

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Геологический факультет



НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***ЛОМОНОСОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ***

СЕКЦИЯ ГЕОЛОГИИ

Подсекция кристаллографии и кристаллохимии

Руководитель – зав. кафедрой, чл.-корр. РАН Еремин Н.Н.

СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва
2025

Содержание:

1.	Новые данные по заселенностям минералами кристаллографических классов и пространственных групп симметрии Н.Н. Еремин, Т.А. Еремина, О.А. Гурбанова	2
2.	Кристаллические структуры $\text{KNa}_3\text{Cu}_7(\text{PO}_4)_6$ и твердого раствора $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$ – новых членов морфотропного ряда $\text{ANa}_3\text{M}_7(\text{PO}_4)_6$ Г.В. Кирюхина, О.В. Якубович, Л.В. Шванская	5
3.	Изучение фазообразования и выращивание кристаллов в системе -K-REE-Mo-O В.В. Мальцев, Е.А. Волкова, Е.В. Копорулина, Н.Н. Кузьмин, А.И. Жилиева, Г.В. Кирюхина, Д.А. Напрасников	9
4.	Упорядочение вакансий как ключевой фактор кристаллохимической классификации фаз гибридных галогеноплумбатов с производными от перовскита структурами Е.И. Марченко, Н.Н. Еремин, А.Б. Тарасов	14
5.	О фактической точности геометрических параметров РСА и возможных источников их систематических ошибок Ю.Л. Словохотов, И.Ф. Шишков, Е.П. Альтова, Ю.В. Новаковская	18
6.	Кристаллохимические особенности и квантовое основное состояние низкоразмерного магнетика $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$ Л.В. Шванская, А.Н. Васильев	24

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ЗАСЕЛЕННОСТЯМ МИНЕРАЛАМИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ КЛАССОВ И ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

Н.Н. Еремин^{1,2}, Т.А. Еремина¹, О.А. Гурбанова¹

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва

Проведен подробный статистический анализ распределения кристаллических структур минералов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам. Для проведения анализа была использована выборка 21.02.2025 года, содержащая 6006 минералов, одобренных и утвержденных номенклатурной комиссией международной минералогической ассоциации.

Отмечено, что существенно выросший за два десятилетия банк данных структурных регистраций не оказал принципиального влияния на вклады каждой из шести сингоний в общее число минеральных видов. Тем не менее, по сравнению с выборками начала XXI века [1-2] произошли определенные изменения рангов: в частности, триклинная сингония сменила низший 6-ой ранг на 4-ый, обогнав и кубическую и тетрагональную сингонию. Также отметим увеличившийся разрыв между моноклинной (ранг 1) и ромбической (ранг 2) сингонией.

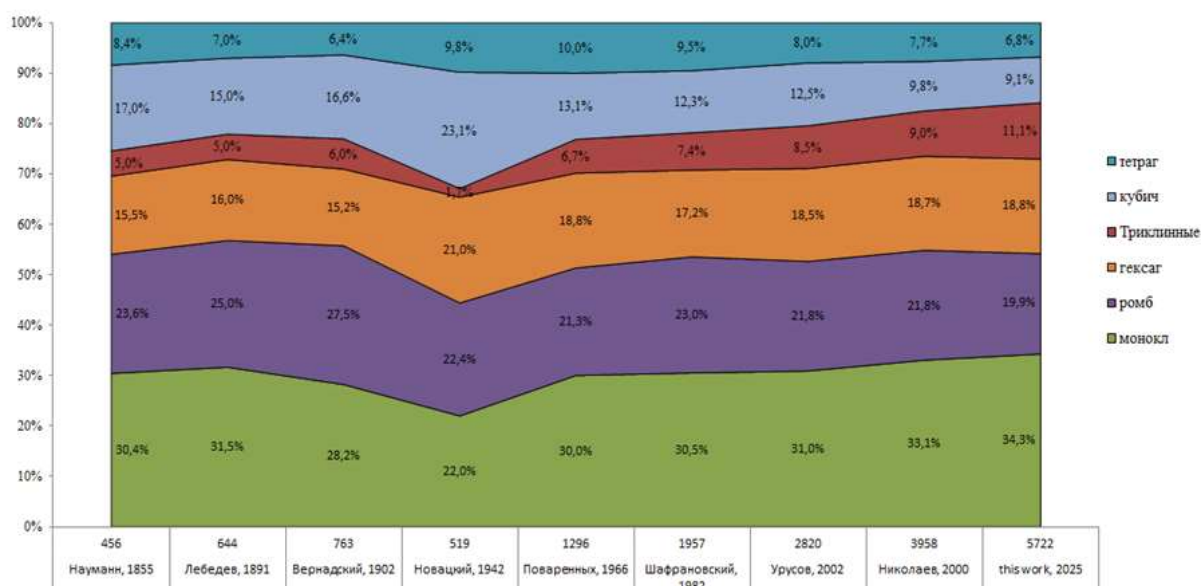


Рис.1. Изменение вклада каждой сингонии в общее число минералов с 1855 по 2025 г.

В целом, три сингонии улучшили свою долю в общей выборке относительно более ранних данных [2] (триклинная +2,7%, моноклинная +3,1%, гексагональная + 3,5%), тогда как три оставшиеся заметно потеряли в относительной распространенности (ромбическая - 1,8%, тетрагональная -4,1%, кубическая -3,4%) (рис. 1). Анализируя этот рисунок можно сделать вывод, что, несмотря на более чем десятикратный рост за полтора столетия числа минералов, их относительное распределение по сингониям изменилось не принципиально.

Несколько выпадающие данные Новацкого связаны с тем, что он включил в свою выборку лишь около половины известных к 1942 году минералов, причем преимущественно высокосимметричных.

Анализ показал, что из 32 классов симметрии к распространенным классам можно отнести лишь семь, среди которых пять голоэдрических (плюс голоэдрический класс тригональной подсингонии). Голоэдрический класс $6/mmm$ гексагональной подсингонии не попал в число распространенных, что демонстрирует близкую родственность групп с осями третьего и шестого порядков и обоснованность выделения шести, а не семи сингоний при анализе кристаллических структур. Стоит также отметить огромную распространенность моноклинного класса $2/m$ (30,7% всех минеральных видов).

Из 219 пространственных групп симметрии (при анализе энантиоморфные группы объединялись) абсолютно пустыми оказались 34, что заметно меньше, чем в 1966 г. (112) [4] и 2006 году – 54 [3]. Во всех энантиоморфных парах распространенность групп с меньшим порядковым номером намного выше, что подтверждает тезис о существенной роли человеческого фактора в структурных определениях в случае энантиоморфных групп. Заметим, что все «пустые» для структурной минералогии группы в настоящее время заселены неорганическими соединениями (в 2006 году отмечалось четыре пустые в неорганической кристаллохимии группы: $P4_22$, $P4_222$, $P4_2cn$, $P6$) [3]. Единственная структурная расшифровка отмечена в группе $I432$ (№211) [5]. В цитируемой работе изучались продукты прокаливании ромбического минерала царегородцевита $N[CH_3]_4AlSi_5O_{12}$. При $T = 970^\circ C$ было зафиксировано образование кубической фазы, которая была интерпретирована как структура с цеолитоподобным каркасом, в котором произошло разрушение сложных катионов тетраметиламмония и последующая статистическая локализация атомов углерода в каналах структуры. Поскольку структура была решена в рамках группы $I432$ до $R_w=4,1\%$, то достоверность полученных результатов сомнению не подвергается. Это позволяет сделать вывод о полной заселенности неорганическими кристаллами пространственных групп симметрии по состоянию на 2025 год.

Тем не менее, несмотря на отмеченное заметное сокращение числа пустых групп, уменьшение произошло, в основном, за счет групп и классов низкой симметрии. Этот факт подчеркивает заметно увеличившуюся в последние десятилетия долю структурных расшифровок редких, метастабильных и «хроноксенных» фумарольных минералов, обычно обладающих низкой симметрией. Отсутствие или редкость многих гексагональных и особенно тетрагональных пространственных групп объясняется наличием намного более распространенных их псевдосимметричных подгрупп ромбической, моноклинной и тригональной симметрии. Таким образом, если принять во внимание, что число ежегодных

регистраций новых минеральных видов имеет тенденцию на стабилизацию (если не на уменьшение), то вероятность появления нового минерала из «топологически неудобной» пространственной группы оказывается крайне малой величиной.

Также необходимо отметить, что представленная статистика никоим образом не противоречит неоднократно высказываемому тезису о более высокой устойчивости высокосимметричных минералов. Действительно, симметричная статистика учитывает лишь формальное количество отдельных минеральных видов, что приводит к уравниванию редчайших представителей с широко распространенными в природе породообразующими минералами. Корректное введение некоторой весовой функции, учитывающей объемные пропорции минералов в Земной коре (а тем более в мантии Земли), как было справедливо указано в [2], наглядно демонстрирует справедливость тезиса о стремлении кристаллического вещества к максимально высокой симметрии в процессах равновесного минералообразования.

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы МГУ №АААА-А16-116033010121-7. Часть работы выполнено в рамках госбюджетной темы № 124022400142–2 государственного задания ИГЕМ РАН.

Литература

1. *Николаев С.М.* 2000. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 95 стр.
2. *Урусов В.С.* // Доклады РАН. 2002. Т.386. №3. стр. 379-383.
3. *Урусов В.С., Надежина Т.Н.* // Вестник МГУ, Сер. 4. Геология. 2006. №5. стр. 52-59.
4. *Поваренных А.С.* // Минерал. Сб. Львовского гос. Ун-та. 1966. №20(3). стр. 341-351.
5. *Соколова Е.В., Рыбаков В.Б., Паутов Л.А., Пушаровский Д.Ю.* // Доклады РАН. 1993. Т.332. №36 стр. 309-311.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ $\text{KNa}_3\text{Cu}_7(\text{PO}_4)_6$ И ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$ – НОВЫХ ЧЛЕНОВ МОРФОТРОПНОГО РЯДА $\text{ANa}_3\text{M}_7(\text{PO}_4)_6$

Г.В. Кирюхина, О.В. Якубович, Л.В. Шванская
¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Морфотропный ряд $\text{ANa}_3\text{M}_7(\text{PO}_4)_6$ объединяет серию изоструктурных моноклинных фосфатов с катионами щелочных и переходных металлов ($A = \text{Cs, Rb, K}$; $M = \text{Zn, Fe, Mn, Co}$ и Mg). Первое соединение ряда, $\text{CsNa}_3\text{Zn}_7(\text{PO}_4)_6$, было получено в 1996 году методом гидротермального синтеза при 350°C [1]. Остальные фазы синтезированы в высокотемпературных условиях в диапазоне от 630 до 1200°C . Для фаз с катионами переходных металлов – $\text{KNa}_3\text{Mn}_7(\text{PO}_4)_6$ и $\text{RbNa}_3\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ экспериментально установлены высокие значения параметра магнитной фрустрации и нетривиальное магнитное поведение [2,3], обусловленные характером топологии подрешетки катионов переходных металлов, собранной из треугольных мотивов, которые объединены в “алмазоподобные цепочки”.

Два новых члена морфотропного ряда $\text{ANa}_3\text{M}_7(\text{PO}_4)_6$ получены нами методом спонтанной кристаллизации при 820°C . Их состав и структура изучены методами рентгеноспектрального микрозондового анализа и монокристаллической рентгеновской дифракции. Исследования показали, что полученные фазы представляют собой частично упорядоченный (1) моноклинный твердый раствор $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$: пр. гр. $C2/c$, $a = 12.6022(4) \text{ \AA}$, $b = 10.7464(2) \text{ \AA}$, $c = 15.5835(5) \text{ \AA}$, $\beta = 113.360(4)^\circ$, $Z = 4$, $R = 2.9$; и (2) первую триклинную модификацию ряда – $\text{KNa}_3\text{Cu}_7(\text{PO}_4)_6$: пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 7.8237(8) \text{ \AA}$, $b = 8.1564(6) \text{ \AA}$, $c = 8.2652(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.273(7)^\circ$, $\beta = 71.827(10)^\circ$, $\gamma = 73.617(8)^\circ$, $Z = 1$, $R = 3.3$. Кристаллическая структура $\text{KNa}_3\text{Cu}_7(\text{PO}_4)_6$ решена по двойнику, две части которого связаны между собой псевдо-осью второго порядка, вытянутой вдоль направления $[01\bar{1}]$.

В кристаллической структуре твердого раствора $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$ имеются пять симметрично независимых позиций для катионов переходных металлов, которые, согласно результатам нашего исследования, заняты катионами Co^{2+} и Cu^{2+} . Две частные позиции $4e$ на осях 2-го порядка заселены исключительно кобальтом и координированы атомами кислорода по октаэдру. Уточнение трех других позиций показало их совместную заселенность катионами Co^{2+} и Cu^{2+} в различной пропорции. Таким образом, изученный нами частично упорядоченный твердый раствор является преимущественно Со-содержащим и описывается кристаллохимической формулой $\text{KNa}_3\text{Co}_2(\text{Co}_{0.89}\text{Cu}_{0.11})^{M3}_2(\text{Co}_{0.66}\text{Cu}_{0.34})^{M4}_2(\text{Co}_{0.64}\text{Cu}_{0.36})^{M5}(\text{PO}_4)_6$.

Два независимых октаэдра кобальта делят между собой общее ребро с образованием димеров, вытянутых вдоль оси b элементарной ячейки. Оставшиеся четыре вершины CoO_6

октаэдров поделены с соседними вдоль оси a пятивершинниками $M3O_5$ и $M4O_5$, связанными в пары вдоль оси c общей кислородной вершиной O1 (рис. 1а). Образованные двойные слои, параллельные плоскости ab структуры, расположены со смещением на полтрансляции вдоль оси a элементарной ячейки (рис. 1б). Дополнительные $M5$ октаэдры связывают блоки в катионный каркас. Такая трехмерная катионная постройка укреплена ортофосфатными тетраэдрами, делящими все свои вершины и ребро с полиэдрами кобальта и меди. Одновалентные катионы Na^+ и K^+ расположены в пустотах структуры.

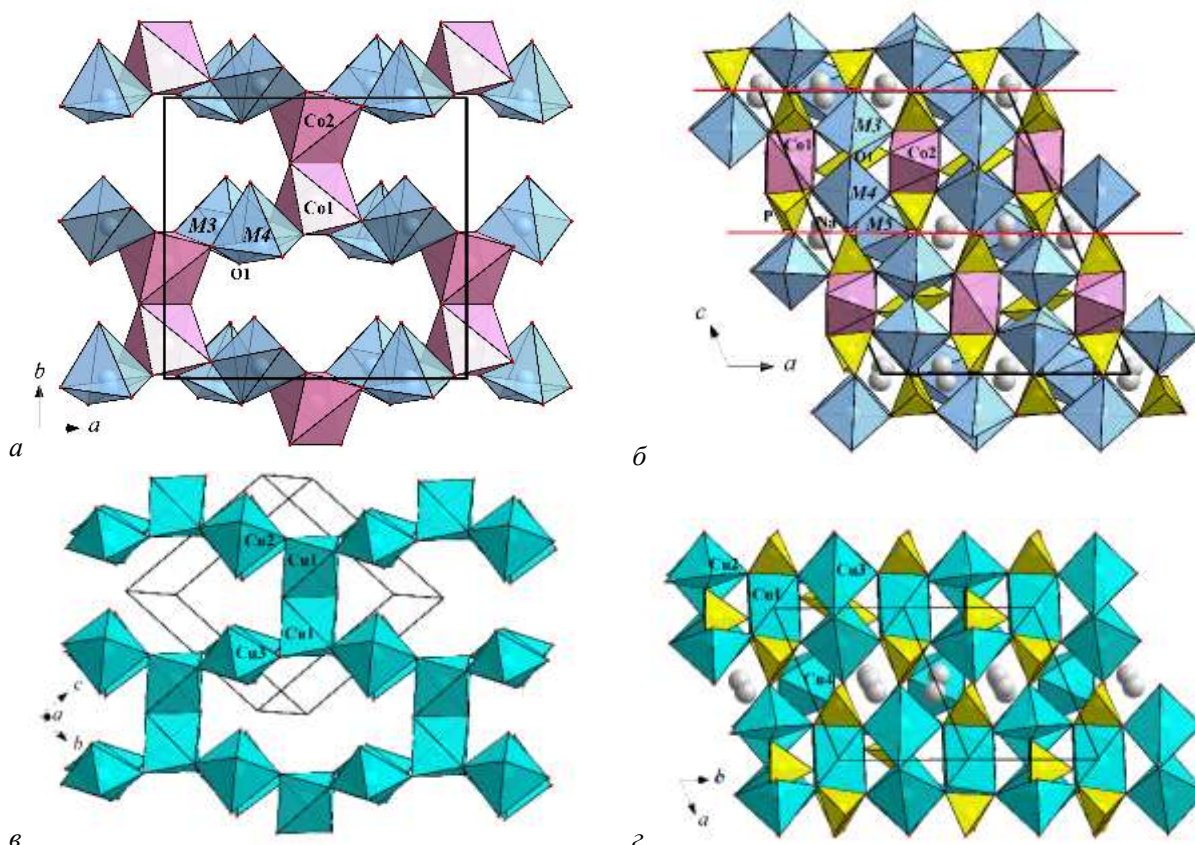
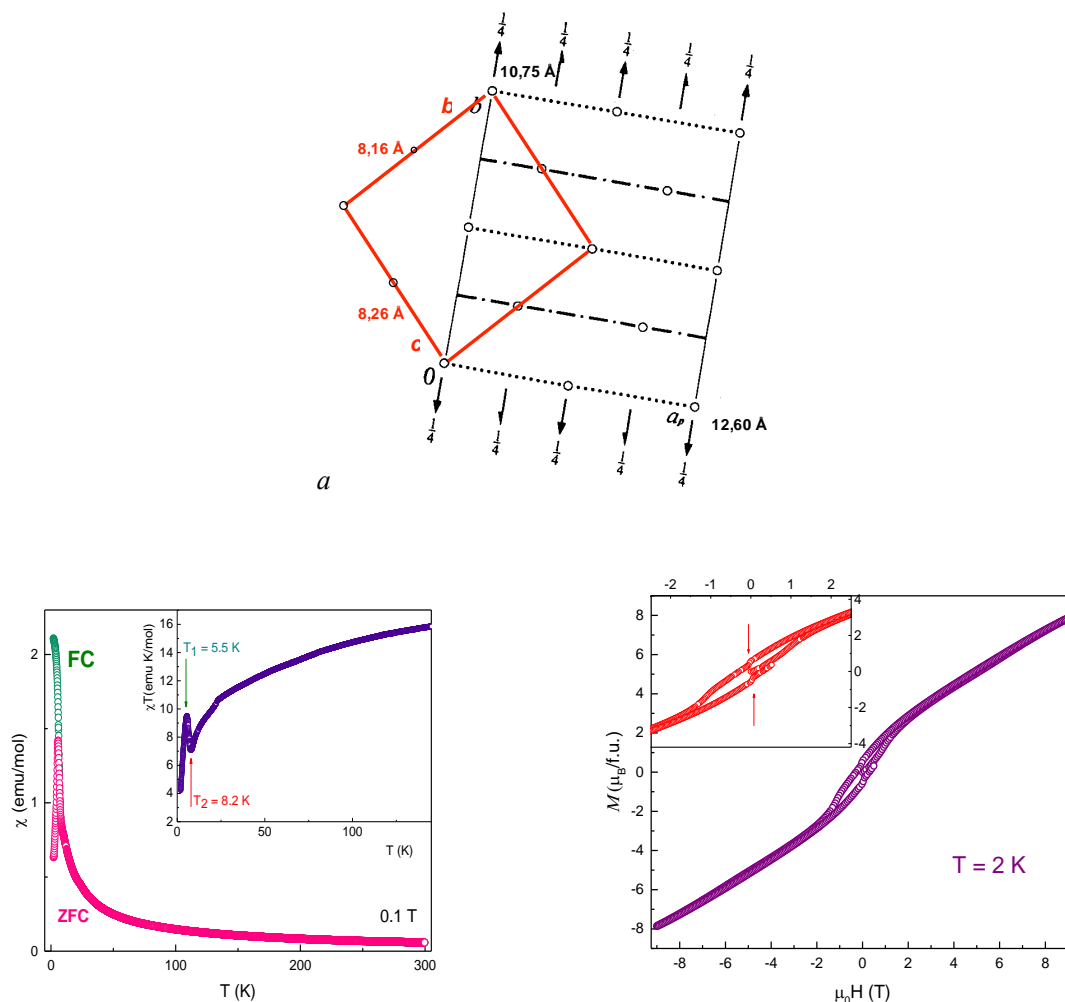


Рис. 1. Двойные слои из полиэдров переходных металлов в кристаллических структурах $KNa_3(Co,Cu)_7(PO_4)_6$ (а) и $KNa_3Cu_7(PO_4)_6$ (в), а также проекции этих структур вдоль $[010]$ (б) и $[011]$ (г), соответственно.

Аналогичные структурные мотивы реализованы и в кристаллической постройке первой триклинной разновидности в рассматриваемом морфотропном ряду фосфатов, а именно $KNa_3Cu_7(PO_4)_6$. Двумерные блоки из медных полиэдров трех сортов связаны в трехмерный каркас дополнительным Cu_4O_6 октаэдром и скреплены между собой PO_4 тетраэдрами (рис. 1в,г).

Установлены закономерности перехода от моноклинной C -ячейки к centrosymmetric триклинной: параметры b и c триклинной ячейки соответствуют половине диагоналей грани ab моноклинной структуры, а параметр a – половине параметра c (рис. 1,2). Поворотная ось второго порядка, вытянутая параллельно оси b моноклинной ячейки, является осью двойникования триклинного медного фосфата. Таким образом, существенное искажение

координационных полиэдров двухвалентной меди, обусловленное эффектом Яна-Теллера, приводит к понижению симметрии структуры от моноклинной твердого раствора $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$ до триклинной фазы $\text{KNa}_3\text{Cu}_7(\text{PO}_4)_6$.



б

в

Рис. 2. Структурная трансформация при морфотропном переходе от $C2/c$ ячейки $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$ к $P\bar{1}$ ячейке $\text{KNa}_3\text{Cu}_7(\text{PO}_4)_6$ (а). Графики температурной зависимости магнитной восприимчивости (б) и полевой зависимости намагниченности для $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$ (в).

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости фазы $\text{KNa}_3(\text{Co,Cu})_7(\text{PO}_4)_6$, проведенные в двух разных режимах, показывают, что в области высоких температур кривые совпадают и подчиняются закону Кюри-Вейсса (рис. 2б). Рассчитанное значение температуры Вейсса, равное -24 К, свидетельствует о преобладании антиферромагнитных взаимодействий. При температуре около 6 К наблюдается расхождение кривых $\chi(T)$, которое может быть обусловлено как антиферромагнитным поведением, так и состоянием спинового стекла. Аномалия при температуре 8.2 К может отвечать ферро- или ферримагнитному переходу. Наличие ферромагнетизма подтверждается присутствием петли гистерезиса на полевой зависимости магнитной восприимчивости, измеренной при 2 К (рис.

2в). Кроме того, наблюдаются ступеньки на кривой намагниченности, что указывает на наличие метамагнетизма. Подобное поведение было описано для $\text{RbNa}_3\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ аналога, однако с большим количеством ступеней [3].

Для $\text{KNa}_3\text{Co}_7(\text{PO}_4)_6$ сообщалось о ферромагнитном упорядочении при температуре 13.2 К [4]. Наши данные свидетельствуют о том, что присутствие примесных ионов меди, вероятно, приводит к смещению магнитного перехода в область более низких температур. В случае марганцевой фазы $\text{KNa}_3\text{Mn}_7(\text{PO}_4)_6$ не было отмечено ферромагнитное поведение; переход в антиферромагнитное состояние был зафиксирован при температуре 4 К [2]. Природа наблюдаемых переходов твердого раствора $\text{KNa}_3(\text{Cu},\text{Co})_7(\text{PO}_4)_6$ будет изучена в измерениях магнитной восприимчивости в переменном поле и теплоемкости.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. *Yakubovich O.V., Melnikov O.K., Urusov V.S., Massa W., Vochadlo S.* // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1996. V. 348. № 6. PP. 755-758.
2. *Guo W., He Z., Zhang S., Yang M., Tang Y., Cheng W.* // RSC Adv. 2014. V. 4. PP. 21559-21562.
3. *Queen W. L., Hwu S-J., Wang L.* // Ang. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46(28). PP. 5344-5347.
4. *Queen W. L., Huang Q., Maloney J., Wang L., Hwu, S-J.* 2007. Abstracts, 59th Southeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Greenville, SC, United States, October. PP. 24-27.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ K-REE-Mo-O

В.В. Мальцев¹, Е.А. Волкова¹, Е.В. Копорулина¹, Н.Н. Кузьмин²,
А.И. Жилыева¹, Г.В. Кирюхина¹, Д.А. Напрасников¹

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк

В последнее время все большее внимание привлекают мощные источники белого света на основе высокоэффективных люминофоров различного состава, в частности, ап-конверсионные люминофоры на основе Yb, Ho и Tm с возбуждением инфракрасным излучением [1-3]. Калий-редкоземельные молибдаты с общей формулой $KREE(MoO_4)_2$ (где REE = Y и лантаноиды) являются востребованными материалами для оптических и лазерных приложений. Разнообразие соединений обусловлено возможностью изо- и гетеровалентных замещений в кристаллографических позициях каркаса структуры и ее полостей [4].

Первоначально исследовались твердые растворы $KREE(MoO_4)_2$ (REE = Yb, Tm, Ho) для определения оптимального соотношения Yb, Tm, Ho. Составы приведены в таблице 1. В зависимости от соотношения РЗЭ, образцы демонстрировали визуальную люминесценцию различного оттенка и интенсивности (рис.1).

1	$KYb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$
2	$KYb_{0.985}Tm_{0.005}Ho_{0.01}(MoO_4)_2$
3	$KYb_{0.985}Tm_{0.01}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$
4	$KYb_{0.98}Tm_{0.01}Ho_{0.01}(MoO_4)_2$
5	$KYb_{0.98}Tm_{0.015}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$

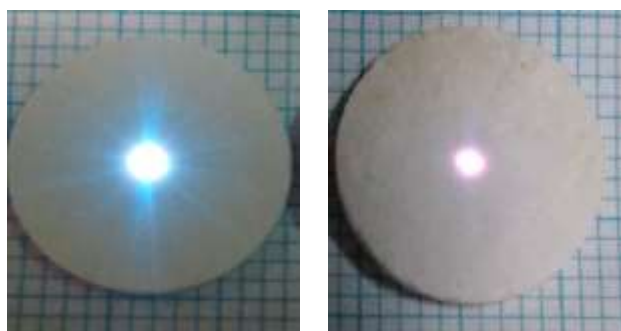


Таблица 1. Исходные составы люминофоров, синтезированных твердофазным методом.

Рис.1. Видимая люминесценция $KYb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$ и $KYb_{0.98}Tm_{0.015}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$ при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм.

Результаты термических исследований $KYb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$, проведенные на термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter, показывают его конгруэнтное плавление и кристаллизацию из расплава при температурах 1016 и 959°C соответственно.

Для выращивания кристаллов системе K-REE-Mo-O использовалась вертикальная печь, оснащенная прецизионным регулятором температуры. Исходную шихту гомогенизировали при температуре 1100°C в течение 30 ч. Кристаллы выращивали на массивном охлаждаемом

платиновом стержне по методу Накена. Скорость охлаждения в процессе роста увеличивалась от 0.1 до 0.5°C/ч. Примерные температурные диапазоны в процессе роста кристаллов $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ и $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ составляли 1020–850°C и 1070–1020°C соответственно. Вращение платинового стержня в процессе роста имело минимальную скорость (4 об/мин). После процесса выращивания кристаллов стержень поднимали над поверхностью расплава, а печь охлаждали до комнатной температуры. Выращенные монокристаллы $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ при температурах 1020–850°C показаны на рис. 2 и 3.



Рис.2. Pt теплопровод со слюдоподобными кристаллами $KYb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$.



Рис.3 Люминесценция отдельного слюдоподобного кристалла при возбуждении источником с длиной волны 980 нм.

Монокристаллы $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ были идентифицированы ромбические (пр. гр. $Pb\bar{c}n$), также как и поликристаллические образцы. Рассчитанные параметры ячейки для $KYb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$: $a = 5.028(5) \text{ \AA}$, $b = 18.338(2) \text{ \AA}$, $c = 7.787(8) \text{ \AA}$.

Результаты выращивания монокристаллов $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ в системе K-REE-Mo-O в температурном интервале 1070–1020°C показаны на рис. 4 и 5.



Рис. 4. Выращенные на теплоотводе кристаллы $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$.

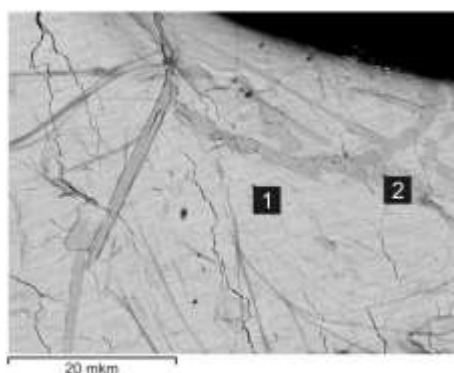


Рис. 5. Кристалл $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ и $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ на его поверхности.

По данным ASEM состав выращенного кристалла стабилен и близок к формуле $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ (точка 1, рис. 5). На поверхности крупного кристалла $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ образуются мелкие пластинчатые кристаллы с другим составом $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ (точка 2,

рис. 5). Очевидно, их образование происходит на завершающих стадиях роста основной фазы $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ при относительно низких температурах (ниже $860^\circ C$). Кристалл $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ демонстрирует интенсивную люминесценцию при возбуждении источником с длиной волны 980 нм, а также сильную гигроскопичность (рис. 6).

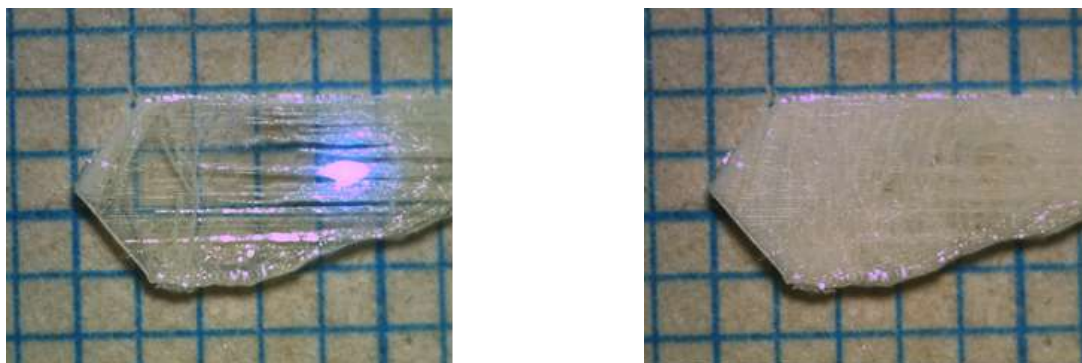


Рис. 6. Люминесценция кристалла $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ при возбуждении длиной волны 980 нм и помутнение кристалла (10 минут в открытой системе, взаимодействие с влагой воздуха).

Подобное соединение было исследовано в работе [5]. Авторами показано, что этот материал обладает отрицательным термическим расширением (NTE) и высокой гигроскопичностью. Анализ PXRD частично разложившегося кристалла $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ показал наличие в продуктах разложения фаз сходных с $KYb(MoO_4)_2$ (ICSD # 97571), $Eu_2(MoO_4)_3$ (ICSD # 153371) и Yb_2MoO_6 (ICSD # 99574).

Таким образом, в системе K-(Yb,Tm,Ho)-Mo-O возможно выращивание монокристаллов $(Yb,Tm,Ho)_2Mo_3O_{12}$ при $1070 - 1030^\circ C$ и $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ при $1020 - 900^\circ C$. Последовательность образования фаз в зависимости от температуры приведена на рис. 7.

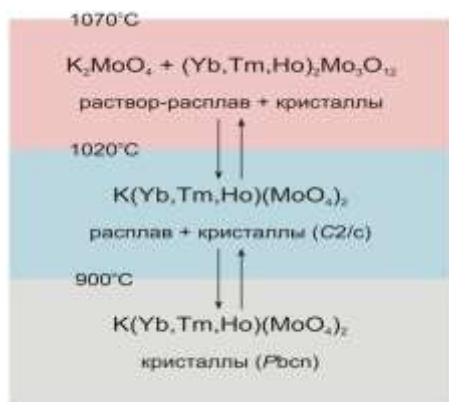


Рис.7. Фазообразование в зависимости от температуры в системе K-(Yb,Tm,Ho)-Mo-O.

Спектроскопические исследования поликристаллов $K(Yb,Tm,Ho)(MoO_4)_2$ и монокристаллов $KYb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005}(MoO_4)_2$ и $(Yb_{0.99}Tm_{0.005}Ho_{0.005})_2Mo_3O_{12}$ показали, что сенситизатором в этой системе является ион Yb^{3+} . Поглощение энергии перехода $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$

в ионе Yb^{3+} позволяет возбуждать уровни $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ иона Ho^{3+} и $^1\text{G}_4$ иона Tm^{3+} , с которых наблюдается ап-конверсионная люминесценция. Предложенный ап-конверсионный механизм взаимодействия ионов $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ при возбуждении длинной волны 980 нм близок к наблюдаемому в $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ [6]. Хроматическая диаграмма (рис.8) показывает, что наиболее близкий к белому свету состав соответствует формулам $\text{KYb}_{0.99}\text{Tm}_{0.005}\text{Ho}_{0.005}(\text{MoO}_4)_2$ и $(\text{Yb}_{0.99}\text{Tm}_{0.005}\text{Ho}_{0.005})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

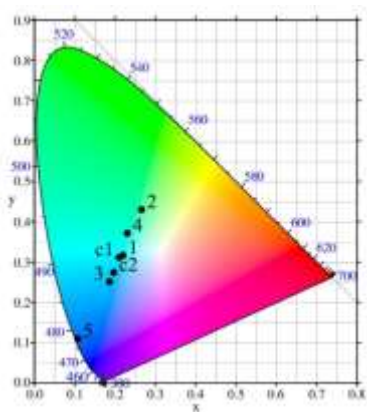


Рис.8. CIE диаграмма для образцов:

1 – $\text{KYb}_{0.99}\text{Tm}_{0.005}\text{Ho}_{0.005}(\text{MoO}_4)_2$,

2 – $\text{KYb}_{0.985}\text{Tm}_{0.005}\text{Ho}_{0.01}(\text{MoO}_4)_2$,

3 – $\text{KYb}_{0.985}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.005}(\text{MoO}_4)_2$,

4 – $\text{KYb}_{0.98}\text{Tm}_{0.01}\text{Ho}_{0.01}(\text{MoO}_4)_2$,

5 – $\text{KYb}_{0.98}\text{Tm}_{0.015}\text{Ho}_{0.005}(\text{MoO}_4)_2$,

c1 – кристалл $\text{KYb}_{0.99}\text{Tm}_{0.005}\text{Ho}_{0.005}(\text{MoO}_4)_2$,

c2 – кристалл $(\text{Yb}_{0.99}\text{Tm}_{0.005}\text{Ho}_{0.005})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Результаты исследований показывают, что интенсивность излучения ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в поликристаллическом $\text{K}(\text{Yb}_{1-x-y}\text{Tm}_x\text{Ho}_y)(\text{MoO}_4)_2$ наиболее высока в диапазоне $x+y = 0.01 - 0.02$ ат.%. Результаты люминесцентной спектроскопии позволяют сделать вывод о том, что как поликристаллические, так и монокристаллические материалы $\text{KYb}(\text{MoO}_4)_2$, легированные Ho^{3+} и Tm^{3+} , потенциально привлекательны как эффективные люминофоры. При высоких температурах в системе $\text{K}-(\text{Yb},\text{Tm},\text{Ho})-\text{Mo}-\text{O}$ возможно выращивать монокристаллы $(\text{Yb},\text{Tm},\text{Ho})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, которые также проявляют люминесценцию высокой интенсивности при возбуждении источником с длиной волны 980 нм и являются материалом с NTE.

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7. Изучение люминесцентных свойств проводилось в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FFUU-2025-0004.

Литература

1. Niu N., Yang P., He F., Zhang X., Gai S., Li C., Lin J. // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. PP. 10889-10899.
2. Lipina O., Baklanova Y., Spiridonova T., Khaikina E. // CrystEngComm. 2024. V. 26. PP 277-285.
3. Ju D., Song F., Han Y., Zhang J., Song F., Zhou A., Huang W., Zadkov V. // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 787. PP. 1120-1127.

4. *Klevtsov P. V. and Klevtsova R. F.* // Translated from Zhurnal Strukturnoi Khimii. 1977. V. 18. № 3. PP. 419-439.
5. *Marinkovic B., Jardim P., Avillez R., Rizzo F.* // Solid State Sciences. 2005. V. 7, № 11. PP. 1377-1383.
6. *Qu Y., Wang R., Qiu Z., Tao Y., Zhou J.* // Optical Materials Express. 2015. V. 5. № 8. PP. 1881-1889.

УПОРЯДОЧЕНИЕ ВАКАНСИЙ КАК КЛЮЧЕВОЙ ФАКТОР КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ФАЗ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНОПЛОМБАТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ ОТ ПЕРОВСКИТА СТРУКТУРАМИ

Е.И. Марченко ^{1,2}, Н.Н. Еремин ¹, А.Б. Тарасов ²

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Факультет Наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Гибридные (органо-неорганические) соединения общей формулой ABX_3 [$A = CH_3NH_3^+$ (МА), $CH(NH_2)^{2+}$ (ФА); $B = Pb^{2+}, Sn^{2+}$; $X = I^-, Br^-$], кристаллизующиеся в структурном типе перовскита и низкоразмерные от этого структурного типа производные фазы по неорганической подструктуре (с вершинным сочленением октаэдров BX_6) в последнее десятилетие рассматриваются как перспективные полупроводниковые материалы, демонстрирующие большие коэффициенты поглощения, высокие подвижности носителей заряда и перспективные люминесцентные свойства [1–4]. В группе гибридных перовскитоподобных фаз на сегодняшний день насчитывается несколько тысяч соединений. Некоторые подходы к рациональной классификации соединений данного класса были предложены ранее в научной литературе [5–8]. Отличительная особенность гибридных перовскитов от, например, неорганических перовскитов заключается в том, что наличие в структуре органического катиона приводит к огромному конфигурационному пространству по потенциальным составам таких фаз. В свою очередь, органические катионы искажают октаэдры неорганической подструктуры, тем самым влияя на оптоэлектронные свойства соединений данного класса. Такая вариативность состава и искажений неорганической подструктуры являются важным преимуществом данного класса соединений по сравнению с другими, поскольку позволяют осуществлять направленный дизайн соединений с целевыми оптоэлектронными характеристиками. Было доказано, что количество и топология вакансий в неорганической подструктуре (размерность) по отношению к перовскиту и другие кристаллохимические характеристики, такие, как длины связей и углы в октаэдрах и между октаэдрами BX_6 , повороты октаэдров друг относительно друга, положения центров масс заряженных частей органических катионов и т.д. [9, 10], влияют на ширину запрещенной зоны в этих материалах. Однако, несмотря на активные исследования корреляций состав-структура-свойство, на сегодняшний день классификация кристаллических структур соединений данного класса носит лишь общий характер и не является количественной.

Как правило, все структуры гибридных галогенидов, содержащие вершинно-связанные октаэдры, подразделяют в зависимости от размерности неорганической подструктуры на 3D (трехмерные или перовскиты), 2D (двумерные, «2D гибридные перовскиты»), 1D (одномерные) [5]. В 2D и 1D структурах содержатся слои и цепочки из вершинно-связанных октаэдров,

соответственно. Например, 2D гибридные галогенидные перовскитоподобные фазы классифицируют как производные от перовскита соединения, полученные путем упорядоченного встраивания органических катионов послойно между слоями октаэдров вдоль различных кристаллографических плоскостей перовскита. Тогда общая формула таких соединений записывается как $(A')_{2/q}A_{n-1}B_nX_{3n+1}$, где $[A']^{q+}$ с зарядами межслоевого катиона $q = 1$ или 2 , A^+ обычно представлен небольшим катионом с зарядом $+1$ (таким, как Cs^+ , $CH_3NH_3^+$, или $[HC(NH_2)_2]^+$), $B^{2+} = Pb^{2+}$, Sn^{2+} и т.д., $X^- = Cl^-, Br^-$ или I^- , и n – количество слоев из связанных по вершинам октаэдров в блоке структуры [8]. Существуют также так называемые «2.5D» разновидности гибридных, производных от перовскита структур, которые именуются в литературе как «hollow» [11, 12], в которых наблюдаются упорядоченные цепочки из вакансий В и Х в трехмерной матрице перовскита. Однако, такая классификация по размерности неорганической подструктуры не является универсальной, поскольку не показывает взаимосвязь между структурами с точки зрения симметрии. Другие подходы к классификации гибридных галогенидов предполагают применение теории плотнейших упаковок для описания симметричной взаимосвязи между соединениями данного класса. Такие подходы применимы лишь для ограниченного числа соединений, таких как гибридные сольваты [13] и гибридные гексагональные плотноупакованные политипы [14]. В рамках данной работы разработана классификация гибридных галогенидов свинца с низкоразмерными вакансионно-упорядоченными неорганическими подструктурами, производными от перовскита. Классификация построена на отношениях группа-подгруппа симметрии и формализма Бернигхаузена [15].

Сконструирована идеализированная схема с использованием формализма Бернигхаузена (показывающая отношения группа-подгруппа симметрии) между структурой-аристотипом – 3D гибридным галогенидом со структурой перовскита (G) и вакансионно-упорядоченных по неорганической подструктуре производных: 1D, 2D and 2.5D (геттотипы) (Рис. 1). Неискаженная неорганическая подструктура аристотипа с формулой ABX_3 , в которой четверть занятых октаэдрических пустот соединяются по вершинам, образуя трехмерный каркас обладает симметрией, описываемой пространственной группой (пр. гр.) $Pm\bar{3}m$. Более низкосимметричные производные от этой структуры (геттотипы, Н) описываются как вакансионно-упорядоченные фазы по неорганической подструктуре: 1D (пр. гр. $P4/mmm$) с общей формулой A_3BX_5 , 2D (110) (пр. гр. $Pmmm$) и (100) (пр. гр. $P4/mmm$) – A_2BX_4 , и 2.5D – $A_3B_2X_7$ (пр. гр. $P4/m$). На схеме (Рис. 1) показаны идеализированные модели кристаллических структур с максимальными группами симметрии без искажений BX_6 октаэдров и поворотов октаэдров относительно друг друга. Органические катионы на этом рисунке не показаны для

ясности. Все переходы группа-подгруппа осуществляются через максимальные подгруппы симметрии.

Переход группа-подгруппа от аристотипа к 1D структуре с вершинно-связанными цепочками октаэдров в органической подструктуре представлен переходом типа t с индексом понижения симметрии 3 и изменением параметров элементарной ячейки на $a\sqrt{2}$, $b\sqrt{2}$, c и изменением начала координат согласно вектору $(0, 0, 1/2)$ относительно аристотипа. Эта структура содержит цепочки BX_6 октаэдров, чередующихся с цепочками из вакансий, как показано на Рис. 1 слева.

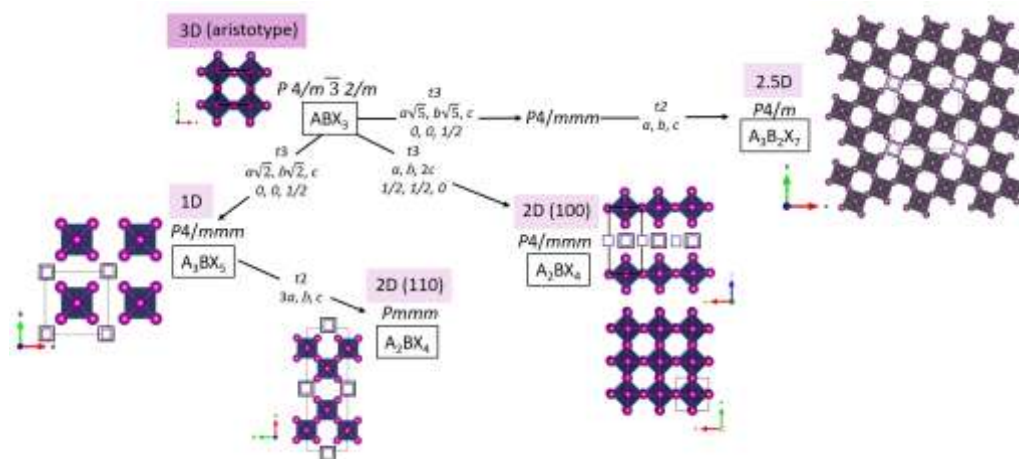


Рис.1. Схема взаимосвязи группа-подгруппа между идеализированной структурой перовскита (аристотипом) и более низкоразмерными вакансионно-упорядоченными геттотипами. Символы указывают пространственные группы в символике Германа-Могена, формулы соединений представлены в общем виде в вершинах графа. На ребрах графа указаны типы и индексы перехода группа-подгруппа, а также изменения параметров элементарных ячеек и позиции начала координат (если применимо).

Другие переходы группа-подгруппа описываются схожим образом. Все отношения группа-подгруппа сопровождаются понижением группы симметрии, изменением параметров ячейки относительно аристотипа, наличием упорядоченных вакансий в неорганической подструктуре. Помимо описания взаимоотношений между группами и подгруппами симметрии и изменения параметров элементарной ячейки, предложенный подход для классификации содержит строгие соответствия с точки зрения кристаллографических позиций между аристотипом и структурами геттотипов.

Таким образом, разработанный подход показывает, что можно систематизировать кристаллические структуры данного класса соединений, используя соотношения симметрии в качестве руководящего принципа. Построенные впервые отношения группа-подгруппа обеспечивают удобную классификацию гибридных галогенидных соединений, родственных

перовскиту, и могут быть использованы в качестве полезного инструмента для разработки алгоритмов машинного обучения для классификации структур и выявления корреляций между составом, структурой и свойствами материалов.

Работа выполнена за счёт гранта РНФ №23-73-01212.

Литература

1. *Li W., Wang Z., Deschler F. et al. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 3. P. 16099.*
2. *Huang J., Yuan Y., Shao Y. et al. // Nat. Rev. Mater. 2017. V. 2. № 7. P. 17042.*
3. *Park N.G., Grätzel M., Miyasaka T. et al. // Nat. Energy. 2016. V. 1. № 11. P. 16152.*
4. *Blancon J.C., Even J., Stoumpos C.C. et al. // Nat. Nanotechnol. 2020. V. 15. № 12. PP. 969-985.*
5. *Saparov B., Mitzi D.B. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 7. PP. 4558-4596.*
6. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Goodilin E.A. et al. // Crystals. 2022. V. 12. P. 657.*
7. *McNulty J.A., Lightfoot P. // IUCrJ. 2021. V. 8. № 4. P. 485.*
8. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A. et al. // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 17. P. 7383.*
9. *Marchenko E.I., Korolev V. V., Fateev S.A. et al. // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 18. P. 7518.*
10. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Ordinartsev A.A. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 315.*
11. *Ohmi T., Oswald I.W.H., Neilson J.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2023. V. 145. № 36. P. 19759.*
12. *McNulty J.A., Slawin A.M.Z., Lightfoot P. // Dalt. Trans. 2020. V. 49. № 43. P. 15171.*
13. *Petrov A.A., Marchenko E.I., Fateev S.A. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 311.*
14. *Marchenko E.I., Fateev S.A., Korolev V. V. et al. // J. Mater. Chem. C. 2022. V. 10. PP. 16838-16846*
15. *Bärnighausen H. // MATCH Commun. Math. Chem. 1980. V. 9. P. 139.*

О ФАКТИЧЕСКОЙ ТОЧНОСТИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В РСА И ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКАХ ИХ СИСТЕМАТИЧЕСКИХ ОШИБОК

Ю.Л. Словохотов^{1,2}, И.Ф. Шишков³, Е.П. Альтова³, Ю.В. Новаковская³

¹Институт проблем управления им. В.А.Трапезникова РАН, Москва

²Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

³Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Современные дифракционные методы структурного исследования монокристаллов, прежде всего, метод рентгеноструктурного анализа (РСА), дают высокую номинальную точность определяемых геометрических параметров молекул и многоатомных фрагментов. При хорошем качестве кристаллов с низким коэффициентом рентгеновского поглощения и корректном введении поправок низкотемпературный дифракционный эксперимент в современном РСА может обеспечить стандартные отклонения (e.s.d.'s) 0.001–0.003 Å в длинах химических связей (C–C, C–N, N–O и т.д.) и 0.1 – 0.2° в валентных углах для фрагментов из легких атомов. В ближнем окружении тяжелых атомов номинальная точность параметров (например, расстояний металл-лиганд) еще выше при ее некотором снижении для легких атомов. Рутинные исследования РСА хорошего качества обычно позволяют выявлять позиции атомов Н (хотя и со значительной систематической ошибкой). При этом интервалы изменения геометрических параметров молекул в стереохимических корреляциях (влияние заместителей в цикле, π -сопряжение, транс-эффект и т.д.) обычно на порядок превышают номинальные погрешности точного РСА; более «тонкие» структурные эффекты достоверно не установлены.

Тем не менее, величины дисперсий геометрических параметров в одинаковых молекулах и многоатомных фрагментах по выборкам структур хорошего качества, взятым из банков данных, показывают, что распределения точных данных РСА содержат «слепую область» размерами 0.02–0.04 Å (длины связей) и 2–3° (валентные углы). При $R < 0.05$ разброс точек внутри такой области не зависит от формальной точности структуры и увеличивается с повышением температуры исследования. Интервалы значений геометрических параметров характеризуют фактическую точность метода РСА. Кроме того, длины связей из РСА систематически укорочены на 0.01 – 0.03 Å по сравнению с газовой электронографией (ЭГ) [1].

Мы сопоставили структурные параметры молекул ацетонитрила CH_3CN и ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, полученные тремя методами: (1) средние значения для молекул в кристалле по точным структурам из Кембриджского банка структурных данных (CSD), (2) экспериментально определенные методом микроволновой спектроскопии (МВ) для свободных молекул в газовой фазе и (3) полученные оптимизацией геометрии молекул в неэмпирических

квантовохимических расчетах высокого уровня. Геометрические параметры молекул показаны на рис. 1.

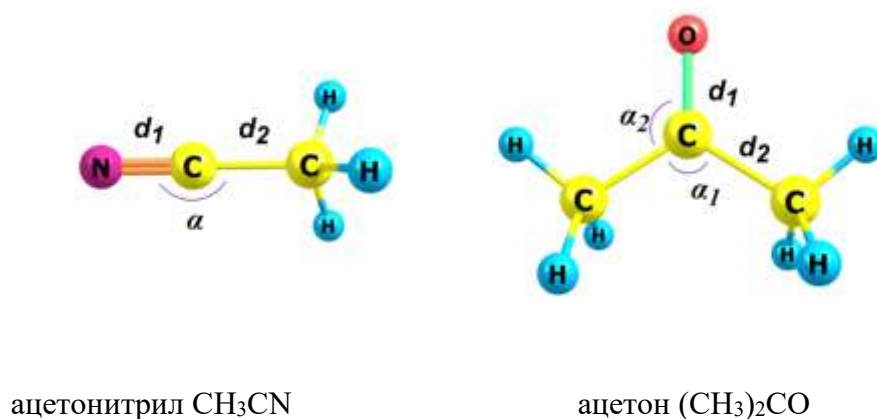


Рис.1. Геометрические параметры молекул CH_3CN и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Данные PCA были взяты из CSD версии 2023 г. [2] со стандартными ограничениями поиска (R -фактор ≤ 0.05 , $\sigma_{\text{C-C}} \leq 0.005 \text{ \AA}$, ‘no error’, ‘no disorder’, ‘no powder data’). Полученные выборки включали семь низкотемпературных PCA-исследований двух полиморфных модификаций индивидуального CH_3CN и пять низкотемпературных исследований трех полиморфных модификаций ацетона, в одной из которых имеются две симметрически независимые молекулы. Структуры сольватов с выбросами геометрических параметров молекул на 2D-распределениях удалялись вручную. Средние геометрические параметры CH_3CN и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ для обоих веществ и их дисперсии вычислены по семи молекулам, для структур сольватов – по 1105 и 503 молекулам соответственно.

Геометрические параметры молекул CH_3CN и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, установленные в МВ-исследованиях, были взяты из базы данных MOGADOC [3]. Неэмпирические квантовохимические расчеты этих молекул с полной оптимизацией геометрии проведены во втором порядке теории возмущений Мёллера-Плессета с базисами 6-31++G(d,p), 6-311++G(2d,2p) и 6-311++G(3df,3pd), а также методом связанных кластеров в вариантах CCSD/aug-cc-pVTZ и CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Соответствие рассчитанных параметров данным микроволновой спектроскопии показано на Рис. 2. В итоговую таблицу включены результаты, полученные в приближениях MP2/6-311++G(3df,3pd) и CCSD(T)/aug-cc-pVTZ с наибольшим числом базисных функций.

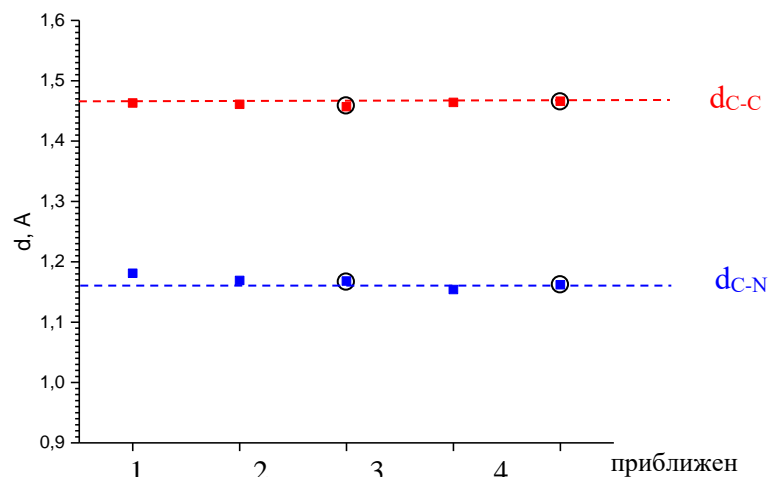


Рис. 2. Соответствие данных квантовохимического расчета и микроволновой спектроскопии для молекулы CH_3CN . (1) MP2/6-31++G(d,p) , (2): $\text{MP2/6-311++G(2d,2p)}$, (3) $\text{MP2/6-311++G(3df,3pd)}$, (4) CCSD/aug-cc-pVTZ , (5) $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$. Обведены результаты, включенные в табл. 1

Геометрические параметры молекул CH_3CN и $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, полученные разными методами, сопоставлены в Табл. 1. Отчетливо видно систематическое занижение длин химических связей по данным РСА относительно параметров индивидуальных молекул на 0.01–0.02 Å. Сумма валентных углов в молекуле ацетона, установленных методом РСА, соответствует ее плоской конфигурации. Малое виртуальное отклонение угла $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ в трехатомной цепи ацетонитрила от 180° позволяет оценить разброс позиций ее атомов 0.04–0.05 Å в качественном соответствии с размерами «слепой области» [1].

Таблица 1. Геометрические параметры молекул ацетонитрила и ацетона

Параметры	вид данных			
	вещество, РСА	сольваты, РСА	газ (ЭГ, МВ)	расчет
CH_3CN				
$d(\text{C}\equiv\text{N}), \text{\AA}$	1.142(7)	1.135(9)	1.155–1.158	1.169; 1.162
$d(\text{C}-\text{C}), \text{\AA}$	1.445(6)	1.448(10)	1.457–1.459	1.457; 1.466
$\alpha(\text{CCN}), ^\circ$	179.5(3)	179.0(6)	180	180
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$				
$d(\text{C}=\text{O}), \text{\AA}$	1.210(7)	1.211(10)	1.214; 1.222	1.216; 1.218
$d(\text{C}-\text{C}), \text{\AA}$	1.486(14)	1.488(9)	1.507; 1.520	1.509; 1.515
$\alpha_1(\text{CCC}), ^\circ$	116.90(71)	117.30(80)	116.0; 117.2	116.1, 116.3
$\alpha_2(\text{CCO}), ^\circ$	121.53(30)	121.35(40)	122.0; 121.4	121.9, 121.8

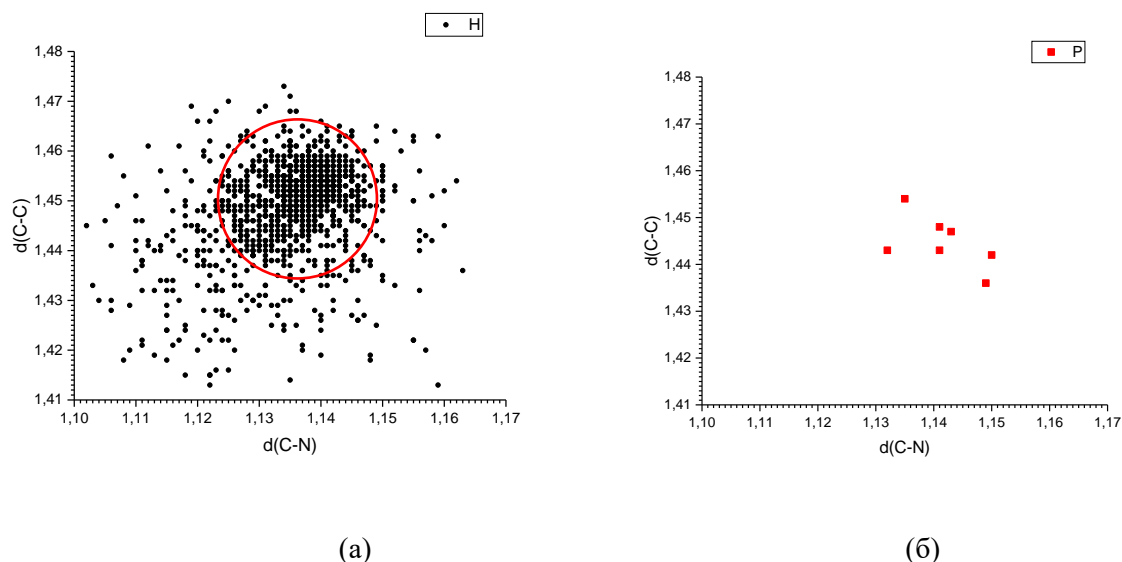


Рис. 3. Распределение длин связей $C\equiv N$ и $C-C$ в молекулах CH_3CN (а) по данным РСА сольватов, цветом выделена «слепая область» и (б) в структурах индивидуального ацетонитрила

Разброс геометрических параметров молекул, определяемых усреднением данных Кембриджского банка, наглядно проявляется на их 2D-распределениях (Рис. 3.). Размеры «слепой области» с плотным расположением точек (~ 0.03 Å) показывают, что фактическая точность РСА заметно ниже его номинальной точности, выражаемой стандартными отклонениями в длинах связей, для более крупных многоатомных фрагментов также в валентных углах. Кроме того, зависимость распределений длин связей от температуры исследования T (Рис. 4) указывает на систематическое уменьшение средних значений от их величин для свободной молекулы CH_3CN и дополнительное виртуальное укорочение на 0.01 – 0.02 Å с возрастанием T . В распределениях длин связей в молекуле ацетона, полученных методом РСА, видны аналогичные тенденции.

Таким образом, сопоставление геометрических параметров «свободных» малых молекул со статистикой данных РСА подтверждает установленные ранее закономерности. Помимо хорошо известного виртуального укорочения связей $X-H$ на 0.1 – 0.2 Å, точные исследования РСА дают небольшое, но также систематическое уменьшение длин связей между легкими атомами второго периода ($C-C$ и т.д.) в среднем на 0.02 – 0.03 Å по сравнению с параметрами свободных молекул при существенном различии дисперсий в разных выборках данных [1].

Уменьшение длин связей молекул в кристалле традиционно объясняют наличием дополнительного потенциала, создаваемого соседними частицами. Такой потенциал играет роль внешнего ограничителя той области пространства, в которой локализована электронная плотность молекулы. Результирующее небольшое «поджатие» электронного распределения молекулы может приводить к сокращению межатомных расстояний, однако его величина

количественно не оценивалась. В то же время отмеченный выше существенный разброс геометрических параметров молекул в кристалле – экспериментально установленный факт. Этому разбросу соответствует «слепая область» в пространстве геометрических параметров, полученных методом PCA; ее размерами определяется фактическая точность этого метода.

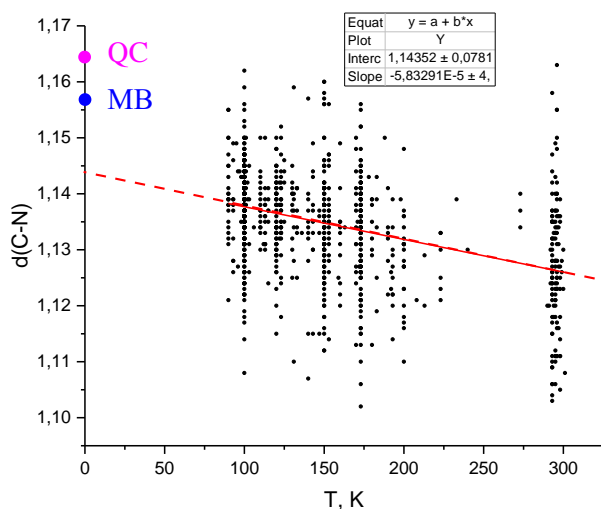


Рис. 4. Распределение длин связи $C\equiv N$ в сольватных молекулах ацетонитрила при разной температуре исследования T по данным PCA (CSD). Показаны значения для свободной молекулы, установленные методами микроволновой спектроскопии (MB) и квантовой химии (QC).

Наблюдаемые расхождения геометрических параметров молекул в кристалле и в газовой фазе могут объясняться разупорядоченностью кристаллических структур с близкими частично заселенными позициями атомов. Такая гипотеза согласуется с результатами прецизионных исследований PCA [4] и позволяет решить *проблему многих минимумов*: количество полиморфных модификаций с близкой энергией $U \approx U_0$, предсказываемых расчетами как для молекулярных, так и для ионных кристаллов, значительно больше числа реально существующих полиморфов. В согласии с предположением Китайгородского и Мирской [5], разупорядоченные кристаллические структуры могут быть стабилизированы за счет конфигурационной энтропии, понижающей потенциал Гиббса $G = H_0 - TS_{\text{конф}}$.

Авторы признательны д.х.н. Ф.М. Долгушину (ИОНХ РАН) за большую помощь в получении и статистической обработке структурных данных. Работа выполнена в рамках темы № 121031300090-2 гос. задания «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов».

Литература

1. Slovokhotov Y.L. // Cryst. Growth & Design, 2014, V. 14, P.P. 6205–6216.

2. The Cambridge Crystallographic Data Centre <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>
3. Vogt J., Vogt N., Rudert R., Popov E., Schlagenhauf S., Deutzmann K., Kramer R. // Struct. Chem. 2015, V. 26, P.P. 1725-1727.
4. Antipin M.Yu., Boese R. Augart N., Schmid G. // Struct. Chem. 1993, V.4, P.P. 91-101.
5. Kitaigorodsky A.I., Mirskaya K.V. // Mat. Res. Bull., 1972, V. 7 (11), P.P. 1271-1280

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И КВАНТОВОЕ ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ НИЗКОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИКА $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$

Л.В. Шванская¹, А.Н. Васильев²

¹Геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

²Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

В классических антиферромагнетиках силы магнитных обменных взаимодействий сопоставимы по величине во всех трех направлениях пространства. К магнитным системам пониженной размерности относятся соединения, в которых из-за особенностей кристаллической структуры обменные взаимодействия между магнитными ионами вдоль одного или двух направлений существенно ослаблено. В первом случае магнетик называют квазидвумерным, во втором случае – квазиодномерным. Интерес к таким системам обусловлен возможностью реализации для них основного квантового состояния – спиновой жидкости. На сегодняшний день изучено лишь три неорганических кислород-содержащих соединения с никелевыми цепочками, Ni^{2+} со спином $S = 1$, которые не демонстрируют перехода в магнитоупорядоченное состояние, проявляя Холдейновское поведение. Среди них оксид Y_2BaNiO_5 [1], изоструктурные ванадаты, $\text{PbNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [2] и $\text{SrNi}_2\text{V}_2\text{O}_8$ [3]. В настоящей работе сообщается о новом соединении, $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$, с низкоразмерными магнитными свойствами.

Призматические темно-коричневые кристаллы $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$ размером до 0.5 мм по удлинению были получены методом гидротермального синтеза в системе Cs-V-Ni-O [4]. В его моноклинной кристаллической структуре (пр.гр. $I2/a$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 6.9801(2)$, $b = 10.3799(3)$, $c = 9.7026(3)$ Å, $\beta = 99.642(3)^\circ$, $V = 693.05(4)$ Å³, $Z = 4$, $R = 2.3\%$) можно выделить два типа одномерных фрагментов. Первый – вытянутые вдоль оси c цепочки из никель-центрированных октаэдров NiO_4Cl_2 , имеющих общую вершину, занятую атомами хлора. Второй тип цепочек, вытянутых вдоль оси a , образуется из связанных ребрами VO_5 тригональных бипирамид. Цепочки объединяются вершинами металл-центрированных полиэдров с образованием каркаса, вмещающего ионы цезия (рис.1). Ванадий в данной кристаллической структуре является не магнитным катионом, поскольку имеет степень окисления 5+. Такая степень однозначно подтверждается кристаллохимически уникальной координацией атомов ванадия по кислороду, [2+3]: два ближайших расстояния, равные 1.644 и 1.674 Å, соответствующих ванадильным связям, три длинных V-O контакта, равные 1.885(2), 1.921(2) и 2.011(2) Å.

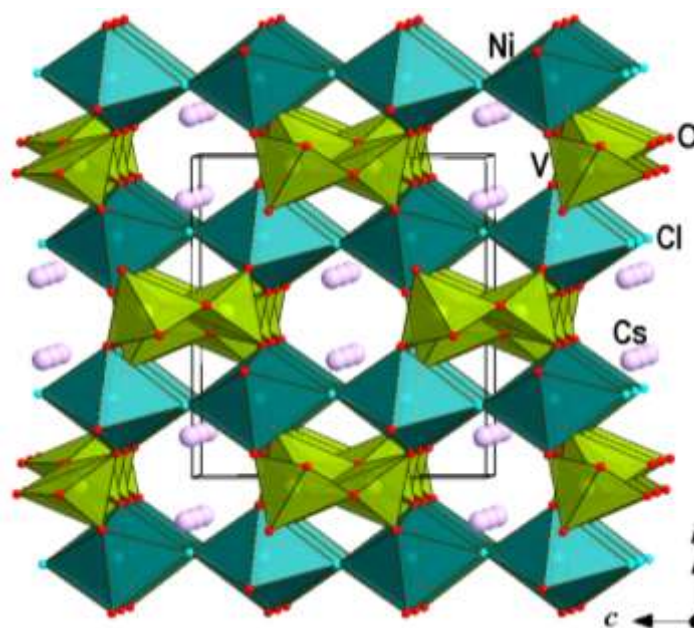


Рис. 1. Каркасная кристаллическая структура $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$.

Согласно кристаллохимической классификации оксидов ванадия [5], конфигурация зигзагообразной цепочки $[\text{V}_2\text{O}_6]^{2-}$ может быть описана последовательностью UDD, где U (up) и D (down) указывают на расположение апикальной вершины VO_5 полиэдра выше или ниже плоскости цепочки. Согласно нашим данным подобные цепочки являются основой кристаллических структур ряда соединений, относящихся к разным химическим классам. Среди них, гибридный ванадат $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{пиразин})\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{H}_2\text{O})_2$ [6], иодат-ванадат $\text{LaV}_2\text{O}_6(\text{IO}_3)_3$ [7] и ванадаты: $\text{CdV}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8], изоструктурные синтетические $\text{Co}(\text{V}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [9] и $\text{Mn}(\text{V}_2\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] с его минеральным аналогом, ансерметитом [11].

Температурные зависимости dc -магнитной восприимчивости, полученные в режиме охлаждения в поле (FC) при $\mu_0 H = 1$ Тл для монокристаллов $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ориентированных как параллельно, так и перпендикулярно кристаллографической оси a , показаны на рис. 2. Кроме того, на этом рисунке представлены результаты измерений на порошковом образце при $\mu_0 H = 0.01$ Т и 0.1 Т. Все кривые показывают широкий изгиб с максимумом около 250 К. Этот максимум наиболее выражен при измерениях в магнитном поле $\mu_0 H = 9$ Т, как показано на вставке к рис. 2. Положение максимума соответствует параметру J – внутрицепочечному обменному взаимодействию. При понижении температуры наблюдается увеличение магнитной восприимчивости, что может быть связано с наличием дефектов/примесей в образце. Этот вклад легко подавляется внешним магнитным полем (рис. 2, правая вставка). При температуре 3.8 К кривая $\chi(T)$, снятая при $\mu_0 H = 0.01$ Т, демонстрирует резкий пик, свидетельствующий о наличии в образце антиферромагнитного упорядочения (рис. 2). Оценка внутрицепочечного обменного взаимодействия и количества примеси были выполнены при аппроксимации $\chi(T)$ кривой

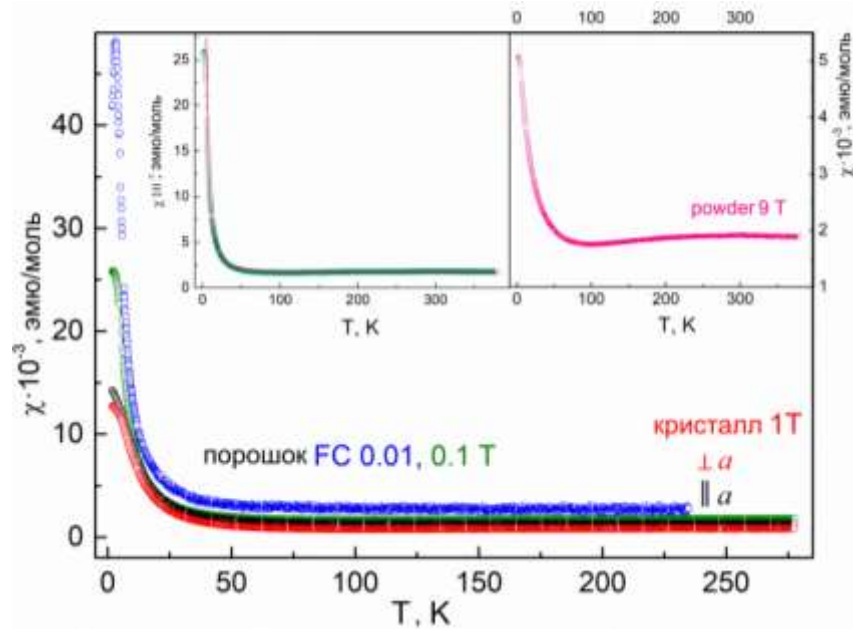


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$, полученные в режиме FC в магнитном поле $\mu_0 H = 1$ Тл, ориентированном как параллельно, так и перпендикулярно кристаллографической оси a , а также кривые $\chi(T)$, полученные на порошковом образце при $\mu_0 H = 0,01$ и $0,1$ Тл. Левая вставка: кривая $\chi(T)$, измеренная в режиме FC в магнитном поле $\mu_0 H = 0,1$ Тл и ее аппроксимация суммой уравнений (1) и (2). Правая вставка: кривая $\chi(T)$, полученная при $\mu_0 H = 9$ Тл.

(Рис. 2, левая вставка), измеренной в поле $\mu_0 H = 0.1$ Т, суммой вкладов, соответствующих закону Кюри Вейсса для примеси

$$\chi_{\text{imp}} = \chi_0 + 2n_{\text{imp}} \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B(T-\Theta)} = \chi_0 + \frac{C_{\text{imp}}}{(T-\Theta)} \quad (1)$$

и функцией Падэ [12] для бездефектной цепочки со спином $S = 1$

$$\chi_{\text{chain}} = (1 - n_{\text{imp}}) \times \frac{N_A \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \frac{1 + \sum_{i=1}^m A_i \left(\frac{J}{k_B T}\right)^i}{1 + \sum_{j=1}^n B_j \left(\frac{J}{k_B T}\right)^j}. \quad (2)$$

Здесь N_A , μ_B and k_B – число Авогадро, магнетон Бора и константа Больцмана. Получены следующие параметры магнитной подсистемы: $\chi_0 = 5.3 \times 10^{-4}$ эму/моль, $C = 0.0627 \pm 0.0004$ эму К/моль, $\Theta = 2.96 \pm 0.02$ К, g-фактор $g = 2.2$ и величина внутрицепочечного обмена $J = 272 \pm 5$ К. Значение константы Кюри C соответствует значению количества примеси $n_{\text{пр}} = 6.9\%$, с учетом того, что примесь является источником двух магнитных спинов $S = 1/2$ на концах разорванной цепочки типа Холдейна. Положительное значение температуры Вейсса свидетельствует о слабых ферромагнитных взаимодействиях между спинами дефектов цепочки.

Температурная зависимость теплоемкости C_p , измеренная на порошковом образце $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$, показана на рис. 3. Широкая аномалия наблюдается при температуре около 5.7 К, которая подавляется внешним магнитным полем, как показано на вставке к рис.3. Это означает, что данная аномалия имеет магнитное происхождение и может быть отнесена к образованию упорядоченного магнитного состояния дальнего порядка.

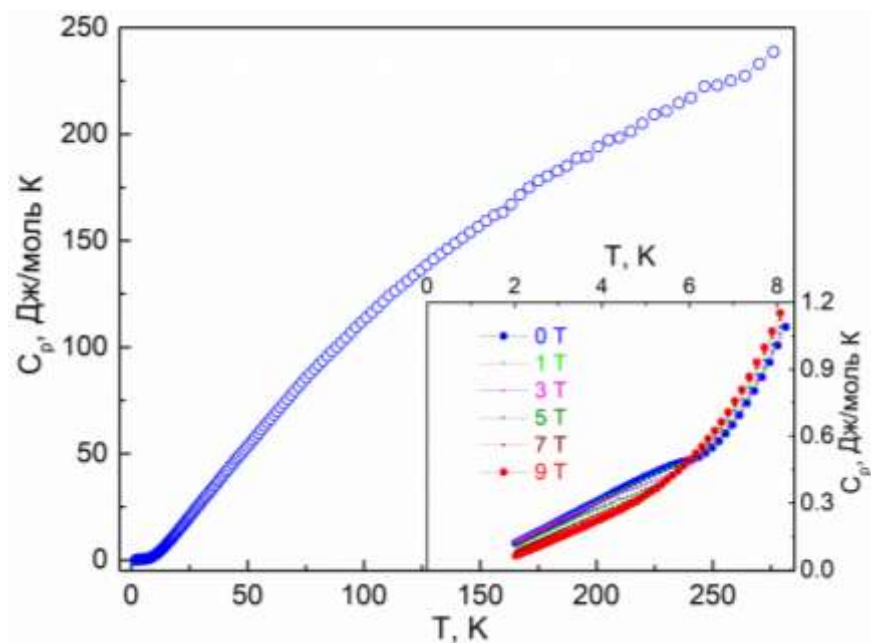


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости для порошка $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$. Нижняя вставка: низкотемпературные кривые $C_p(T)$, полученные при различных магнитных полях.

Резюмируя, ванадат хлорид никеля и цезия $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$ демонстрирует Холдейневское поведение при высоких температурах, благодаря сильным магнитным обменным взаимодействиям $\text{Ni}^{2+}—\text{Ni}^{2+}$ в октаэдрической цепочке и испытывает антиферромагнитный переход при низких температурах ввиду наличия примесей/дефектов.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

Литература

1. Darriet J., Regnault L. P. // Solid State Comm. 1993. V. 86. PP. 409-412.
2. Uchiyama Y., Sasago Y., Tsukada I., Uchinokura K., Zheludev A., Hayashi T., Miura N., Boni P. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 83. PP. 632-635.
3. Wang Z., Schmidt M., Bera A. K., Islam A. T. M. N., Lake B., Loidl A., Deisenhofer J. // Phys. Rev. B 2013, 87, 104405.
4. Овчаренко Е. И., Шванская Л. В. // Сборник тезисов XIII Всероссийской конференции с международным участием Химия твердого тела и функциональные материалы - 2024. Санкт-Петербург: Университет ИТМО, 2024. PP. 93–93.
5. Zavalij P. Y., Whittingham M. S. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1999. V. 55. PP. 627-663.
6. Severance R. C., Rountree E. S., Smith M. D., H.-C. Loye. // J. Chem. Crystallogr. 2012. V. 42. PP. 997-100.
7. Sun C.-F., Hu T., Xua X., Mao J.-G. // Dalton Trans. 2010. V. 39. PP. 7960-7967.
8. Ulicka L. // Chem. Papers. 1988. V. 42. PP. 11-19.
9. Автамонова Н. В., Трунов В. К., Безров И. Ю. // Известия Академии Наук СССР, Неорг.

Matep. 1990. V. 26. PP. 346-349.

10. *Liao J. H., Drezen T., Leroux F., Guyomard D., Piffard Y.* Eur. // J. Solid State Inorg. Chem. 1996. V. 33. PP. 411-427.
11. *Brugger J., Berlepsch P., Meisser N., Armbruster. T.* // The Canadian Mineralogist. 2003. V. 41. PP. 1423-1431.
12. *Law J. M., Benner H., Kremer R. K. J.* //Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. P. 065601.