

УДК 543.424.2:548.75:544.18:546.824

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСОФТОРОТИТАНАТОВ $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ И $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ© 2008 **Е.И. Войт***, В.А. Давыдов, А.А. Машковский, А.В. Войт*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**Статья поступила 27 марта 2007 г.**С доработки — 5 июля 2007 г.*

Методами колебательной спектроскопии в широком интервале температур изучены эффекты фазового перехода в соединениях $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$. Обнаружены изменения в спектрах этих кристаллов при ФП в области внутренних колебаний иона $[\text{TiOF}_5]^{3-}$. Проведено квантовохимическое моделирование колебательных спектров $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и сделаны соотнесения полос в спектре. Высказаны предположения о строении этого соединения и механизме структурного фазового перехода. Показано, что характер колебательных спектров исследуемых соединений при комнатной температуре определяется динамической неупорядоченностью комплексного аниона.

Ключевые слова: оксофторотитанат аммония, колебательные спектры, квантовая химия.

ВВЕДЕНИЕ

Оксофторотитанат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ — один из основных продуктов гидролиза $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, образующегося в результате фторирования титансодержащего сырья, впервые описан в [1]. Структура соединения определена в [2]. $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ кристаллизуется в структурном типе эльпасолита (кубическая сингония, $Fm\bar{3}m$, $Z=4$) и характеризуется наличием фтор-кислородного беспорядка, при котором атомы лигандов (F, O) статистически распределены по смешанной $24e+96j$ позиции ячейки $Fm\bar{3}m$. Как и во многих других оксифторидах, кристаллографический фтор-кислородный беспорядок скрывает истинную геометрию комплексного аниона $[\text{TiOF}_5]^{3-}$. Для уточнения структуры таких соединений можно использовать данные колебательной спектроскопии в сочетании с квантовохимическими расчетами. В частности, в [3] такой подход был применен для исследования оксофторотитанатов вольфрама. В [4] приведены ИК спектры с соотнесением частот для оксофторотитанатов со смешанными катионами A_2BTiOF_5 (A, B = Na, K, Rb, Cs, $A > B$), также кристаллизующихся в структурном типе эльпасолита. Подобные комплексы с однородными катионами A_3TiOF_5 (A = K, Rb, Cs), согласно данным [5], не являются кубическими при комнатной температуре и сочетают сегнетоэластические и сегнетоэлектрические свойства. Данные колебательной спектроскопии для этих комплексов отсутствуют.

В настоящей работе приведены колебательные спектры $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в сравнении с $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ в широком температурном интервале (300—80 K), на основе квантовохимических расчетов проведена их интерпретация. Сделаны выводы о возможных механизмах динамических процессов в решетке для соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы оксофторотитанатов $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ были синтезированы в лаборатории оптических материалов Института химии ДВО РАН и любезно предоставлены для исследова-

* E-mail: evoit@ich.dvo.ru

дования авторам статьи сотрудницей этой лаборатории к.х.н. Н.М. Лапташ. ИК спектры образцов в области $250\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ регистрировали с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 с разрешением 2 см^{-1} . Спектры КР были получены в диапазоне $70\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} в обратном рассеянии на Раман — Фурье-спектрометре RFS100/S. В качестве источника возбуждения использовали излучение Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм и мощностью 100 мВт для соединения $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ и 350 мВт для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$.

Квантовохимическое моделирование соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ было проведено в кластерном приближении с использованием комплекса GAMESS [6] на уровне теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала B3LYP. В качестве базиса для всех атомов использовали валентный базис SBKJCS [7] в сочетании с псевдорелятивистским остовным потенциалом, дополненный двумя диффузными *d*-функциями для атомов F и O. Все расчеты были выполнены на 16-процессорном Linux-кластере Института химии ДВО РАН с эффективным быстродействием 56 ГФлоп . В некоторых расчетах в качестве внешнесферных катионов вместо ионов аммония использовали ионы калия. Этот выбор был обусловлен тем, что ионные радиусы калия и аммония практически совпадают, в то же время выбор шарообразного иона калия вместо тетраэдрического иона аммония, с одной стороны, моделирует быстрое вращение ионов аммония, наблюдаемое при температурах выше 80 К , как будет показано ниже, а с другой — значительно упрощает процедуру оптимизации исследуемых кластеров.

Расчет энергетических параметров и колебательных спектров для модельных кластеров осуществляли с оптимизацией всех геометрических параметров для группировки $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ с фиксированными внешнесферными катионами в позициях, определенных по рентгеноструктурным данным. Точность оптимизации во всех расчетах была не хуже $0,1\text{ кДж/моль}$. На рис. 1 приведены колебательные спектры соединений $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$, измеренные при различных температурах, а также спектры, рассчитанные для кластера $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$. Результаты соотнесения полос приведены в таблице. На рис. 2 приведены кластеры, использованные в квантовохимических расчетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизация геометрических параметров кластера $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ с локальной симметрией C_{4v} приводит к трем различным расстояниям $R(\text{Ti—O}) = 1,714\text{ \AA}$, $R(\text{Ti—F}) = 2,015\text{ \AA}$, $R(\text{Ti—F}') = 2,151\text{ \AA}$ (здесь F' — аксиальный атом фтора). При учете взаимодействия с внешнесферным окружением оптимальные расстояния укорачиваются — $1,696$, $1,980$, $2,090\text{ \AA}$ для кластера $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ (C_{4v}) (см. рис. 2, а) и $1,680$, $1,972$, $1,970$, $2,087\text{ \AA}$ для кластера $[(\text{NH}_4)_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ (C_{2v}) (см. рис. 2, б). Рентгеноструктурный анализ показывает в структуре соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ расстояния $\text{Ti—(O, F)} = 2 \times 1,845$ и $4 \times 1,892\text{ \AA}$ [2].

При сопоставлении колебательных спектров изоструктурных при комнатной температуре соединений $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ видно, что замещение тетраэдрических катионов сферическими приводит к большей степени упорядочения кубической структуры $Fm\bar{3}m$ и, соответственно, к лучшему разрешению полос в колебательных спектрах (см. рис. 1). Спектры соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ имеют более широкие размытые полосы вследствие дополнительного беспорядка, вносимого катионами аммония.

В экспериментальных колебательных спектрах (см. рис. 1, а—г) присутствует интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом в области $\sim 870\text{—}900\text{ см}^{-1}$, которую следует отнести к валентному колебанию Ti—O , что подтверждается квантовохимическими расчетами (см. рис. 1, д, е). Высокочастотное положение полосы отвечает кратной связи Ti=O в оксофторотитановой группировке и соответствует более короткому расстоянию Ti—O по сравнению с расстояниями Ti—F и $\text{Ti—F}'$.

Следует отметить, что положение полос, отвечающих за валентные колебания $\nu(\text{TiF}')$ и $\nu(\text{TiO})$ симметрии A_1 , наиболее чувствительно к влиянию внешнесферного окружения (см. таблицу). Введение в расчет катионов значительно влияет на положение этих полос в спектре. Полосу в экспериментальном ИК спектре (см. рис. 1, а, б) соединения $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ в области

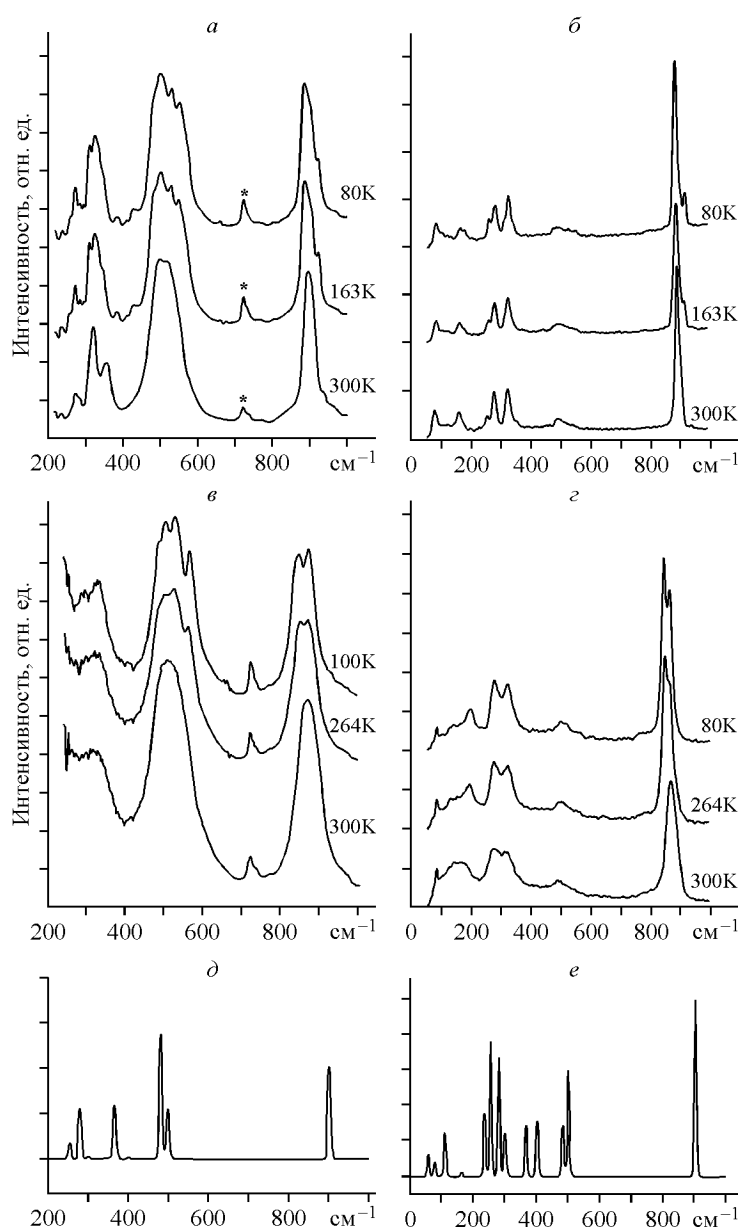
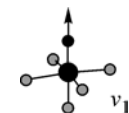
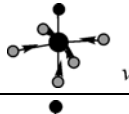
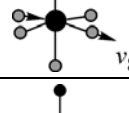
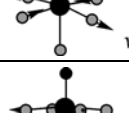
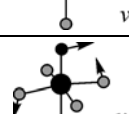
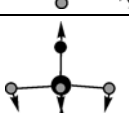

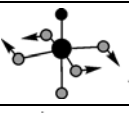
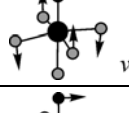
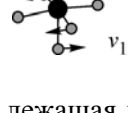
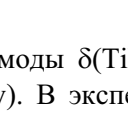


Рис. 1. Колебательные спектры кристаллов $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ (a — ИК, $б$ — КР), $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ($в$ — ИК, $г$ — КР) и рассчитанные спектры кластера $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ ($д$ — ИК, $е$ — КР)

353 см^{-1} мы относим к колебанию $\nu(\text{TiF}')$. В спектре соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ эта полоса плохо разрешена (см. рис. 1, $в, г$).

Интенсивная в ИК спектре широкая полоса из нескольких составляющих в области 430 — 550 см^{-1} соответствует колебаниям центральный атом — экваториальные атомы фтора и, по результатам расчета, включает в себя три колебательные моды: $\nu_s(\text{TiF}_4)$ симметрии A_1 , $\nu_{as}(\text{TiF}_2)$ симметрии E , $\nu(\text{TiF}_4)$ симметрии B_2 (см. рис. 1, a — $г$, таблицу). Колебание $\nu(\text{TiF}_4)$ симметрии B_2 в спектрах при комнатной температуре не проявляется. Находящиеся ниже 320 см^{-1} полосы следует отнести к деформационным колебаниям в анионе $[\text{TiOF}_5]^{3-}$. Теоретически для симметричного (C_{4v}) кластера $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ в этой области должны быть хорошо видны три основные полосы $\delta(\text{TiO})$ и $\delta(\text{TiF}')$ симметрии E и $\gamma(\text{TiF}_4)$ симметрии A_1 . В экспериментальных ИК и КР спектрах в этом диапазоне проявляются две широкие основные полосы ~ 320 и 279 см^{-1} , причем последняя имеет большую интенсивность в КР спектре. Их мы отнесли к деформационным

Экспериментальные и рассчитанные частоты в колебательных спектрах кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ и $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ вместе с соотношением линий

ν , cm^{-1}	Интенсивность		$\nu_{\text{эксп.}}, \text{cm}^{-1}$				Соотнесение		
	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР			
	[$\text{K}_{14}\text{TiOF}_5$] ¹¹⁺ (C_{4v}) DFT/B3LYP/SBKJC+2d		$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$		$\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$				
903	9,5	53,6	874	873	897	897	A1		$\nu(\text{TiO})$
499	2,1	4,8	516	505—494	516—490	497	A1		$\nu_s(\text{TiF}_4)$
482	9,2	0,3	—	—	—		E		$\nu_{as}(\text{TiF}_2)$
401	0,0	1,1	—	—	—	430	B2		$\nu(\text{TiF}_4)$
366	2,3	1,2	352	—	355	—	A1		$\nu(\text{TiF}')$
280	0,6	1,6	335 320	320	322	325	E		$\delta(\text{TiOF}')$
299	0,0	0,9	291 280	280	279 273	279	A1		$\gamma(\text{TiF}_4)$
254	0,1	1,8	—	256	—	256	E		$\delta(\text{TiF}'\text{O})$
234	0,0	1,7	—	—	—	—	B1		$\delta(\text{TiF}_4)$
161	0,0	0,01	—	168	—	162	B2		$\delta(\text{TiF}_4)$
108	1,0	0,2	—	145	—	—	E		$\delta(\text{TiOF}'+\text{TiF}_2)$

колебаниям $\delta(\text{TiO})$ симметрии E и $\gamma(\text{TiF}_4)$ симметрии $A1$. Полоса, лежащая в области 256 cm^{-1} , видимая в КР спектре, отнесена к колебанию $\delta(\text{TiF}')$ симметрии E .

Ниже 200 cm^{-1} лежат оставшиеся три внутримолекулярные моды $\delta(\text{TiF}_4)$ симметрии $B1$, $\delta(\text{TiF}_4)$ симметрии $B2$ и $\delta(\text{TiOF}'+\text{TiF}_2)$ симметрии E (см. таблицу). В экспериментальных КР спектрах две последние скрыты под одной широкой полосой.

Значительное уширение линий внутренних колебаний комплексного аниона, слабо зависящее от температуры вдали от точек фазовых переходов (ФП), и отсутствие позиционного расщепления всех мод говорит о структурной неупорядоченности исследуемых соединений, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

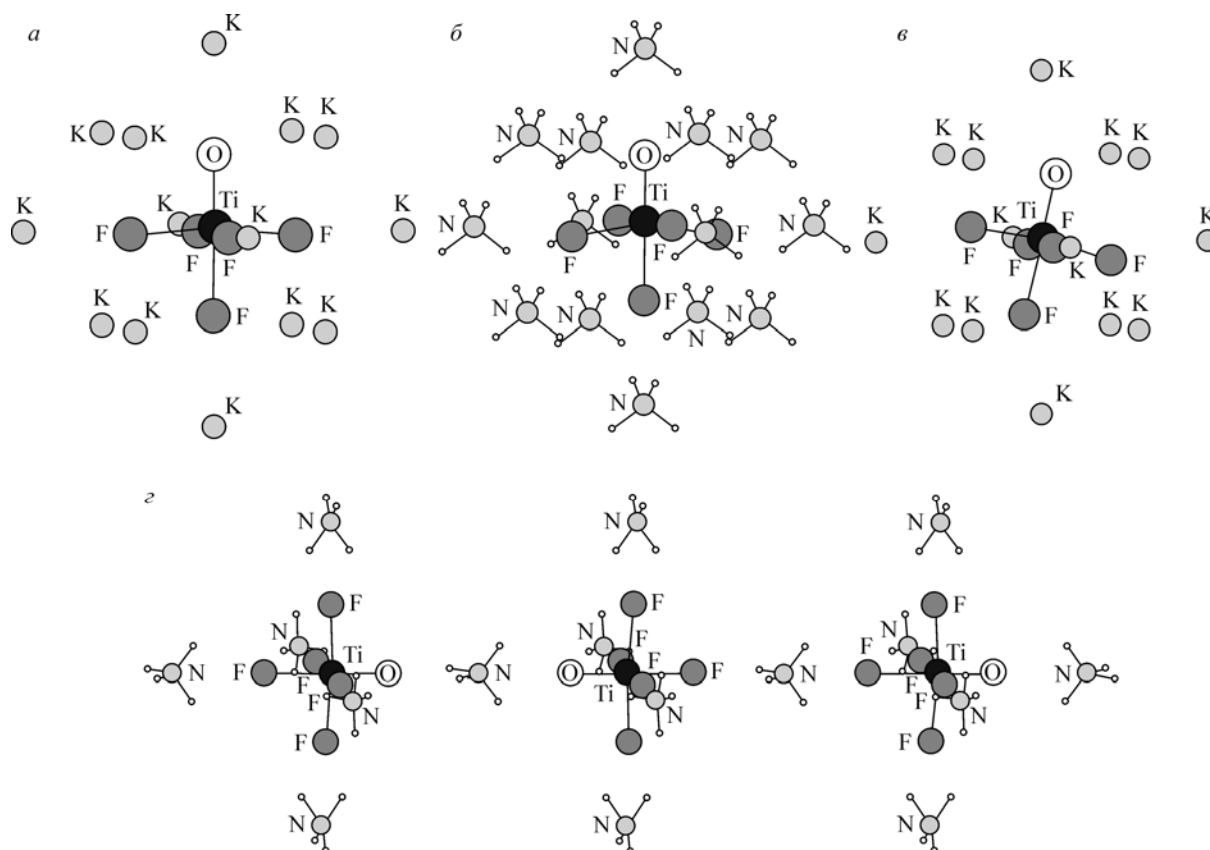


Рис. 2. Рассчитанные кластеры: *a* — $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ (C_{4v}), *б* — $[(\text{NH}_4)_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ (C_{2v}),
в — $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ (C_s) (локальный минимум), *з* — $[(\text{NH}_4)_{16}(\text{TiOF}_5)_3]^{7+}$

В литературе [8] отмечено, что фторозельпасолиты при уменьшении температуры претерпевают структурный ФП с понижением симметрии из кубической в тетрагональную и далее в моноклинную фазу. Для исследования структурных изменений изучаемых соединений при ФП были измерены колебательные спектры в интервале температур от 300 до 80 К (см. рис. 1, *a—z*). Для $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ обнаружено, что температура перехода в тетрагональную фазу составляет 163 ± 2 К. Для $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ температура ФП 264 К была определена ранее калориметрическими методами [9] и полностью согласуется с наблюдаемыми изменениями в колебательных спектрах. Возникновение в измеренных колебательных спектрах дополнительных линий и появление позиционного расщепления полос свидетельствует о структурных перестройках исследуемых соединений ниже точки ФП. Также наблюдается затормаживание динамических процессов, что выражается в уменьшении полуширины линий. Наличие сложных динамических процессов в исследуемом температурном диапазоне подтверждено ранее проведенными ЯМР ^{19}F и ^1H исследованиями в [10].

В [11] представлен возможный механизм перестройки структуры соединений со структурной эльпасолита Rb_2KCrF_6 , Rb_2KGaF_6 при ФП из кубической в тетрагональную фазу. Предложенный механизм перехода состоит в развороте одного из каждого пяти октаэдрических анионов в кубической структуре на 45° , что приводит к изменению координации катионов калия.

Для исследования подобного механизма ФП были рассчитаны полные энергии кластеров $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$, $[(\text{NH}_4)_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ при развороте центрального аниона $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ вокруг оси F—Ti—F . В этих расчетах положение внешнесферных катионов закреплялось в кристаллографических положениях, а геометрию комплексного аниона оптимизировали в каждой точке с наложением ограничения на угол поворота связи Ti—O . Пример такого кластера приведен на рис. 2, *в*. На рис. 3 представлена зависимость полученной энергии от угла разворота комплекс-

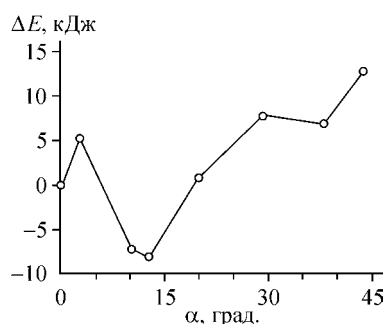


Рис. 3. Изменение энергии кластера $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ при развороте оксофтортитанатной группировки

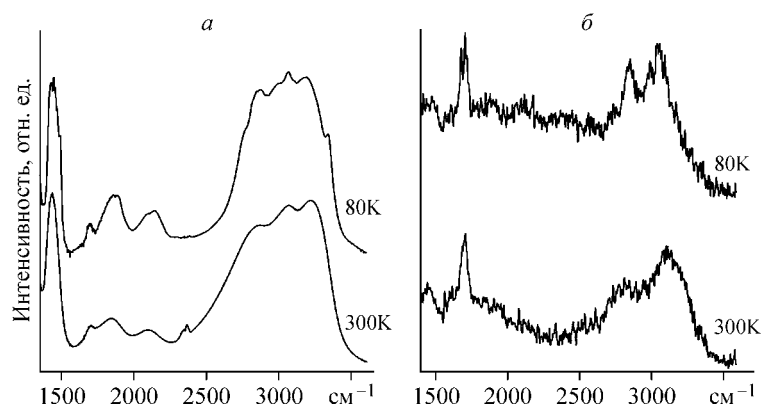


Рис. 4. Спектры соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в области внутренних колебаний аммонийных групп: а — ИК, б — КР

ного аниона для кластера $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$. Видно, что в области 13° существует минимум полной энергии. Барьер подобного вращения не превосходит 20 кДж/моль и допускает возможность реализации в структуре соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ динамических процессов, связанных с вращением оксофтортитанатных группировок при комнатной температуре. Наличие такого минимума связано с образованием максимального перекрытия атомных орбиталей кислорода с внешнесферными катионами. Рассчитанные по Малликену эффективные заряды лигандов указывают на то, что атом кислорода обладает наибольшим отрицательным зарядом ($Q_{\text{O}} = -0,70e$ в C_{4v} и $-0,72e$ в C_s , $Q_{\text{F}'} = -0,63e$ в C_{4v} и $-0,64e$ в C_s , $Q_{\text{F}_{\text{экв}}} = -0,61e$ в обеих конфигурациях), и поворот комплексного аниона приводит к координации кислородного лиганда к наиболее положительно заряженным участкам катионного окружения. Действительно, анализ малликеновских заселенностей связей лиганд—калий показывает, что суммарная заселенность связей O—K при повороте увеличивается с 0,106 до 0,145e. В то же время суммарная заселенность связей F'—K и F—K (на один атом фтора) практически не изменяется (с 0,085 до 0,087e и с 0,081 до 0,079e соответственно). Результаты расчетов позволяют предположить, что наиболее вероятный механизм ФП с понижением симметрии в исследуемых соединениях связан с поворотом комплексного аниона до обнаруженного минимума полной энергии. При комнатной температуре, по-видимому, осуществляется прецессия оксофтортитанатного иона с углом отклонения $10\text{--}15^\circ$, что косвенно подтверждается видом карты электронной плотности кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ [2].

Расчет колебательного спектра для кластера $[(\text{NH}_4)_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$ (C_{2v}) в наиболее симметричном положении показал наличие мнимых частот, что также свидетельствует о неустойчивости наиболее симметричной конфигурации. Найденные мнимые частоты соответствуют колебанию оксофтортитанатной группировки, совпадающему по направлению с моделируемым вращением (см. рис. 2, в).

Предложенная динамическая модель позволяет объяснить некоторые особенности изменения колебательных спектров исследуемых соединений при понижении температуры. Так, для соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ отдельно стоящая полоса валентного колебания $\nu(\text{TiO})$ симметрии A_1 871 см^{-1} (см. рис. 1, в, г) в непосредственной близости от ФП линейно изменяет свое спектральное положение в низкочастотную область, что можно связать с восстановлением связей атома кислорода с катионами. В точке ФП 264 К линия расщепляется на две компоненты. При дальнейшем охлаждении каждая из компонент образовавшегося дублета продолжает сдвигаться по частоте и сужаться. Такие изменения спектра при ФП можно связать с процессами замедления динамических процессов и постепенным увеличением времени жизни конфигураций с различным катионным окружением, как, например, кластеры, показанные на рис. 2, а и в. Возникно-

вление дополнительной линии в спектре симметрии A_1 при охлаждении было замечено ранее для соединения Rb_2KFeF_6 в [12], но ее происхождение было приписано резонансу Ферми.

Область, ответственная за колебания атомов фтора в экваториальной плоскости, также обнаруживает подобные изменения (см. рис. 1). После ФП форма полосы в ИК спектре значительно усложняется, разделение пиков на составляющие показывает, что в этой области находится не менее четырех линий, что также можно связать с изменением положения оксофтортитанатного иона в катионном окружении. В области деформационных колебаний для изучаемых соединений при понижении температуры также наблюдается усложнение контуров полос.

На рис. 4 приведены колебательные спектры $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ в области внутренних колебаний ионов аммония. Видно, что при понижении температуры серьезных изменений в форме и ширине полос в этих спектрах не происходит. Вероятно, до 80 К катионы аммония остаются динамически подвижны и ориентационно неупорядочены в структуре, о чем свидетельствует большая ширина линий их внутренних колебаний. Ионы аммония при комнатной температуре совершают неупорядоченные "перескоки" с изменением положения центра масс по равновероятным положениям, что соответствует данным рентгеноструктурного анализа [2] и ЯМР ^1H [10]. В результате таких "перескоков" ионы аммония приобретают форму почти правильного тетраэдра с мгновенной симметрией, близкой к T_d [13]. Ниже точки ФП можно заметить появление дополнительной слабой полосы в области 3330 см^{-1} , связанной, предположительно, с влиянием решетки в результате частичного упорядочивания ионов аммония [13].

Необходимо отметить, что в КР спектре соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ после ФП появляется широкая полоса в области $190\text{—}200\text{ см}^{-1}$. С понижением температуры ее полуширина уменьшается, а интенсивность возрастает (см. рис. 1, ε). Исходя из того, что в спектре $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ подобной полосы не обнаружено, можно предположить, что она соответствует решеточным колебаниям ионов аммония. Для проверки этого предположения был произведен расчет колебательного спектра тройного кластера $[(\text{NH}_4)_{16}(\text{TiOF}_5)_3]^{7-}$ (см. рис. 2, ε). В этом расчете, помимо оптимизации геометрии комплексных анионов $[\text{TiOF}_5]^{3-}$, проведена оптимизация геометрии и положения катионов $[\text{NH}_4]^+$, находящихся между комплексными анионами. В рассчитанных для этого кластера колебательных спектрах присутствует интенсивная линия при 201 см^{-1} , соответствующая решеточным симметричным колебаниям катионов аммония, а также мнимая частота, связанная с вращением $[\text{NH}_4]^+$. При 80 К полосы, ответственные за колебания аммония, хорошо очерчены, но имеют значительную полуширину, что позволяет сделать вывод о сохранении реориентаций катионов. Полное упорядочивание протонной подсистемы происходит при значительно более низких температурах [14]. При температуре 80 К начинается раздвигание линий, что большинство исследователей связывают с удвоением элементарной ячейки [14].

Таким образом, выполненное исследование, а также литературные данные [2, 10, 11] позволяют сделать следующие выводы.

При комнатной температуре в результате динамических процессов в решетке (быстрая прецессия анионов $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ и реориентации аммонийных групп) колебательный спектр соединения $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ может быть описан, исходя из симметрии элементарной ячейки C_{4v} . При этом отдельные полосы имеют значительную ширину. Позиционного расщепления полос не наблюдается.

При понижении температуры в оксофторозельпасолитах происходит ФП с понижением симметрии из кубической в тетрагональную и далее в моноклинную фазу. Механизм ФП может быть связан с поворотом комплексного аниона. Показано, что барьер такого вращения в оксофторотитанате аммония не превышает 20 кДж/моль , а на поверхности потенциальной энергии присутствует локальный минимум, соответствующий конфигурации с пониженной симметрией. Затормаживание динамических процессов при ФП приводит к увеличению времени жизни оксофторотитанатных группировок в состояниях рассчитанных локальных минимумов, что, в свою очередь, приводит к усложнению контуров полос внутренних колебаний группировки $[\text{TiOF}_5]^{3-}$, появлению позиционного расщепления и уменьшению их ширины в экспериментальных спектрах. В области $190\text{—}200\text{ см}^{-1}$ появляется широкая полоса, соответствующая симметричным решеточным колебаниям ионов аммония.

При 80 К в решетке исследуемых соединений еще продолжают динамические процессы, связанные с реориентацией аммонийных группировок. Линии, ответственные за внутренние колебания ионов аммония, остаются широкими без тонкой структуры и отвечают тетраэдрической группировке, что свидетельствует о сохранении реориентаций катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laptash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A.* // J. Fluor. Chem. – 1999. – **99**. – P. 133 – 137.
2. *Udovenko A.A., Laptash N.M., Maslennikova I.G.* // Ibid. – 2003. – **124**. – P. 5 – 15.
3. *Войт Е.И., Войт А.В., Машковский А.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 4. – С. 661 – 669.
4. *Dehnicke K., Pausewang G., Rüdorf W.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1969. – **366B**. – S. 64 – 72.
5. *Fouad M., Chaminade J.P., Ravez J., Hagenmuller P.* // Rev. Chim. Miner. – 1987. – **24**. – P. 1 – 9.
6. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
7. *Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P.* // Canad. J. Chem. – 1992. – **70**. – P. 612 – 630.
8. *Флеров И.Н., Горев М.В.* // Физика тверд. тела. – 2001. – **43**, № 1. – С. 124 – 131.
9. *Флеров И.Н., Горев М.В., Фокина В.Д. и др.* // Там же. – 2004. – **46**, № 5. – С. 888 – 894.
10. *Tkachenko I.A., Kavun V.Ya., Laptash N.M.* // Internat. Symp. Summer School in S.-Petersburg "Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter" 9–13 July, 2006. – P. 113.
11. *Zuniga F.J., Tressaud A., Darriet J.* // J. Solid State Chem. – 2006. – **179**. – P. 3682 – 3689.
12. *Couzi M., Khairoun S., Tressaud A.* // Phys. Stat. Solidi. – 1986. – **98A**. – P. 423 – 429.
13. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – N. Y.: John Wiley & Sons, 1977.
14. *Ванькевич А.В., Попков Ю.А., Таранова И.А.* // Физика низких температур. – 2001 – **27**, № 1. – С. 80 – 89.