

RbMn₄[PO₄]₃: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Кирюхина Г.В., Якубович О.В., Шванская Л.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, g-biralo@yandex.ru

Ограниченные бесцветные монокристаллы ортофосфата рубидия и марганца в форме удлинённых призм (рис. 1) были получены методом гидротермального синтеза в многокомпонентной фосфатной системе в присутствии минерализаторов.

Кристаллическая структура RbMn₄[PO₄]₃ была впервые уточнена на базе порошковых рентгенодифракционных данных методом Ритвельда с использованием исходной структурной модели, установленной ранее [Матвиенко, 1981] для изотипных фосфатов [Daidough, 1999]. Нам удалось получить существенно более точные значения координат атомов этой фазы на основе монокристалльного рентгеновского экспериментального материала, зарегистрированного в полной сфере обратного пространства на четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur-S с высокочувствительным CCD-детектором (MoK α -излучение) от монокристалла размером 0.341×0.147×0.090 мм. Интенсивности отражений скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическая поправка на поглощение введена при моделировании формы монокристалла. Кристаллическая структура уточнена до R 0.0243 в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов (табл. 1). Степень окисления атомов Mn (2+) подтверждена локальным балансом валентностей.

Основа кристаллической структуры RbMn₄[PO₄]₃ – катионный каркас из делящих ребра и вершины полиэдров марганца. Атомы марганца формируют по-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры RbMn₄[PO₄]₃

Пространственная группа, Z	<i>Pnmm</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	16.746(8), 9.877(3), 6.449(1)
Излучение λ , Å	MoK α ; 0.71073
Число отражений: измеренных / независимых (N_1) / $c I > 4\sigma(I)$ (N_2)	19493 / 1679 / 1653
Число уточняемых параметров	110
<i>R</i> 1/ ω R2 по N_1	0.0248 / 0.0543
<i>R</i> 1/ ω R2 по N_2	0.0243 / 0.0541
S	1.157

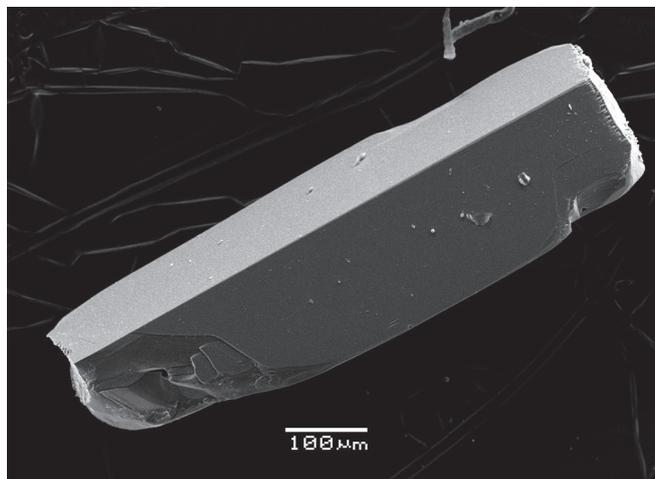


Рис. 1. Длиннопризматический габитус кристаллов RbMn₄[PO₄]₃ на снимке, полученном на растровом электронном микроскопе

лиэдры трёх сортов: пятивершинники (тригональные бипирамиды) Mn1O₅, октаэдры [4+2] Mn2O₆ и сильно искаженные октаэдры [5+1] Mn3O₆. Последние делят противоположные ребра соседних полиэдров, а также смежные к ним с октаэдрами Mn2O₆ с образованием цепочек, которые связываются полиэдрами Mn3O₆ в гофрированные слои, параллельные плоскости (100) (рис. 2). Димеры связанных по ребрам пятивершинников Mn1O₅ объединяют вершинами два соседних гофрированных слоя в трёхмерный кати-

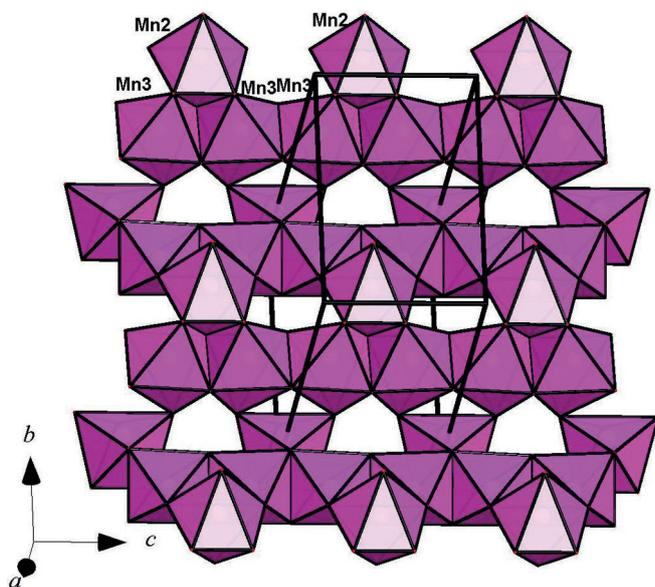


Рис. 2. Слой из марганцевых октаэдров в аксонометрической проекции

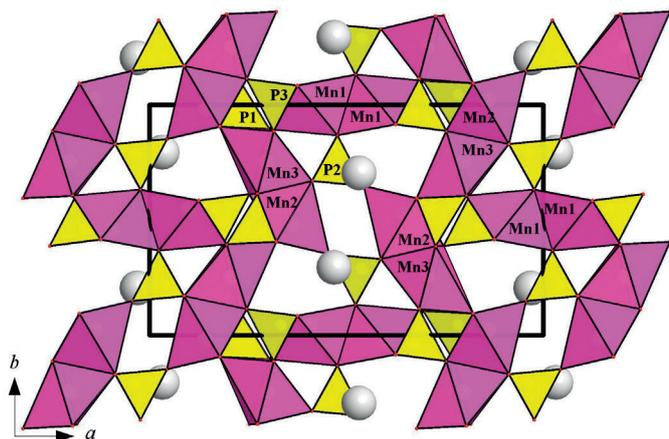


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$ в проекции xy

онный каркас (рис. 3). Фосфатные тетраэдры делят все вершины и часть рёбер с полиэдрами марганца. В каналах структуры размещаются атомы рубидия. Его координационное число [6+2] соответствует тригональной призме с «крышечками» по обеим сторонам треугольного основания.

Изученное соединение является членом морфотропного ряда ортофосфатов и арсенатов с переходными и в основном щелочными металлами, общая формула которых – $\text{AM}_4[\text{XO}_4]_3$, где $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Na}$; $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$; $X = \text{P}, \text{As}$. Для всех фаз характерны трёхмерные катионные каркасы из M -полиэдров и ортоанионные тетраэдры. Для рубидиевых членов ряда прослеживается тенденция уменьшения параметров элементарной ячейки вслед за уменьшением радиуса M^{2+} -катиона: так, уменьшение ионного радиуса в ряду $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки от 6.449(1), 16.746(8), 9.877(3) Å в $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$ до 6.1846(2), 16.3458(6), 9.4837(4) Å в $\text{RbNi}_4[\text{PO}_4]_3$ [Im, 2014].

Известны и другие структурные модификации кристаллов $\text{AM}_4[\text{PO}_4]_3$ с близкими параметрами элементарных ячеек, кристаллизующиеся в пространственных группах $Pm\bar{c}n$, $Cmcm$, $P2_1/n$, $Cmc2_1$. Для всех структур с примитивной ячейкой Браве характерна псевдосимметрия, обусловленная наличием псевдотрансляции C -решётки. Вхождение конкретного катиона среднего размера в «протоструктуру» с про-

странственной группой $Cmcm$, приводит к небольшим подвижкам атомов, следствием чего является понижение симметрии решетки от базоцентрированной до примитивной [Якубович, 1986]. Интересно, что выдвинутое в работе [Якубович, 1986] предположение о гипотетической структуре с симметрией $Cmcm$ было реализовано для соединения $\text{NaNi}_4[\text{PO}_4]_3$ [Anderson, 1985]. Основным отличием разных структурных модификаций $\text{AM}_4[\text{PO}_4]_3$ является смещение позиций M^{2+} -катиона, которое сопровождается понижением симметрии, изменением координационного числа, координационного многогранника переходного металла, и степени полимеризации M -полиэдров от 3D каркаса в $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$ (пр. гр. $Pn\bar{c}n$) до 2D постройки в $\text{KMn}_4[\text{PO}_4]_3$ (пр. гр. $Pm\bar{c}n$) [Якубович, 1986]. Характер пустот структур семейства остаётся неизменным – это каналы шестиугольного сечения, заселенные крупными одновалентными катионами.

Планируется изучение вероятных обменных взаимодействий между магнитно-активными ионами Mn^{2+} в соединении $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00908.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвиенко Е.Н., Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура K, Fe^{2+} -ортофосфата $\text{KFe}_4[\text{PO}_4]_3$. Доклады АН СССР. 1981. Т. 259. С. 591-595.
2. Якубович О.В., Евдокимова О.А., Мельников О.К., Симонов М.А. Кристаллическая структура нового K, Mn^{2+} -ортофосфата $\text{KMn}_4[\text{PO}_4]_3$. Гомеотипия $\text{KMn}_4[\text{PO}_4]_3$ и $\text{KFe}_4[\text{PO}_4]_3$ // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 258–263.
3. Anderson J.B., Moring J., Kostiner E. Disorder in the crystal structure of $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ // J. Sol. St. Chem. 1985. V. 60. P. 358–365.
4. Daidough A., Pico C., Veiga M.L. Structure features and ionic conductivity of the $\text{AM}_4(\text{PO}_4)_3$ orthophosphates: ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $M = \text{Ni}, \text{Mn}$) // Sol. St. Ionics. 1999. V. 124. P. 109–117.
5. Im Y., Kim P., Yun H. Synthesis and characterization of new nickel phosphates, $\text{ANi}_4(\text{PO}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. P. 1225–1228.