

09,11

Влияние атмосферной влажности на симметрию и фазовые переходы слоистых калиевых оксифторидов $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$

© С.В. Мельникова¹, Н.М. Лапаш²¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия² Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: msv@iph.krash.ru, laptash@ich.dvo.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2012 г.)

Выращены кристаллы $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, проведены поляризационно-оптические исследования, измерены двулучепреломление и углы вращения оптической индикатрисы в интервале температур 100–400 К. Установлено, что при комнатной температуре этот слоистый кристалл в зависимости от степени влажности атмосферы может находиться в трех состояниях: *A*, *B* и *C*, различающихся симметрией и свойствами. Кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии *A*, реализующийся при относительной влажности RH = 90–100%, испытывает несобственный сегнетоэластический фазовый переход первого рода $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$, сопровождающийся сильными аномалиями оптических характеристик, двойникованием, появлением сдвиговой деформации x_6 при температурах $T_2^\downarrow = 308$ К и $T_2^\uparrow = 313$ К. Наиболее устойчивое состояние $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ — *B* (RH = 20–90%) — сохраняет моноклинную симметрию $C2/m$ в области температур 100–370 К. В сухой атмосфере (RH = 0–20%) или при $T_1 \approx 370$ К кристалл становится безводным (K_2NbOF_5) с симметрией $P4/nmm$ (состояние *C*). Различие кристаллов в состояниях *A* и *B* объясняется наличием или отсутствием молекул воды в межслоевых пространствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (НШ-4828.2012.2).

1. Введение

Интерес к оксифторидным соединениям объясняется возможностью получить новые функциональные материалы с ацентричной симметрией и широким диапазоном прозрачности, так как структура таких веществ состоит из катионов *A* и изолированных полярных комплексов $[BX_6]^{2-}$ [1]. Сравнительный анализ соединений с общей формулой A_2BX_6 , где *A* = K, Rb, Cs, Na, NH₄; *B* = Nb, Mo, W; *X* = O(F), показал особенность структуры калиевых кристаллов [1–8]. Анионные группы BX_6 в этих веществах изолированы и расположены так, что образуют два типа межоктаэдрических полиэдров. Первый тип — октаэдрические полости, образованные вершинами шести соседних комплексов BX_6 . В них размещена половина ионов калия. Второй тип — двенадцатиугольные полиэдры, образованные гранями BX_6 -групп. Они заполнены только наполовину оставшимися атомами калия. Свободные полости может занимать вода, образуя кристаллогидраты. При потере воды общий мотив структуры сохраняется, но изменяются атомные координаты и параметры ячейки, что приводит к смене симметрии вещества. Безводные кристаллы K_2NbOF_5 , $K_2MoO_2F_4$, $K_2WO_2F_4$ имеют симметрию $P4/nmm$ (Nb: $a = 6.12$ Å, $c = 8.98$ Å, $Z = 4$) [2–4], тогда как кристаллогидраты вырастают моноклинными с разными пространственными группами. Согласно [4–6], кристаллы $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$ и $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ имеют симметрию

$P2_1/c$ (Nb: $a = 6.241$ Å, $b = 6.197$ Å, $c = 17.935$ Å, $\beta = 95.03^\circ$, $Z = 4$), а $K_2MoO_2F_4 \cdot H_2O$ — $C2/m$ [7].

Недавние исследования структуры $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ на монокристалле показали, что при комнатной температуре вещество имеет группу симметрии $C2/m$ ($a = 8.791(1)$ Å, $b = 8.792(1)$ Å, $c = 9.152(1)$ Å, $\beta = 98.675^\circ$, $Z = 4$) [8]. Молекулы H_2O расположены в двенадцатиугольных полиэдрах и удерживаются водородными связями со всеми лигандами. Выбранная модель структуры с разупорядочением кристаллической воды в двух положениях вокруг оси второго порядка предполагает возможность понижения симметрии при охлаждении. Кроме того, обнаружено [8], что в зависимости от степени влажности атмосферы слоистый кристалл $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ имеет два состояния (*A* и *B*) с разными последовательностями обратимых и необратимых фазовых превращений. В образцах типа *A* наблюдается смена симметрии фаз: $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m \rightarrow P4/nmm$. Собственный сегнетоэластический фазовый переход второго рода ($P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$) сопровождается двойникованием и появлением сдвиговой деформации x_6 . В кристаллах типа *B* при обратимом фазовом переходе сингония вещества не изменяется: $m \leftrightarrow C2/m \rightarrow P4/nmm$. Экспериментально доказано, что структура, симметрия и параметры решетки кристалла $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ в состояниях *A* и *B* при комнатной температуре одинаковы [8]. Кристаллическая вода в $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ исчезает при $T_1 \approx 350$ –380 К, затем легко восстанавливается из атмосферы в течение суток. Предполагается, что различие кристаллов в состояниях *A* и *B* вызвано

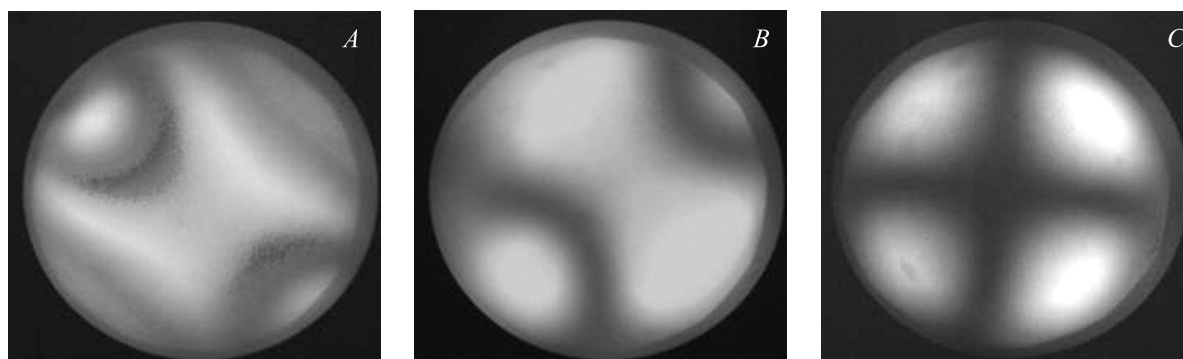


Рис. 1. Коноскопические картины от пластинок $(001)_T$ кристалла $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состояниях A, B, C.

наличием (A) или отсутствием (B) молекул воды (кроме кристаллической) в межслоевых пространствах в количестве не более 0.1% от общей массы вещества.

В настоящей работе синтезированы и выращены монокристаллы $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, проведены поляризационно-оптические исследования, измерены угол вращения оптической индикатрисы и двулучепреломление по методу компенсатора Берека с точностью ± 0.0001 . Эксперименты выполнены с помощью микроскопа „Axioskop-40“ и температурной камеры „Linkam LTS 350“ в интервале 100–400 К.

2. Выращивание кристаллов

Синтез кристаллов оксофторониобата калия осуществлялся путем взаимодействия исходного оксида ниобия (V) с концентрированной (40%) кислотой HF при нагревании на плитке (например, 20 г оксида и 40–45 ml HF). Затем раствор отфильтровывали и вводили калийсодержащий реагент (химически чистые KCl, KHF_2 и KF). Добавление их в стехиометрическом количестве в расчете на образование K_2NbOF_5 не приводило к получению желаемого результата. По данным рентгенофазового анализа обильный кристаллический осадок представлял собой оксофторониобаты более сложного состава: $K_5NbO_3F_{14} \cdot H_2O$ или $K_3Nb_2OF_{11}$. К полученному осадку добавляли избыток KF (например, 20 г $K_5NbO_3F_{14} \cdot H_2O$ смешивали с 5 г KF), растворяли в водном растворе HF, фильтровали и при упаривании на воздухе получали пластинчатые кристаллы $K_2NbOF_5 \cdot nH_2O$. Сразу после выращивания кристаллы содержали 1.9 H_2O (данные термогравиметрии). Со временем содержание воды изменилось, и при относительной влажности $RH = 40\text{--}50\%$ состав стал точно соответствовать стехиометрической формуле $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$.

Кристаллы вырастают в основном в виде прямоугольных слюдоподобных пластинок $(001)_T$ [2] с идеальной плоскостью спайности. Боковая огранка таких пластинок осуществляется по $(110)_T$ и $(\bar{1}\bar{1}0)_T$. В то же время отобранные образцы среза (010) всегда представляют собой поликристаллические сростки-двойники с разориентацией оптических индикатрис в соседних областях на

угол $2\varphi \approx 5^\circ$. Этот факт исключал возможность рентгеноструктурных исследований полученного вещества на монокристалле. В настоящей работе на ростовых образцах $(001)_T$ и (010) проведены поляризационно-оптические исследования, измерены угол вращения оптической индикатрисы и двулучепреломление по методу компенсатора Берека с точностью ± 0.0001 . Эксперименты выполнены с помощью микроскопа „Axioskop-40“ и температурной камеры „Linkam LTS 350“ в интервале 100–400 К.

3. Экспериментальные результаты

Наблюдения $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ с помощью поляризационного микроскопа показали, что в зависимости от влажности воздуха это вещество при комнатной температуре может существовать в трех состояниях (A, B, C) (рис. 1), переходя из одного в другое при изменении концентрации паров воды в окружающем пространстве. Можно наблюдать переходный фронт,двигающийся от краев к центру (рис. 2, a, b). При медленно протекающих процессах кристаллические пластинки остаются прозрачными. Эти три состояния различаются величиной оптической анизотропии в пластинках $(001)_T$:

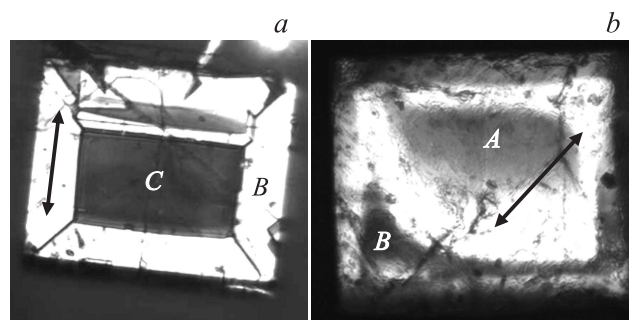


Рис. 2. Сосуществование областей A, B, C в образцах $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ при комнатной температуре. a — образец исследуется в зимний период (отопительный сезон, $RH \approx 20\%$), b — кристалл во влажной атмосфере летом ($RH \approx 90\%$). Стрелками указаны положения погасания.

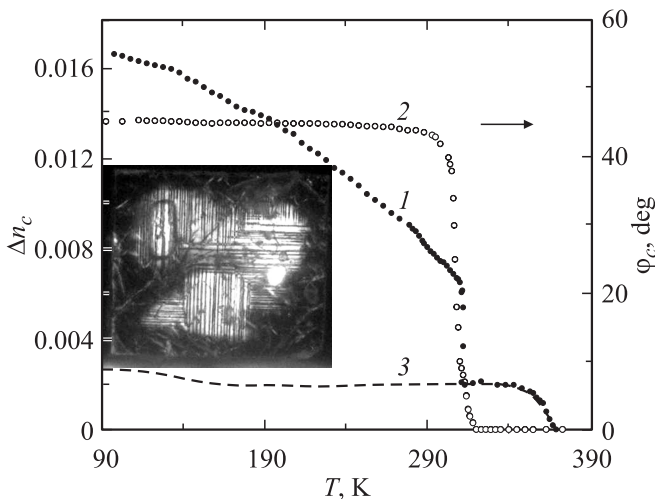


Рис. 3. Температурные зависимости двулучепреломления $\Delta n_c(T)$ (1) и угла поворота оптической индикатрисы $\varphi_c(T)$ (2) в кристалле $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии А. На вставке — появляющаяся в процессе охлаждения в средней части образца полосчатая двойниковая структура с границами вдоль $[110]_T$. Кривая 3 — поведение $\Delta n_c(T)$ в состоянии В.

А — $\Delta n_c \approx 0.01$, В — $\Delta n_c = 0.02$, С — $\Delta n_c = 0$, а также расположением осей оптических индикатрис в них. При относительной влажности воздуха 90–100% реализуется вариант А: сильное двулучепреломление Δn_c , поворот оптической индикатрисы на $\varphi_c = 43^\circ$ от грани роста $[110]_T$. При RH = 20–90% в кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ существует в наиболее устойчивой форме (состояние В) со слабым двулучепреломлением Δn_c и „прямым“ погасанием пластинки (001) вдоль грани роста ($\varphi_c = 0$). Очевидно, что состояние С — это тетрагональный кристалл K_2NbOF_5 [2]. Потеря кристаллической воды возможна даже при комнатной температуре при влажности воздуха ниже 20%.

Температурные исследования положения погасания пластинки (001) $_T$ в состоянии А показали, что величина угла φ_c зависит от температуры (рис. 3, кривая 2). В интервале 100–300 К его изменение незначительно ($\varphi_c = 45$ – 42°), однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое уменьшение угла до нуля вблизи $T_2^\dagger = 313$ К. Из-за наличия больших изменений угла $\varphi_c(T)$ в процессе измерения двулучепреломления $\Delta n_c(T)$ производилась дополнительная ориентация образца в каждой температурной точке для совмещения с координатами оптической индикатрисы. Результаты температурных измерений $\Delta n_c(T)$ кристалла в состоянии А приведены на рис. 3 (кривая 1). Оптическая анизотропия при низких температурах $T \approx 100$ К достигает максимального значения $\Delta n_c \approx 0.016$. В процессе нагревания двулучепреломление такого образца плавно понижается и вблизи $T \approx 312$ К достигает $\Delta n_c \approx 0.006$, затем при $T_2^\dagger = 313$ К происходит скачкообразное уменьшение до значения $\Delta n_c = 0.002$. При дальнейшем нагревании двулучепреломление Δn_c не изменяется вплоть до темпе-

ратуры 360 К, затем оно плавно уменьшается, и при $T_1 \approx 370$ К оптическая анизотропия исчезает: $\Delta n_c = 0$. Кристалл становится оптически одноосным.

Если не нагревать образец выше T_1 , то в процессах охлаждения аномалии $\Delta n_c(T)$ и $\varphi_c(T)$ вновь наблюдаются, но со смещением на $\delta T = 5$ К ($T_2^\dagger = 308$ К). При этом в области температур $T < T_2^\dagger$ в поле зрения поляризационного микроскопа появляется яркая полосчатая двойниковая картина с границами вдоль $[110]_T$ (рис. 3, вставка), свидетельствующая о том, что в кристалле произошло понижение сингонии вследствие сегнетоэластического фазового перехода. Оптические индикатрисы в соседних двойниках вблизи 300 К развернуты на очень большой угол $2\varphi_c \approx 86^\circ$. Такая картина чаще наблюдается лишь в средней части образца. На краях пластинки сохраняется „прямое“ погасание вдоль $[110]_T$. При повторных процессах нагрева-охлаждения через T_2 область образца с двойниками постепенно сужается и может исчезнуть полностью.

В отличие от кристалла А в пластинке (001) $_T$ в состоянии В „прямое“ погасание ($\varphi_c = 0$) наблюдается в области температур 90–370 К. В таких образцах двулучепреломление мало и не изменяется в интервале температур 150–350 К (рис. 4, кривая 2). Ниже 150 К в зависимости $\Delta n_c(T)$ наблюдается небольшая аномалия неизвестной природы, а вблизи $T_1 \approx 370$ К двулучепреломление уменьшается до нуля, кристалл теряет кристаллическую воду и становится тетрагональным. Для сравнения оптической анизотропии двух состояний кристалла $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ зависимость $\Delta n_c(T)$ для фазы В также показана на рис. 3 (линия 3). Видно, что выше $T_2^\dagger = 313$ К температурное поведение двулучепреломления в пластинке (001) $_T$ одинаково для состояний А и В. Различие образцов типа А и В имеет место только при температурах ниже $T_2^\dagger = 308$ К. Двулучепреломление кристаллов в состоянии А резко возрастает в результате фазового перехода T_2^\dagger (рис. 3, кривая 2), тогда как оптическая анизотропия образцов в состоянии В изменяется слабо (рис. 3, кривая 3).

Образцы роста среза (010) как в состоянии А, так и в состоянии В имеют полосчатую двойниковую структуру с разворотами индикатрис в соседних областях на небольшой угол $2\varphi_b \approx 5^\circ$ (рис. 4, вставка). Температурная зависимость угла погасания $\varphi_b(T)$ представлена на рис. 4 (кривая 1). Он имеет примерно одинаковую величину в исследованном диапазоне температур и обращается в нуль при $T > T_1$.

4. Обсуждение результатов

Описанные выше экспериментальные результаты указывают на то, что при комнатной температуре кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ может иметь различную симметрию в состояниях А, В и С. Существование поворота оптической индикатрисы в двух ортогональных плоскостях

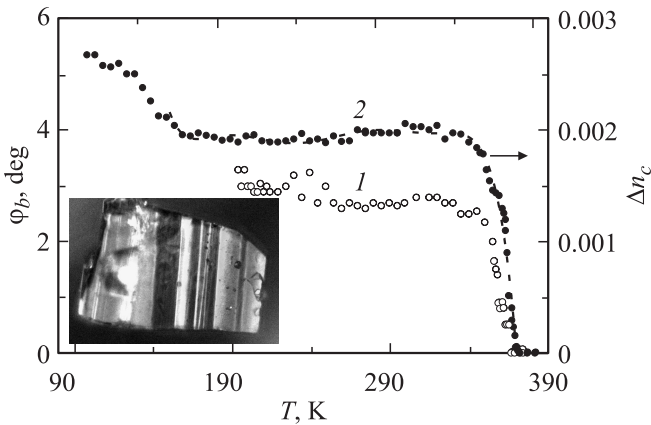


Рис. 4. Температурное поведение угла разориентации в двойниках $\varphi_b(T)$ (1) и температурная зависимость двулучепреломления Δn_c (2) в пластинках $(001)_T$ (состояние B). На вставке — наблюдающаяся двойниковая картина в срезе (010) кристаллов $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состояниях A, B.

$\varphi_c = 43^\circ$ и $\varphi_b \approx 2.5^\circ$ в образце $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ (состояние A) при максимальной влажности атмосферы доказывает принадлежность этого кристалла к триклинному классу симметрии $P\bar{1}$. При нагревании такого образца выше $T_2^\uparrow = 313$ К угол φ_c резко уменьшается до нуля, а угол $\varphi_b \approx 2.5^\circ$ сохраняется. Кристалл становится моноклинным.

Кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии B при комнатной температуре принадлежит к моноклинному классу симметрии, так как наблюдается только $\varphi_b \approx 2.5^\circ$. При этом в пластинке $(001)_T$ оси оптической индикатрисы расположены по огранке $[110]_T$ и $[1\bar{1}0]_T$, поэтому для образцов типа B нами выбрана базоцентрированная группа симметрии $C2/m$ в отличие от предложенной в [5] $P2_1/c$. Исследования двулучепреломления кристаллов $\Delta n_c(T)$ и углов $\varphi_c(T)$, $\varphi_b(T)$ (рис. 3, 4) показали, что при температурах выше T_2^\uparrow образцы в состояниях A и B имеют одинаковые оптические характеристики и симметрию.

В процессе охлаждения при $T_2^\downarrow = 308$ К кристаллы $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии A испытывают обратимый фазовый переход первого рода, сопровождающийся двойникованием, появлением сдвиговой деформации x_6 и вращением оптической индикатрисы на угол $\varphi_c \approx \pm 43^\circ$. В результате этого перехода теряются элементы симметрии группы $C2/m$: ось второго порядка и зеркальная плоскость. Происходит сегнетоэластический фазовый переход ($P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$).

Подобная ситуация наблюдалась в $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ [8], где в отличие от $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ изменение симметрии в кристалле в состоянии A происходит при более низких температурах: $T_2 \approx 270$ К. Фазовый переход $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ назван собственным сегнетоэластическим, так как аномалии оптических констант ниже T_2 описываются поведением появившейся компоненты деформации: $\delta n_c(T) \propto \varphi_c(T) \propto \eta(T) \propto x_6(T)$, где δn_c — аномальная

часть двулучепреломления, η — параметр перехода, x_6 — компонента сдвиговой деформации. Несмотря на то что в $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии A при T_2^\downarrow происходит идентичное изменение симметрии, мы полагаем, что в данном случае имеет место „несобственный“ сегнетоэластический переход, когда отсутствует линейная связь между параметром перехода η и компонентой деформации x_6 . Этот вывод следует из нескольких наблюдений. Во-первых, отсутствует взаимосвязь между температурными зависимостями деформации оптической индикатрисы $\delta n_c(T)$ и ее поворота $\varphi_c(T)$ в низкотемпературной области (рис. 3, кривые 1 и 2). Во-вторых, фазовый переход при T_2 является переходом первого рода, сопровождающимся скачкообразным изменением оптических характеристик, движением фазового фронта по образцу и температурным гистерезисом $\delta T = 5$ К.

Образцы $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии B не испытывают такого перехода и сохраняют моноклинную симметрию вплоть до температуры жидкого азота. Природа аномалии двулучепреломления $\Delta n_c(T)$ вблизи 150 К не установлена.

5. Заключение

Проведенные исследования показали, что кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ при комнатной температуре в зависимости от влажности атмосферы может существовать в трех состояниях, различающихся симметрией: A — $P\bar{1}$, B — $C2/m$, C — $P4/nmm$ (безводный образец). Наиболее устойчивым состоянием является B, так как оно реализуется при нормальной влажности (RH = 20–90%). Исходя из поляризационно-оптических наблюдений симметрией $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии B нами выбрана группа $C2/m$, а не $P2_1/c$, предложенная в [5].

Кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ в состоянии A испытывает последовательность обратимых и необратимых фазовых превращений в области температур 100–600 К. Изменение симметрии $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$ происходит при фазовом переходе первого рода $T_2^\downarrow = 308$ К, $T_2^\uparrow = 313$ К. Переход является несобственным сегнетоэластическим, сопровождается появлением сдвиговой деформации x_6 . В состоянии B не обнаружено изменения симметрии. Необратимый переход между моноклинной и тетрагональной фазами кристаллов типа A и B происходит при $T_1 \approx 370$ К, сопровождается потерей кристаллической воды. Структурная вода легко восстанавливается из атмосферы в течение суток.

Различие кристаллов в состояниях A и B объясняем подобно [8] возможным наличием молекул воды в межслоевых пространствах образцов типа A, удерживаемых водородными связями. В пользу этого предположения свидетельствуют эксперименты по наблюдению за двойникованием при повторных проходах через T_2 (рис. 3, вставка). После пребывания при относительно высоких температурах 320–340 К область образца с сегнетоэластическими двойниками в состоянии A постепенно

сужается из-за потери „межслоевой“ воды на краях, а область образца в состоянии *B* разрастается.

Согласно [8], в кристалле $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$ состояние *A* — наиболее устойчивое, хотя масса „межслоевой“ воды невелика и составляет не более 0.1% от общей массы вещества. Предполагается, что замерзание такой воды при $T_2 \approx 270$ К приводит к упорядочению молекул кристаллической воды в одном из двух положений и понижению симметрии при сегнетоэластическом переходе $P\bar{1} \leftrightarrow C2/m$. В [8] показано, что кристаллическая вода также удерживается в решетке водородными связями между молекулами воды и всеми лигандами. Эти связи достаточно сильны в $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$, поэтому кристаллогидрат существует при $RH = 0-100\%$ и температурах ниже $T_1 \approx 380$ К.

В $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ состояние *A* является неустойчивым. Оно существует только при максимальной (90–100%) относительной влажности атмосферы. Упорядочение молекул H_2O при фазовом переходе происходит при более высокой температуре $T_2^{\downarrow} = 308$ К, чем в вольфрамовом соединении. Более того, область существования самого кристаллогидрата ограничена степенью влажности $RH = 20-100\%$. Дегидратация может произойти даже при комнатной температуре в достаточно сухой атмосфере. Отсюда можно сделать вывод, что водородные связи, удерживающие как кристаллическую, так и „межслоевую“ воду в $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, гораздо слабее, чем в $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$.

Таким образом, изученный слоистый кристалл $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, как и $K_2WO_2F_4 \cdot H_2O$, весьма чувствителен к концентрации паров воды в воздухе. Молекулы воды, проникая в межслоевые пространства, изменяют свойства вещества, не меняя кристаллической структуры. Наличие такой „межслоевой“ воды характерно для некоторых минералов слоистой структуры (монтмориллонит, слюда).

Список литературы

- [1] A. Agulyansky. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Elsevier (2004). 396 p.
- [2] Г.З. Пинскер, В.Г. Кузнецов. Кристаллография **13**, 74 (1968).
- [3] Z.H. Jie, A. Garcia, F. Guillen, J.-P. Chaminade, C. Fouassier. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **30**, 773 (1993).
- [4] Г.З. Пинскер. Кристаллография **11**, 741 (1966).
- [5] D. Grandjean, R. Weiss. Bull. Soc. Chim. **8**, 3040 (1967).
- [6] D. Grandjean, R. Weiss. Bull. Soc. Chim. **8**, 3049 (1967).
- [7] D. Grandjean, R. Weiss. Bull. Soc. Chim. **8**, 3054 (1967).
- [8] С.В. Мельникова, А.Д. Васильев, А.Г. Кочарова. ФТТ **53**, 2312 (2011).