорода аммонийных тетраэдрических групп  $\text{NH}_4$ .