

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

КООРДИНАЦИОННАЯ
ХИМИЯ

Том 3

(ОТДЕЛЬНЫЕ ОТТИСКИ)

12

МОСКВА · 1977

М. М. ЗАРИПОВ, А. М. ЗИАТДИНОВ, Ю. В. ЯБЛОКОВ,
Р. Л. ДАВИДОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР
ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛОВ $ABF_6 \cdot 6H_2O$
В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Кристаллы $ABF_6 \cdot 6H_2O$ образуют обширный класс соединений, в которых почти правильные октаэдры $[A(H_2O)_6]^{2+}$ и $[BF_6]^{2-}$ упаковываются в рамках структурного типа CsCl с тригональным искажением. Пространственную группу $R\bar{3}$ имеют кристаллы $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$, $MgGeF_6 \cdot 6H_2O$, $CoSiF_6 \cdot 6H_2O$ и др. [1, 2] (тригональные оси комплексных ионов совпадают с тригональной осью кристалла), пространственную группу $R\bar{3}m$ — кристаллы $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ [3], $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [4]; выше $298^\circ K$, $MGeF_6 \cdot 6H_2O$ [5], где $M = Cd, Ni(II), Fe(II)$ (добавляющаяся плоскость отражения связывает два типа октаэдров фтора и воды). Встречаются также кристаллы еще более низкой моноклинной симметрии с пространственной группой $P2_1/c$ ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ [4]; ниже $298^\circ K$) и $C2/m$ ($CoGeF_6 \cdot 6H_2O$ [6]).

Из указанных кристаллов наиболее детально изучен фторосиликат никеля. Исследование спектров ЭПР $Ni(II)$ показало, что начальное расщепление основного уровня энергии сильно зависит от температуры [7], давления [8] и концентрации диамагнитного иона $Zn(II)$ [9]. Спектры ЭПР $Ni(II)$ и других ионов группы железа — $Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ — в гексагидрате фторосиликата цинка [10—12] в широком интервале температур отвечают ромбоэдрической симметрии при $Z = 1$ (одной формульной единице) в элементарной ячейке. Правда, для фторосиликата железа $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$ с $Ni(II)$ при $4,2^\circ K$ получены спектры, которые указывали на присутствие шести различных центров [13]. Недавно Рабинс [14] сообщил о наблюдении (по данным ЭПР) в $ZnTiF_6 \cdot 6H_2O$ с $Ni(II)$ перехода при $180 \pm 2^\circ K$ от ромбической структуры с шестью магнитными центрами к тригональной структуре с одним центром.

Мы обнаружили методом ЭПР структурный фазовый переход еще в одном кристалле названного класса — в $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ *.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пространственная группа симметрии фторогерманата цинка $R\bar{3}$ [2]. Изучение температурной зависимости спектров ЭПР некоторых ионов группы железа в монокристалле $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ показало, что при $193^\circ K$ резко меняется симметрия окружения примесных ионов. С целью детального изучения наблюдаемого явления в качестве примеси использовали ионы $Mn(II)$ и $Ni(II)$. Спектры ЭПР записывали в интервале температур

* Полученные результаты доложены на IV Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов, Душанбе, 29/IX — 1975 г. Тезисы докладов, «Наука», М., 1975, стр. 5.

300—25° К и при 4,2° К на спектрометрах РЭ 1301 ($\lambda = 3,2$ см) и РЭ 1303 ($\lambda = 0,8$ см). Исследованные соединения синтезировали по методике, описанной в [15]; монокристаллы получали из раствора путем медленного испарения растворителя.

ЭПР Mn(II) в $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Спектр ЭПР марганца в $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}) \cdot \text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где $x = 0,01; 0,1$) при 300° К отвечает осевой симметрии магнитных центров с осью z , направленной по оси L_3 кристалла. При 77° К спектр обусловлен шестью неэквивалентными положениями октаэдров молекул воды, оси z которых лежат в плоскостях $\{1\bar{1}0\}$ и составляют с L_3 угол, примерно равный 10°; оси x и y октаэдров расположены симметрично относительно $\{1\bar{1}0\}$, причем для проекции оси x одного из октаэдров на плоскость (111) имеется параллельная ей проекция оси y другого октаэдра. При этом направления проекций x и y рассматриваемых шести октаэдров повторяются через 30°.

Наблюдаемые спектры описываются спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S} + D [\hat{S}_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + F(a) + A \hat{S}_z \hat{I}_z + B (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \quad (1)$$

с $S = 5/2$; $I = 5/2$. Параметры этого гамильтониана для нескольких температур кристалла приведены в табл. 1. Знаки A , B , D и a получены с помощью процедуры, приведенной в [10].

С целью непосредственного изучения области перехода была исследована зависимость от T положения (рис. 1) и интенсивности (рис. 2) низкополевой линии сверхтонкой структуры Mn(II) в кристалле $(\text{Mn}_{0,01}\text{Zn}_{0,99})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $\theta = 0^\circ$ (θ — угол между осью L_3 и направлением внешнего магнитного поля H). Скорость изменения температуры вблизи области перехода составляла примерно 1° за 5 мин. Рис. 1 и 2 иллюстрируют трансформацию высокотемпературного спектра в низкотемпературный (линии a и ϵ на рис. 1 и $a(I)$ и $\epsilon(I)$ на рис. 2). Отметим, что переход от одного спектра к другому на ~ 90% совершается в области температур 191—195° К, однако как выше, так и ниже этой области один спектр все еще содержит в себе следы другого. При понижении температуры от переходной области до 4,2° К качественных изменений спектра не происходит, лишь монотонно уменьшается (как и при охлаждении кристалла от 300° К до температур перехода) величина тонкой структуры D .

При нагревании образца низкотемпературный спектр типа ϵ трансформируется в спектр типа a , но переход совершается при более высокой температуре (линии $a(2)$ и $\epsilon(2)$ на рис. 2), т. е. имеет гистерезисный характер.

Критические области температур, при которых наблюдаются переходы как при охлаждении, так и при нагревании кристалла, не зависят от скорости изменения температуры.

Исследование фазового перехода в кристалле $(\text{Mn}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}) \text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ показало, что точки перехода в нем сдвинуты примерно на 5° в сторону более высоких температур. Вместе с тем разность между температурами перехода при охлаждении и нагревании кристалла примерно равна соответствующей разности температур для кристалла с содержанием марганца 1%, т. е. ~ 12°.

ЭПР Ni(II) в $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Спектр ЭПР Ni(II) исследовали для кристаллов $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,01; 0,03; 0,1; 0,5; 1$. При 300° К спектры кристаллов всех составов имеют осевую симметрию (ось $z \parallel L_3$) и описываются спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S} + D [\hat{S}_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2)$$

Таблица 1

Параметры спектра ЭПР иона Mn(II) в кристаллах $(Zn_{1-x}Mn_x)GeF_6 \cdot 6H_2O$
 ($x=0,01; 0,1$ — по синтезу)

Т, °К	D (10^{-4} см $^{-1}$)		A · 10 $^{-4}$, см $^{-1}$	B · 10 $^{-4}$, см $^{-1}$	g	$\alpha \cdot 10^{-4}$, см $^{-1}$	E · 10 $^{-4}$, см $^{-1}$
	1%	10%					
300	-178 ± 1	-179 ± 2	-89 ± 0,5	-89 ± 0,5	2,0010 ± 0,0005	+7,5 ± 1	0
77	-246 ± 1	-248 ± 2	-90 ± 2	-90 ± 2	2,000 ± 0,0005	+7,5 ± 1	47
30	-243 ± 2	-246 ± 2	-90 ± 2	-90 ± 2	2,000 ± 0,0005	+7,5 ± 1	47

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР ионов Ni(II) в кристаллах $(Ni_xZn_{1-x})GeF_6 \cdot 6H_2O$
 ($x=0,01; 0,03; 0,1$; 1 — по синтезу)

Кристалл	D, см $^{-1}$				E , см $^{-1}$				g				δH, эс		
	-300° К	77° К	4,2° К	300° К	300° К	77° К	4,2° К	300° К	77° К	4,2° К	300° К	77° К	4,2° К	77° К	4,2° К
$(Ni_{1,01}Zn_{0,99})GeF_6 \cdot 6H_2O$	-0,887 ± 0,001	-2,06 ± 0,04	-2,03 ± 0,04	0	0,23 ± 0,04	0,25 ± 0,04	0,25 ± 0,04	2,245 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	500	450
$(Ni_{0,03}Zn_{0,97})GeF_6 \cdot 6H_2O$	-0,880 ± 0,002	-2,06 ± 0,04	-2,03 ± 0,04	0	0,23 ± 0,04	0,25 ± 0,04	0,25 ± 0,04	2,245 ± 0,004	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	2,24 ± 0,04	580	500
$(Ni_{0,1}Zn_{0,9})GeF_6 \cdot 6H_2O$	-0,861 ± 0,001	-0,48 ± 0,01*	-0,31 ± 0,01*	0	0*	0*	0*	2,245 ± 0,004	2,24 ± 0,01*	2,24 ± 0,01*	2,24 ± 0,01*	2,24 ± 0,01*	2,24 ± 0,01*	800	550
$(Ni_{0,3}Zn_{0,7})GeF_6 \cdot 6H_2O$	-0,820 ± 0,001	-0,44 ± 0,01	-0,28 ± 0,02	0	0	0	0	2,247 ± 0,003	2,25 ± 0,01	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	860	1100
$NiGeF_6 \cdot 6H_2O$	-0,804 ± 0,001	-0,36 ± 0,01	-0,23 ± 0,02	0	0	0	0	2,249 ± 0,004	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	2,25 ± 0,02	800	1100

* Переохлажденное состояние кристалла.

с $S = 1$; $D \neq 0$; $E = 0$. Во фторгерманате цинка с добавками никеля фазовый переход при охлаждении кристаллов также имеет место. Об этом позволяют судить параметры гамильтониана (2), приведенные для разных температур в табл. 2 и рис. 3—5. Однако здесь имеется целый ряд особенностей.

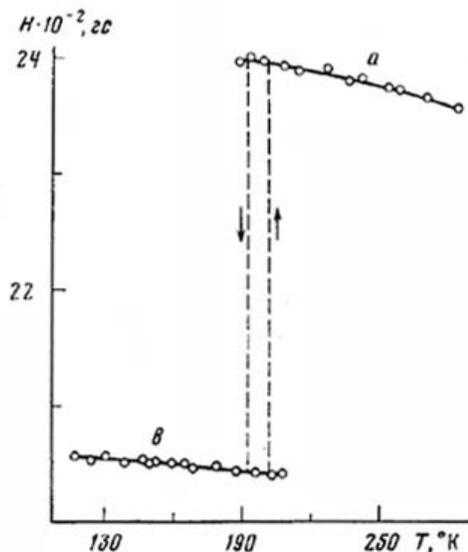


Рис. 1

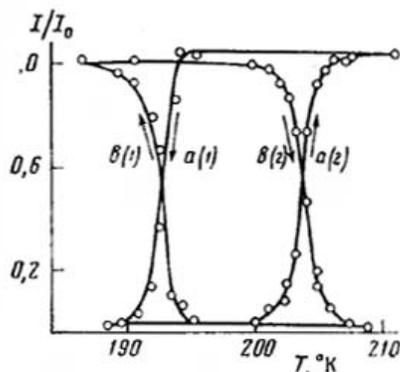


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость положения низкополевой линии спектра ЭПР иона $Mn(II)$ в кристалле $(Mn_{0,01}Zn_{0,99})GeF_6 \cdot 6H_2O$. Стрелки указывают направление трансформации спектра. $H \parallel \langle 111 \rangle$; $\lambda = 3,2$ см

Рис. 2 Температурная зависимость интенсивности I низкополевой линии спектра ЭПР иона $Mn(II)$ в кристалле $(Mn_{0,01}Zn_{0,99})GeF_6 \cdot 6H_2O$. I_0 — интенсивность спектра при 186° К: $a(1)$, $a(2)$ — изменение интенсивности высокотемпературного спектра, $b(1)$ и $b(2)$ — низкотемпературного спектра. Стрелки указывают направления изменения интенсивностей по соответствующим кривым $H \parallel \langle 111 \rangle$; $\lambda = 3,2$ см

1. Характерные значения температуры перехода (т. е. температуры, при которой интенсивности низкотемпературного и высокотемпературного спектров равны) кристалла с содержанием $Ni(II)$ около 1% совпадают с аналогичными температурными точками кристалла, включающего 1% марганца (табл. 3). Когда же концентрация $Ni(II)$ увеличивается, температура перехода в отличие от фторгерманатов цинка с марганцем, смещается при охлаждении образца в сторону низких температур; область перехода расширяется, гистерезис (температурный интервал между переходами при охлаждении и нагревании кристалла) выражен еще сильнее. Эти особенности заметны уже при содержании Ni около 3% (повышение концентрации Ni сопровождается также изменением расщепления D спинового триплета; при концентрациях Ni около 1 и 3% эти изменения несут существенный, но особенно сильно они выражены при больших концентрациях Ni (табл. 2). Что же касается количества неэквивалентных магнитных центров после фазового перехода и ориентации их главных осей, то эти характеристики совпадают с таковыми для кристаллов с марганцем: число октаэдров $[M(H_2O)_6]^{2+}$ равно 6, их оси z составляют с L_3 угол $\approx 6-10^\circ$ (уменьшение точности определения углов расхождения осей z обусловлено значительной шириной линий ЭПР $Ni(II)$ в кристаллах $(Ni_xZn_{1-x})GeF_6 \cdot 6H_2O$; значения δH , измеренные между точками максимального наклона линий поглощения для $\theta = 0^\circ$, приведены в табл. 2).

2. Фазовый переход наблюдается также в кристалле $\text{NiGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (область перехода расположена между $4,2$ и 20°K и точно нами не зафиксирована). Замена ионов Zn(II) ионами Ni(II) привела к трансформации низкотемпературной фазы кристалла. Анализ спектров показал, что в этом случае уменьшается угол отклонения осей z от L_3 ; значительно слабее и в противоположную сторону изменяются осевые искажения октаэдров $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; при этом проявляется значительная ромбическая составляющая искажения октаэдров (параметр E).

Различие свойств цинковой и никелевой матриц приводит к тому, что в кристалле $(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}) \cdot \text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ фазовый переход в интервале температур $300-20^\circ \text{K}$ не наблюдается.

3. Изучая динамику кристаллической решетки в области фазового перехода, мы плавко изменяли температуру образца. Вместе с тем при небольших добавках Ni ($1,3\%$) ни сам факт существования фазового перехода, ни параметры низкотемпературной фазы не зависят от скорости охлаждения. Иная картина наблюдается при большем количестве Ni(II) (в наших опытах при 10% содержания Ni). В этом случае фазовый переход возникает только при медленном охлаждении кристалла. Резкое охлаждение кристалла непосредственно в азотном или гелиевом криостате замораживает высокотемпературную фазу.

4. Приведенные выше сведения получены при анализе спектров ЭПР. Важную информацию о решетке дает также изучение ширины линий ЭПР

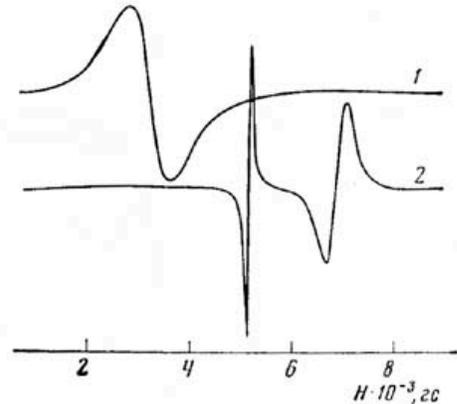


Рис. 3. Спектр ЭПР иона Ni(II) в кристалле $(\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1 — спектр до фазового перехода ($T = 300^\circ \text{K}$); наблюдается «разрешенный» переход $|0\rangle \leftrightarrow \langle 0| - 1$; 2 — спектр после фазового перехода ($T = 77^\circ \text{K}$); наблюдаются «запрещенный» ($H \approx 5300 \text{ Гс}$) и «разрешенный» переходы; $H \parallel \langle 111 \rangle$; $\lambda = 0,8 \text{ см}$

Таблица 3

Данные о температурах, характеризующих фазовые переходы в исследованных кристаллах

Кристалл	Температура перехода, $^\circ \text{K}$		Гистерезис перехода, $^\circ \text{K}$	Размытость* перехода, $^\circ \text{K}$
	при охлаждении	при нагревании		
$(\text{Mn}_{0,1}\text{Zn}_{0,9})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	198	210	12	5
$(\text{Mn}_{0,01}\text{Zn}_{0,99})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	193	204	11	4
$\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	192 **	203	11	3
$(\text{Ni}_{0,01}\text{Zn}_{0,99})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	191	202	11	4
$(\text{Ni}_{0,03}\text{Zn}_{0,97})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	182	195	13	6
$(\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,9})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	156	176	20	10
$(\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Фазовый переход в интервале $300-20^\circ \text{K}$ не обнаружен			
$\text{NiGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Фазовый переход происходит в интервале $20-4,2^\circ \text{K}$			

* Степень размытости фазового перехода характеризуется температурным интервалом, в пределах которого интенсивность изменяется на 90% его значения до фазового перехода.

** Исследование фазового перехода проводилось по спектру ЭПР иона Mn(II) , содержащегося в этом кристалле в качестве естественной примеси.

Ni(II). Значения δH , измеренные при разных температурах для $\theta = 0^\circ$ (этому значению θ соответствует минимальная величина дипольного вклада в δH для рассматриваемых структур), приведены в табл. 2. Изучение δH позволяет, в частности, оценить средние значения локальных деформаций решетки [16], поскольку именно разбросом искажений ближайшего окружения магнитных ионов в первую очередь определяются наблюдаемые

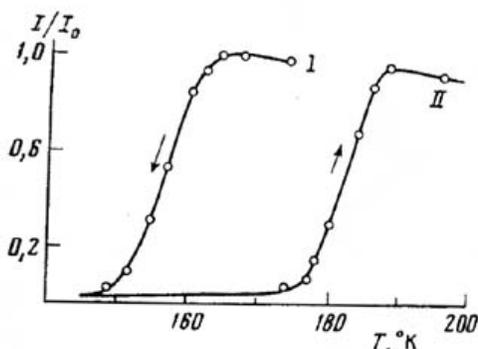


Рис. 4

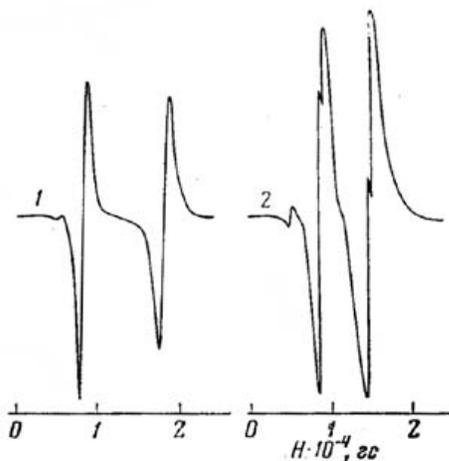


Рис. 5

Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности I линий спектра ЭПР иона Ni(II) в кристалле $\text{Ni}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. I_0 — интенсивность линий при $T = 165^\circ \text{K}$. Стрелки указывают направления изменения интенсивностей по соответствующим кривым $H \parallel \langle 111 \rangle$; $\lambda = 3,2 \text{ см}$

Рис. 5. Спектр ЭПР иона Ni(II) в кристалле $\text{NiGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1 — спектр до фазового перехода ($T = 77^\circ \text{K}$); наблюдаются слабый «запрещенный» переход ($H \approx 5800 \text{ гс}$) и два интенсивных «разрешенных» перехода; 2 — спектр после фазового перехода ($T = 4,2^\circ \text{K}$); последовательность переходов та же, что и при 77°K : $H \parallel \langle 111 \rangle$, $\lambda = 0,8 \text{ см}$

значения ширины линий. Например, в $(\text{Ni}_{0.01}, \text{Zn}_{0.99})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $4,2^\circ \text{K}$ средние локальные деформации отвечают энергии $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$. Из табл. 2 следует, что в кристаллах с содержанием Ni около 1, 3 и 10% δH убывает при понижении температуры. Однако в $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ δH при $4,2^\circ \text{K}$ заметно больше, чем при 77°K , что указывает на определенное несовершенство магнитных фрагментов и решетки в целом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материал предыдущего раздела показывает, что при фазовом переходе происходит резкое изменение симметрии кристалла $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кристаллов $(\text{M}, \text{Zn})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (мы не рассматриваем здесь переход в $\text{NiGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, так как его не удалось исследовать детально). Это изменение симметрии проявляется в спектре ЭПР и может быть связано с возникновением 6 неэквивалентных положений октаэдров $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ вместо одного в исходном состоянии. Изучение симметрии спектров ЭПР позволяет предположить, что после фазового перехода кристалл может включать набор из трех кристаллитов, развернутых друг по отношению к другу на 120° .

Действительно, найденная по спектрам ЭПР пространственная ориентация октаэдров $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ показывает, что несмотря на идентичность

их искажения отсутствует какой-либо элемент симметрии, переводящей их друг в друга в пределах одной группы симметрии. С другой стороны, видно, что октаэдры $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ попарно связаны плоскостью отражения и выделенные таким образом три пары совмещаются поворотом вокруг оси третьего порядка. В пользу кристаллитного набора говорит также изменение механических свойств кристалла после фазового перехода и ухудшение его прозрачности.

Выше было отмечено, что комплексные фториды $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ могут относиться к пр. гр. $R\bar{3}$, $R\bar{3}m$, $C2/m$ или $P2_1/c$. Недавнее рентгеноструктурное исследование [4] показало, что при комнатной температуре к последней относится $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Нагревание переводит его в группу $R\bar{3}m$. Можно предположить, что низкотемпературные фазы кристаллов $(\text{M}_x\text{Zn}_{1-x})\text{GeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ также относятся к моноклинной сингонии. Это заключение подтверждают следующие аргументы (группы $P2_1/c$ и $C2/m$ являются подгруппами индекса 3 группы $R\bar{3}m$ и $R\bar{3}$). Кристаллиты связаны друг с другом элементами симметрии (ось третьего порядка параллельная L_3), исчезающими при фазовом переходе. Позиции центров в кристаллите соответствуют элементам группы $P2_1/c$ ($C2/m$).

Приведенные выше соображения объясняют гистерезисный характер фазового перехода и позволяют понять происхождение структурных разновидностей рассматриваемого класса соединений.

При фазовом переходе изменяется также конфигурация октаэдров: заметно возрастает аксиальная составляющая кристаллического поля, понижается его симметрия. Опираясь на результаты работ [17, 18], можно, например, для октаэдров $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ оценить значение угла α между центральным ионом и двумя молекулами воды (расположенными в плоскости, перпендикулярной тригональной оси октаэдра) до и после фазового перехода*. Значения этого угла равны: α (300°K) $\simeq 89^\circ$; α (77°K) $\simeq 88^\circ 30'$. Следовательно, в результате перехода увеличивается вытянутость октаэдров $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ по оси третьего порядка, которые приобретают ромбическую компоненту искажения.

Рассмотрим теперь вопросы, связанные с природой обнаруженного фазового перехода. Реальная структура некоторых кристаллов рассматриваемого класса оказалась более сложной. Рентгеноструктурные расшифровки показали [1], что в $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеет место некоторая разупорядоченность, обязанный наличию двух неэквивалентных положений октаэдров фтора, не связанных какими-либо элементами симметрии, причем заселенность этих положений различна. В частности, в кристалле $\text{ZnGeF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эти заселенности относятся как 43 : 67.

Если исходить из того, что параметры и симметрия кристаллов $\text{ABF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ определяются природой и относительными размерами октаэдров $[\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{BF}_6]^{2-}$, то это равносильно утверждению, что параметры и симметрия кристаллов определяются возможностями упаковки комплексных ионов и энергией их взаимодействия. Особенности обсуждаемых комплексных фторидов — структурная неупорядоченность — может быть вызвана тем, что для образующих их структурных единиц существуют более одного положений или более одной ориентации в пространстве; в этих положениях они имеют близкие значения энергии.

В принципе неудивительно, что в этих различных положениях октаэдры могут иметь разные значения энергии. Например, они могут быть связаны с соседними октаэдрами, водородными связями разной длины.

* Тонкие расщепления Ni(II) имеют более сложное происхождение, и объяснение наблюдаемых значений D требует дополнительных исследований.

Отличаясь различной глубиной потенциальных ям, эти положения будут по разному заселены.

При изменении температуры разность энергий состояний может не оставаться постоянной. Действительно, при изменении температуры изменяются, в частности, линейные размеры кристалла, причем сильнее в тех направлениях, в которых слабее взаимодействия между соседями (соседи удалены на большие расстояния). Если разность энергий октаэдров, занимающих отличающиеся положения, уменьшится при некоторой температуре до нуля, в кристалле, в соответствии с теорией Ландау [19], возможен фазовый переход.

Именно такую схему можно предложить для понимания фазовых переходов, обнаруженных во фторогерманатах цинка, причем она имеет экспериментальные обоснования. Изучая кристаллы $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ с небольшими добавками железа (ионы Fe(III) замещают Ge(IV) в октаэдрах фтора), мы убедились, что и в этом случае существуют два положения октаэдров $[GeF_6]^{2-}$, различающихся разворотами вокруг тригональных осей. Прямые измерения зависимости интенсивности сигналов ЭПР Fe(III) от температуры показали, что отношение заселенностей двух положений октаэдров из атомов F при комнатной температуре равно 10 : 13 и стремится к единице при понижении температуры. В результате в германате цинка наблюдается фазовый переход.

В рамках такой модели можно понять различный ход зависимости температуры фазового перехода от природы и концентрации примесного иона, а также его наличие или отсутствие в кристаллах $ABF_6 \cdot 6H_2O$.

Фазовые переходы в $ZnGeF_6 \cdot 6H_2O$ являются переходами первого рода. Это прямо доказывается возможностью заморозить высокотемпературную фазу быстрым охлаждением кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ray, A. Zalkin, D. H. Templeton. *Acta Crystallogr.*, **B29**, 2741 (1973).
2. В. Г. Кузнецов, Ю. Е. Горбунова, П. А. Кузьмин, Е. С. Ковалева. *Ж. структ. химии*, **9**, 471 (1968).
3. W. C. Hamilton. *Acta Crystallogr.*, **15**, 353 (1962).
4. S. Syoama, K. Osaki. *Acta Crystallogr.*, **B28**, 2626 (1972).
5. В. Г. Кузнецов, Ю. Е. Горбунова, Е. С. Ковалева. *Ж. неорганической химии*, **13**, 1309 (1968).
6. Т. С. Ходашова. *Кристаллография*, **2**, 609 (1957).
7. R. P. Renrose, K. W. H. Stevens. *Proc. Phys. Soc.*, **A63**, 29 (1950).
9. А. Ю. Кожухарь, С. Н. Лукин, Г. А. Цинцадзе. *Физика твердого тела*, **17**, 1870 (1975).
9. J. Hayashi, K. Ono. *J. Phys. Soc. Japan*, **8**, 270 (1953).
10. B. Bleaney, D. J. E. Ingram. *Proc. Roy. Soc.*, **A205**, 336 (1951).
11. L. S. Dang, R. Buisson. *J. de Phys.*, **35**, 49 (1974).
12. B. Bleaney, D. J. E. Ingram. *Proc. Roy. Soc.*, **A208**, 143 (1958).
13. R. S. Rubins. *J. Chem. Phys.*, **60**, 4189 (1974).
14. R. S. Rubins. *Chem. Phys. Lett.*, **28**, 273 (1974).
15. И. В. Тананаев, К. А. Авдеевская. *Ж. неорганической химии*, **5**, 63 (1960).
16. P. R. Locher, S. Geschwind. *Phys. Rev. Lett.*, **11**, 333 (1965).
17. А. М. Леушин. В сб. *Парамагнитный резонанс*. Изд. Каз. гос. ун-та, 1964.
18. М. М. Зарипов, А. М. Зиятдинов, Ю. В. Яблоков, Р. Л. Давидович, Т. Ф. Левчишина. *Физика твердого тела*, **17**, 1164 (1975).
19. Л. Д. Ландау, Т. Ф. Лифшиц. *Статистическая физика*. «Наука», М., 1964.

Казанский физико-технический институт
КФ АН СССР
Институт химии
ДВНЦ АН СССР

Поступила в редакцию
13 января 1976 г.