

УДК 548.736:546.161:541.7/73

ПОЛИМОРФИЗМ КРИСТАЛЛОВ KNaNbOF_5 А.Д. Васильев¹, Н.М. Лапташ²¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, e-mail: adva@iph.krasn.ru²Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 20 сентября 2011 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследован "конкомитантный" полиморфизм кристаллов KNaNbOF_5 . Впервые обнаружена вторая β -модификация соединения, кристаллизующаяся в тетрагональной сингонии: пр. гр. $P4/nmm$, $a = 5,9352(2)$, $c = 8,5487(5)$ Å, $V = 301,14(2)$ Å³, $Z = 2$, $R1 = 0,0095$. Уточнены параметры ромбической нецентросимметричной структуры α -фазы, описанной ранее Поппельмейером и др. (*Poepelmeier et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – 129. – P. 13963 – 13969*) и проведен сравнительный анализ обеих структур. Структуры характеризуются полным упорядочением в расположении атомов кислорода и фтора, при этом расстояние Nb—O в α -фазе (1,738(1) Å) заметно больше такового в β -фазе (1,709(2) Å). Чередующиеся октаэдры NbOF_5 и NaOF_5 в β - KNaNbOF_5 объединяются через общие вершины, в то время как в α - KNaNbOF_5 они связаны как общими вершинами, так и ребрами. Существование неполярной центросимметричной β -модификации KNaNbOF_5 отменяет предположение о существенном вкладе катионов калия в создание полярной структуры α - KNaNbOF_5 .

Ключевые слова: оксопентафторониобат калия-натрия, кристаллическая структура, O/F порядок, "конкомитантный" полиморфизм.

ВВЕДЕНИЕ

Нелинейные физические свойства, которыми могут обладать нецентросимметричные кристаллы, являются важным стимулом к поиску и синтезу подобного рода материалов. За генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) в первую очередь ответственна анионная группировка в кристаллической решетке [1], которая по своей природе должна быть нецентросимметричной. Этому условию отвечают оксофторидные полярные анионы d^0 переходных металлов $[\text{MO}_x\text{F}_{6-x}]^{2-}$ ($x = 1$, $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $x = 2$, $M = \text{Mo}, \text{W}$), в которых центральный атом смещен из центра октаэдра по направлению к кислородным лигандам [2, 3]. Это "первичное" искажение дополняется "вторичным" от взаимодействия полиэдров с внешнесферным окружением. Подбором внешнесферного катиона можно упорядочивать полиэдры в решетке с получением нецентросимметричных структур, как в случае $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ с органическими катионами: $[\text{HNC}_6\text{H}_6\text{OH}]_2[\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_5)_4(\text{NbOF}_5)_2]$ [2] и $\text{Cd}(\text{py})_4\text{NbOF}_5$ ($\text{py} = \text{NC}_5\text{H}_5$) [3]. Ромбическая модификация KNaNbOF_5 [4] — первый пример нецентросимметричной структуры с ацентричными анионами $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ в окружении неорганических катионов, которая обладает нелинейными оптическими (ГВГ) свойствами. Однако у авторов этой работы остались сомнения относительно определения абсолютной структуры. Синтез кристаллов этого соединения впервые осуществлен Антохиной и др. [5], однако в процессе их получения не была выявлена вторая модификация KNaNbOF_5 , кристаллической структуре которой и посвящена данная статья. (Первое сообщение о структуре α -фазы было представлено в виде доклада [6].)

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур α - и β -KNaNbOF₅

Формула	KNaNbOF ₅	
	<i>Pna</i> 2 ₁ (α -фаза)	<i>P4/nmm</i> (β -фаза)
Пространственная группа	<i>Pna</i> 2 ₁ (α -фаза)	<i>P4/nmm</i> (β -фаза)
Размер кристалла, мм	0,30×0,27×0,10	0,29×0,27×0,22
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	11,8856(11), 5,9261(6), 8,1616(8)	5,9352(2), 5,9352(2), 8,5487(5)
<i>V</i> , Å ³	574,9(1)	301,14(2)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> , г/см ³	3,073	2,934
μ , мм ⁻¹	2,913	2,780
Излучение	MoK α	
2 θ _{max} , град.	59	59
Общ. / независ. рефл.	5082 / 1517	2735 / 279
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{sigma}	0,018, 0,017	0,020, 0,010
Интервал <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-16 < <i>h</i> < 15, -7 < <i>k</i> < 8, -11 < <i>l</i> < 11	-8 < <i>h</i> < 8, -7 < <i>k</i> < 7, -11 < <i>l</i> < 11
	Уточнение	
Коэфф. весовой схемы	0,0205, 0,1285	0,0093, 0,170
Коэфф. экстинкции	0,0237(8)	0,137(4)
Число уточн. парам.	84	22
<i>R</i> 1 (по всем рефл.)	0,0126	0,0095
<i>wR</i> 2	0,0334	0,0235
GOOF	1,098	1,013
Flack-параметр	0,11(3)	Нет
($\Delta\rho$) _{max} / ($\Delta\rho$) _{min} , е/Å ³	0,34 / -0,40	0,19 / -0,31
(Δ/σ) _{max}	0	0

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исходные реагенты для синтеза KNaNbOF₅ имели квалификацию ХЧ (химически чистые). Монокристаллы комплекса были получены в результате медленного упаривания на воздухе раствора оксида ниобия(V) — Nb₂O₅·*x*H₂O — в концентрированной (40 %) HF с добавлением стехиометрических количеств (KCl + NaCl) или (KF + NaF). Исходили из 10 г оксида ниобия, растворенного в 23—25 мл 40%-го раствора HF при нагревании. При медленном упаривании на воздухе на начальных стадиях кристаллизации образовывались прозрачные бесцветные кристаллы в форме кубиков; дальнейшая кристаллизация приводила к появлению пластинчатых кристаллов. Структурное исследование показало, что пластинки — ромбические кристаллы KNaNbOF₅ (α -фаза), описанные ранее [4, 5], а кубики оказались кристаллическим соединением того же состава в тетрагональной форме (β -фаза). Состав последних был подтвержден химическим анализом на содержание щелочных элементов и фтора. Содержание фтора определяли дистилляцией в виде H₂SiF₆ с последующим титрованием Th(NO₃)₄, натрия и калий — атомно-абсорбционным методом. Для KNaNbOF₅ рассчитано (мас.%): K 14,70, Na 8,65, F 35,71. Найдено (мас.%): K 14,2±0,7, Na 8,4±0,5, F 35,3±0,5.

Рентгеновские дифракционные данные для обеих фаз были получены при комнатной температуре с помощью монокристалльного дифрактометра SMART APEX II (Брукер AXS) с CCD-детектором. Экспериментальные поправки на поглощение введены с помощью программы SADABS [7] multi-scan методом. Модель структуры β -фазы установлена прямыми методами, структуры обеих фаз уточнены с помощью комплекса SHELXTL [8]. В табл. 1 приведены параметры экспериментов и результаты уточнения структур. Координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры — в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы — в табл. 3.

Т а б л и ц а 2

Относительные координаты и эквивалентные параметры теплового движения атомов в структуре β -фазы KNaNbOF_5

Атом	x	y	z	q	U_{eq}	Атом	x	y	z	q	U_{eq}
Nb	0,25	0,25	0,73505(2)	0,125	0,0145(1)	O	0,25	0,25	0,5351(2)	0,125	0,0352(5)
K	0,75	0,25	0	0,125	0,0240(2)	F1	0,25	0,25	0,9865(2)	0,125	0,0289(4)
Na	0,25	0,25	0,2660(1)	0,125	0,0180(2)	F2	0,4795(1)	0,0205(1)	0,7719(1)	0,5	0,0303(2)

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния и валентные углы в структуре β - KNaNbOF_5

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
Nb—O	1,709(2)	Na—O	2,301(2)	F1—Nb—F2	80,72(3)	F1 ^{iv} —Na—F2 ^v	81,90(3)
Nb—F1	2,150(2)	Na—F1	2,389(2)	F2—Nb—O	99,28(3)	F2 ^v —Na—O	98,10(3)
Nb—F2	1,9515(9)	Na—F2	2,2937(9)	F2—Nb—F2 ⁱ	88,51(1)	F2 ^{vi} —Na—F2 ^v	88,86(1)
				F2—Nb—F2 ⁱⁱⁱ	161,44(5)	F2 ^{vi} —Na—F2 ^{vii}	163,79(7)

Симметрические преобразования: (i) $1/2-y, x, z$; (ii) $y, 1/2-x, z$; (iii) $1/2-x, 1/2-y, z$; (iv) $x, y, z-1$; (v) $-y, x-1/2, 1-z$; (vi) $1-x, -y, 1-z$; (vii) $y+1/2, 1-x, 1-z$.

Дополнительную информацию, касающуюся структурных данных исследуемого комплекса, можно получить в информационном центре г. Карлсруэ (Германия) по адресу: Karlsruhe, 763444 Eggenstein-Leopoldschaften, Germany (fax: (49) 7247-808-666; e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) или на сайте: <http://www.fiz-karlsruhe.de/home.html> по требованию депозитных номеров 423273 для α -фазы и 423274 для β -фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего следует остановиться на различиях в методиках синтеза исследуемого комплекса, предложенных авторами работ [4] и [5]. В первом случае [4] использовали весьма небольшие навески исходных реагентов: 0,0223 г KF и 0,1000 г Na_2NbOF_5 (полученного от взаимодействия Nb_2O_5 в 48 % HF и NaF) в 1 мл деионизированной воды. Опыт проводили под давлением в течение 24 ч при 150 °С (гидротермальный синтез), при этом выход прозрачных пластинчатых кристаллов был небольшим. Во втором случае [5] исходное соотношение F/Nb равнялось 5 (непонятно как авторы это контролировали, так как для полного растворения исходного оксида ниобия в 40%-й HF необходим ее избыток). Далее были использованы фториды щелочных металлов в отношении Na:K:Nb = 1:1:1 или водный раствор NaNbOF_4 и KF. Так или иначе, ни в одном из этих вариантов не наблюдалось образования другой полиморфной модификации, β - KNaNbOF_5 .

Предлагаемый нами способ представляется существенно более простым, приводящим к получению двух разновидностей монокристаллов — кубиков и пластин. Обычно полиморфные формы вещества получаются при использовании различных синтетических методик. Когда же это происходит при одной и той же химии и в идентичных реакционных условиях (что близко к нашему эксперименту), то авторы [3] называют такой процесс "конкомитантным" (*concomitant*) полиморфизмом. Итак, полученные нами α - и β -формы являются "конкомитантными" полиморфными формами.

Параметры уточненной структуры α -фазы (см. табл. 1) показывают, что полученные нами результаты имеют более высокое качество, чем в работе [4], где $R_{\text{int}} = 0,098$, $R_{\text{sigma}} = 0,054$, $R1 = 0,043$, $wR2 = 0,113$, хотя ее авторы работали с охлажденным до 153 К образцом. Кроме того, значение Flack-параметра $x = 0,27(10)$, приведенное в этой работе, имеет низкую степень чувст-

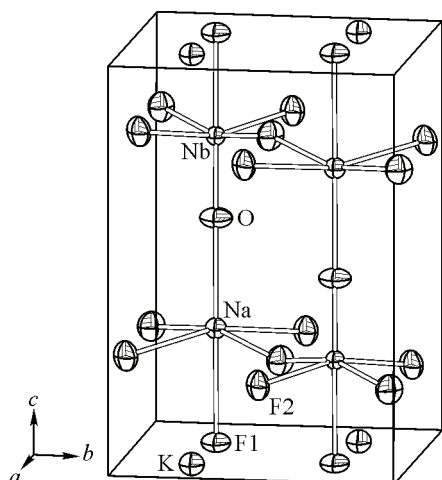


Рис. 1. Содержимое кристаллической ячейки в структуре β -KNaNbOF₅

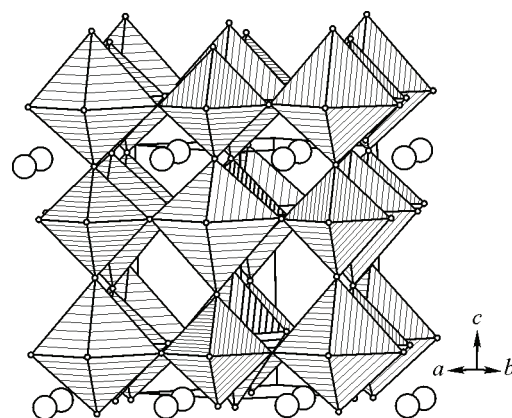


Рис. 2. Строение кристалла β -KNaNbOF₅ в "эльпасолитном представлении". Октаэдры NbOF₅ имеют меньший размер

вительности к инверсии, что не позволяет достоверно интерпретировать полученное значение параметра. В нашем случае стандартное отклонение меньше 0,04 и, следовательно, степень чувствительности к инверсии велика, как это описано в работе [9]. Хотя химические элементы, входящие в структуру α -фазы, не обладают сильным аномальным рассеянием, на основании наших структурных данных можно утверждать, что исследованный образец не является строго хиральным, а имеет малое содержание альтернативной инверсной составляющей.

Кристаллы β -фазы описываются центросимметричной тетрагональной группой симметрии $P4/nmm$. В табл. 2 приведены координаты атомов, которые отнесены к началу координат в центре симметрии (вторая установка в [10]). Структура, как и в случае α -фазы, строится из октаэдров NbOF₅ и NaOF₅ с полной упорядоченностью в расположении атомов кислорода и фтора, однако их соединение в β -KNaNbOF₅ совершенно иное. Так, хотя в обеих фазах октаэдры ниобия соединены только с октаэдрами натрия и наоборот, в α -фазе соединение осуществляется как через общие вершины, так и через общие ребра, тогда как в β -фазе только через вершины.

В результате, β -фаза имеет подобное эльпасолитам соединение и расположение октаэдров, но они не являются правильными (рис. 1). В обоих типах октаэдров атомы Na и Nb сдвинуты по направлению к кислороду вдоль оси 4-го порядка, при этом межатомные расстояния следующие: Na—O 2,301(2), Nb—O 1,709(2), Na—F1 2,389(2), Nb—F1 2,150(2), Na—F2 2,2937(9), Nb—F2 1,9515(9) Å (см. табл. 3).

Существенным отличием от эльпасолитов является 50%-е заполнение межоктаэдрических пустот ионами калия (рис. 2). Это заполнение строго упорядочено; катионы калия заполняют слои пустот послойно через один, причем слои расположены перпендикулярно оси c ячейки. В результате кубооктаэдр калия построен только из атомов фтора с расстояниями K—F1 $4 \times 2,9698(1)$, K—F2 $8 \times 2,8700(6)$ Å. Такие отличия в строении двух полиморфных модификаций кристаллов KNaNbOF₅ делают невозможным фазовый переход между ними; при нагревании вплоть до температур разложения фазы остаются неизменными.

Авторы работы [4] рассмотрели первичные электронные искажения полиэдров $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ и вторичные, связанные с решеточным взаимодействием, в нецентросимметричной структуре α -фазы

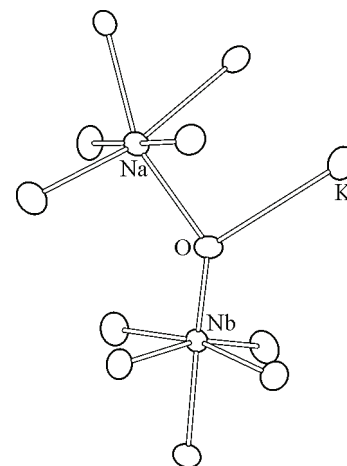


Рис. 3. Окружение атома кислорода катионами в структуре α -KNaNbOF₅

KNaNbOF_5 и в centrosymmetricной структуре CsNaNbOF_5 . В результате они пришли к выводу о том, что более короткое расстояние Nb—O и всего две связи кислорода с соседними катионами в первой структуре (в отличие от трех катионных контактов во второй) имеют следствием большее напряжение связи и усиление металл-кислородного связывания, что, по их мнению, приводит к предпочтительности нецентросимметричной структуры. Из рис. 3 видно, что атом кислорода в $\alpha\text{-KNaNbOF}_5$ лежит практически в одной плоскости с ионами K, Na и Nb (углы Na—O—K $90,21(5)^\circ$, Na—O—Nb $139,41(8)^\circ$, Nb—O—K $128,83(7)^\circ$), при этом расстояния K—O, Na—O и Nb—O составляют $2,869(1)$, $2,359(2)$ и $1,738(1)$ Å соответственно, т.е. атом кислорода трехкоординирован при двух контактах с внешнесферными катионами, как описано в [4] (все численные значения для α -фазы взяты из нашего определения).

В рассмотренной нами структуре β -фазы KNaNbOF_5 атом кислорода двухкоординирован при одном контакте с внешнесферным катионом, а именно катионом натрия. Связь Nb—O заметно короче, чем в α -фазе, с соответствующим удлинением расстояния Nb—F1. Следует отметить, что указанные расстояния Nb—O хорошо коррелируют с частотой валентных колебаний этой связи: для $\alpha\text{-KNaNbOF}_5$ она составляет 933 см^{-1} , для $\beta\text{-KNaNbOF}_5$ — 978 см^{-1} . Таким образом, еще меньшее число катионных контактов атома кислорода и большее напряжение связи Nb—O (и, соответственно, большее искажение NbOF_5 октаэдра) не приводят к формированию нецентросимметричной структуры KNaNbOF_5 , как можно было бы ожидать в соответствии с выводами работы [4]. Скорее всего, как и в случае "конкомитантных" полиморфных модификаций $\text{Cd}(\text{py})_4\text{NbOF}_5$ (py = пиридин) с упорядоченной (A) и разупорядоченной (B) линейно-цепочечными структурами, на формирование той или иной структуры влияют термодинамические и кинетические факторы [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, сосуществование двух полиморфных ("конкомитантных") модификаций α - и $\beta\text{-KNaNbOF}_5$ указывает на кинетическую предпочтительность centrosymmetricной β -фазы KNaNbOF_5 , поскольку скорость ее кристаллизации существенно выше, чем α -формы. Обе структуры являются упорядоченными. Примечательно, что все известные на сегодня неорганические соединения с упорядоченными оксофторидными анионами переходных металлов содержат катионы натрия, предпочтительно взаимодействующие с фторид-ионами [11]. Случай же упорядоченной нецентросимметричной структуры, обуславливающей нелинейные оптические (ГВГ) свойства $\alpha\text{-KNaNbOF}_5$, — пока единственный.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-00062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye N., Chen Q., Wu B., Chen C. // J. Appl. Phys. — 1998. — **84**. — P. 555.
2. Welk M.E., Norquist A.J., Arnold F.P., Stern C.L., Poeppelemer K.R. // Inorg. Chem. — 2002. — **41**. — P. 5119.
3. Guillory P.C.R., Kirsh J.E., Izumi H.K., Stern C.L., Poeppelemer K.R. // Cryst. Growth & Design. — 2006. — **6**. — P. 382.
4. Marvel M.R., Lesage J., Baek J., Halasyamani P.S., Stern C.L., Poeppelemer K.R. // J. Amer. Chem. Soc. — 2007. — **129**. — P. 13963.
5. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Ткаченко И.А., Кайдалова Т.А. // Журн. неорганической химии. — 2003. — **48**, № 4. — С. 551.
6. Васильев А.Д. и др. // Тез. докл. XIII Междунар. симп. "Упорядочение в минералах и сплавах", Ростов-на-Дону — пос. Лоо, 2010. — I. — С. 79 — 81.
7. Sheldrick G.M. SADABS, Version 2.01. Bruker AXS Inc. — Madison, Wisconsin, USA, 2004.
8. Sheldrick G.M. SHELXTL, Version 6.10. Bruker AXS Inc. — Madison, Wisconsin, USA, 2004.
9. Flack H.D., Bernardinelli G.J. // J. Appl. Crystallogr. — 2000. — **33**. — P. 1143.
10. International Tables for Crystallography, V.A, Space-Group Symmetry / Ed. Th. Hahn. — Dordrecht: Springer, 2005.
11. Marvel M.R., Pinlac R.A.F., Lesage J., Stern C.L., Poeppelemer K.R. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2009. — **635**. — S. 869.