

# ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ОКСОФТОРТИТАНАТОВ $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ , $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ , $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ НА ОСНОВЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Ю. Белолипецв<sup>1</sup>, Е. И. Войт<sup>1</sup>, В. И. Харченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии ДВО РАН, Владивосток

<sup>2</sup> Дальневосточный государственный технический университет

Поступила в редакцию 30.08.2010 г.

**Аннотация.** На основе квантовохимического моделирования сделаны соотнесения полос в колебательных спектрах соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$  и проведена оценка влияния ионной подвижности на спектральные характеристики данных оксофтортитанатов. Методами колебательной спектроскопии в широком интервале температур изучены эффекты фазового перехода в этих соединениях. Обнаружены изменения в спектрах этих кристаллов при фазовом переходе в области внутренних колебаний ионов  $\text{TiOF}_5^{3-}$ ,  $\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5^{3-}$  и в области колебаний внешнесферных катионов  $\text{NH}_4^+$ . Сделаны предположения о механизмах фазового перехода. Показано, что динамическая неупорядоченность комплексного аниона и диффузия катионов существенно влияют на характер колебательных спектров исследуемых соединений при комнатной температуре.

**Ключевые слова:** квантовохимическое моделирование, ионная подвижность, колебательный спектр, фазовый переход, оксофтортитанат аммония, оксофтортитанат рубидия калия, пероксофтортитанат аммония.

**Abstract.** Assignments of bands in the vibrational spectra of  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$  and estimation of ionic mobility influence on their spectral characteristics were done on the basis of quantum chemical simulations. Effects of the phase transition in these compounds were studied by vibrational spectroscopy in the wide range of temperature. Changes in spectra of these crystal at the phase transition were found in the area of internal vibrations of  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ ,  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3-}$  ions and in the area of vibrations of external sphere cations  $\text{NH}_4^+$ . Assumptions were given on mechanism of the phase transition. Dynamic disorder of the complex anion and cation diffusion was shown to influence greatly upon vibrational spectra characteristics of the studied compounds at room temperature.

**Keywords:** quantum chemical simulation, ionic mobility, vibrational spectrum, phase transition, ammonium oxofluorotitanate, rubidium potassium oxofluorotitanate, ammonium peroxyfluorotitanate.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из специфических свойств оксофторидных соединений является ориентационная неупорядоченность полярных анионов в структурах кристаллов в определенных температурных интервалах [1]. Определение физико-химических условий кристаллографического упорядочения анионов в решетке необходимо для получения новых нецентральносимметричных структур, обладающих перспективными сегнето-, пьезоэлектрическими свойствами [1, 2].

Соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  (I),  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  (II),  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$  (III) в высокотемпературной фазе обладают кубической симметрией с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ . При понижении температуры эти соединения претерпевают фазовый

переход (ФП) из кубической ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ) в тетрагональную ( $I4m$ ,  $Z=10$ ). Тем не менее, их строение остается до конца не определенным и активно обсуждается в литературе [3—7].

В настоящем исследовании методами теории функционала плотности (ТФП) и колебательной спектроскопии изучены эффекты фазового перехода (ФП) в соединениях  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$ . Обнаружены изменения в спектрах этих соединений при ФП в области внутренних колебаний ионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$ ,  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3-}$ . Высказаны предположения об их строении и о механизмах структурного ФП. Проведено квантовохимическое моделирование подвижности анионов в решетке. Показано, что при комнатной температуре кристаллическая решетка этих соединений характеризуется динамической неупорядоченностью комплексного аниона и диффузией катионов.

Рассчитанные длины связей в модельных ионах, Å

Модельный ион	$d(\text{O}-\text{O})$	$d(\text{Ti}-\text{O})$	$d(\text{Ti}-\text{Fx4})$	$d(\text{Ti}-\text{F}')$
$[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$	—	1.696	1.980	2.090
$[(\text{NH}_4)_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$	—	1.680	1.972	2.087
$[\text{K}_{14}\text{TiO}_2\text{F}_5]^{11+}$	1.458	1.925	1.950, 2.013	1.990

## МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Квантовохимическое моделирование проведено программным комплексом GAMESS [8] в рамках теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом B3LYP. Для всех атомов использован псевдорелятивистский базис SBKJCS с добавлением двух диффузных d-функций на атомах F, O.

ИК-спектры образцов в области 250—4000  $\text{см}^{-1}$  зарегистрированы на спектрометре Shimadzu FTIR Prestige-21, спектры КР получены в диапазоне 70—3600  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 2  $\text{см}^{-1}$  в обратном рассеянии на спектрометре RFS100/S (Nd:YAG лазер, 1064 нм, 100 мВт). Температура образцов изменялась с шагом 2° в диапазоне 80—300 К.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно рентгеноструктурным данным, лиганды в соединении I неразличимы и разупорядочены по смешанным позициям  $24e+96j$  элементарной ячейки эльпасолита [9]. Аммонийные группы с атомом N в позиции  $8c$  структурно упорядочены, а в позиции  $4b$  — разупорядочены, в соответствии с занимаемым местом в решетке. Соединение II изоструктурно соединению I [6]. Рентгеноструктурные данные по соединению III свидетельствуют о статистической неупорядоченности атомов фтора и кислорода [10]. Анион  $[\text{Ti}(\text{O})_2\text{F}_5]^{3-}$  характеризуется октаэдрическим строением, а пероксогруппа статистически занимает одну из вершин октаэдра. Атомы F остаются упорядоченными ( $24e$ ). Таким образом, видно, что кристаллографическая фтор-кислородная неупорядоченность при нормальной температуре в I—III скрывает истинную геометрию анионов и ведет к нивелированию перспективных полярных свойств материала.

**$(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  (I),  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  (II).** Рассчитанные оптимальные длины связей Ti-O(F) для модельных ионов  $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$  (симметрия  $C_{4v}$ ),  $[(\text{NH}_4)_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$  ( $C_{2v}$ ) (рис. 1а, б) (F — экваториальные, F' — аксиальный атомы фтора) представлены в табл. 1. Со-

гласно рентгено-структурным данным [9] атомы F и O неразличимы, в структуре соединения I найдены два различных средних межатомных расстояния Ti-(O,F): 1.845 и 1.892 Å.

Исходя из лучшего разрешения полос колебательных спектров соединения II по сравнению с соединением I (рис. 2), можно сделать вывод о том, что замещение катионов с тетраэдрической симметрией катионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  щелочных металлов, обладающими сферической симметрией, приводит к возрастанию степени упорядоченности кристаллической решетки. В экспериментальных спектрах (рис. 2 а—з) наблюдается интенсивная широкая полоса с максимумом в области 870—900  $\text{см}^{-1}$ , которую следует отнести к валентному колебанию  $\nu(\text{Ti}-\text{O})$  [11]. Высокочастотное положение этой полосы соответствует кратной связи Ti=O в оксофторотитаном анионе. Интенсивная полоса в ИК спектре из нескольких составляющих в области 430—550  $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям Ti-F (экваториальные атомы фтора). Находящиеся ниже 320  $\text{см}^{-1}$  полосы относятся к деформационным модам в  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  [11].

Для исследования структурных изменений соединений I и II при ФП были получены колебательные спектры в интервале температур 80—300 К (рис. 2 а—з). По изменениям в спектрах установлено, что температура перехода в тетрагональную фазу для I составляет 264 К, что совпадает с результатами определения калориметрическими методами [7]. Было сделано предположение, что при температурах ниже 264 К происходит упорядочивание анионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  и катионов  $\text{NH}_4^+$ , находящихся на осях  $C_4$ , по двум возможным направлениям. В II с щелочными катионами также наблюдается большое изменение энтропии ( $\Delta S \approx R \ln 8$  [6]) при ФП, хотя возможность разупорядочения в катионной решетке на оси  $C_4$  маловероятна.

По результатам исследования калориметрическими методами температура ФП в II составляет 215 К [6], а по данным колебательной спектроскопии изменения в спектрах в области колебаний иона  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  зафиксированы при более низкой темпера-

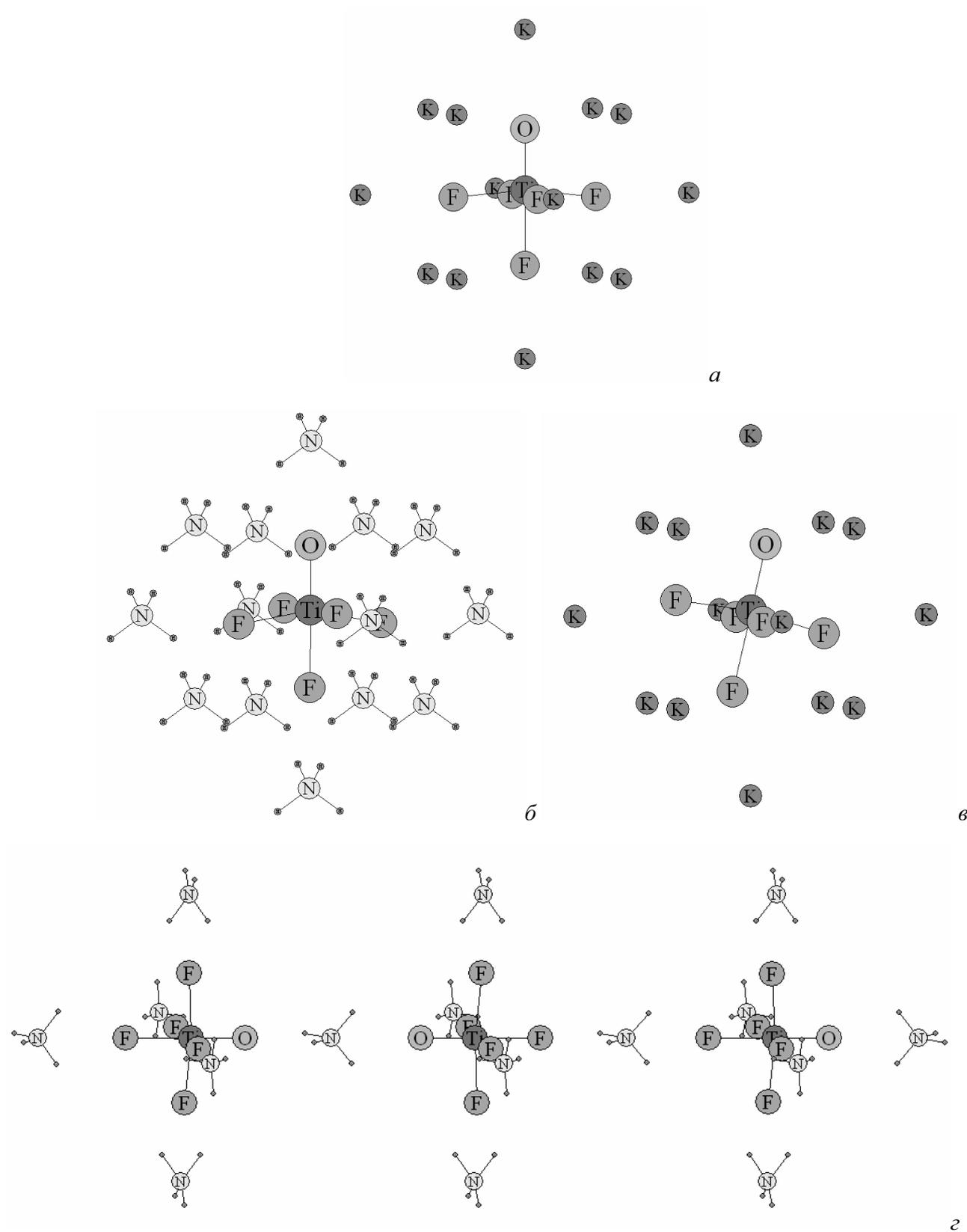


Рис. 1. Модельные кластеры: а —  $[K_{14}TiOF_5]^{11+}$  ( $C_{4v}$ ), б —  $[(NH_4)_{14}TiOF_5]^{11+}$  ( $C_{2v}$ ), в —  $[K_{14}TiOF_5]^{11+}$  ( $C_1$ ) (локальный минимум), г —  $[(NH_4)_{16}(TiOF_5)_3]^{7+}$  ( $C_{2v}$ )

туре 163 К и отнесены к этому же ФП [11]. Для объяснения большого значения изменения энтропии  $\Delta S$  при ФП в работе [6] сделано предположение о разупорядочении в октаэдрической подсистеме и смещении атомов Rb в позиции 8с. Из исследований соединений I и III известно, что замещение ионной группы  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  более сложной  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3-}$  приводит к расширению температурной области существования кубической фазы [5, 7]. Соединение III

обнаруживает ФП в интервале температур 225—227 К [5], но характеризуется меньшим значением изменения энтропии ( $\Delta S \approx 0.1 R$  или  $0.2R + R \ln 2$ , в зависимости от способа синтеза), что объясняется фазовым переходом типа смещения [5], связанным только с поворотами анионов  $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3-}$ .

На основании спектров I и II (рис. 2) можно предположить, что появление позиционного расщепления полос в области внутренних колебаний

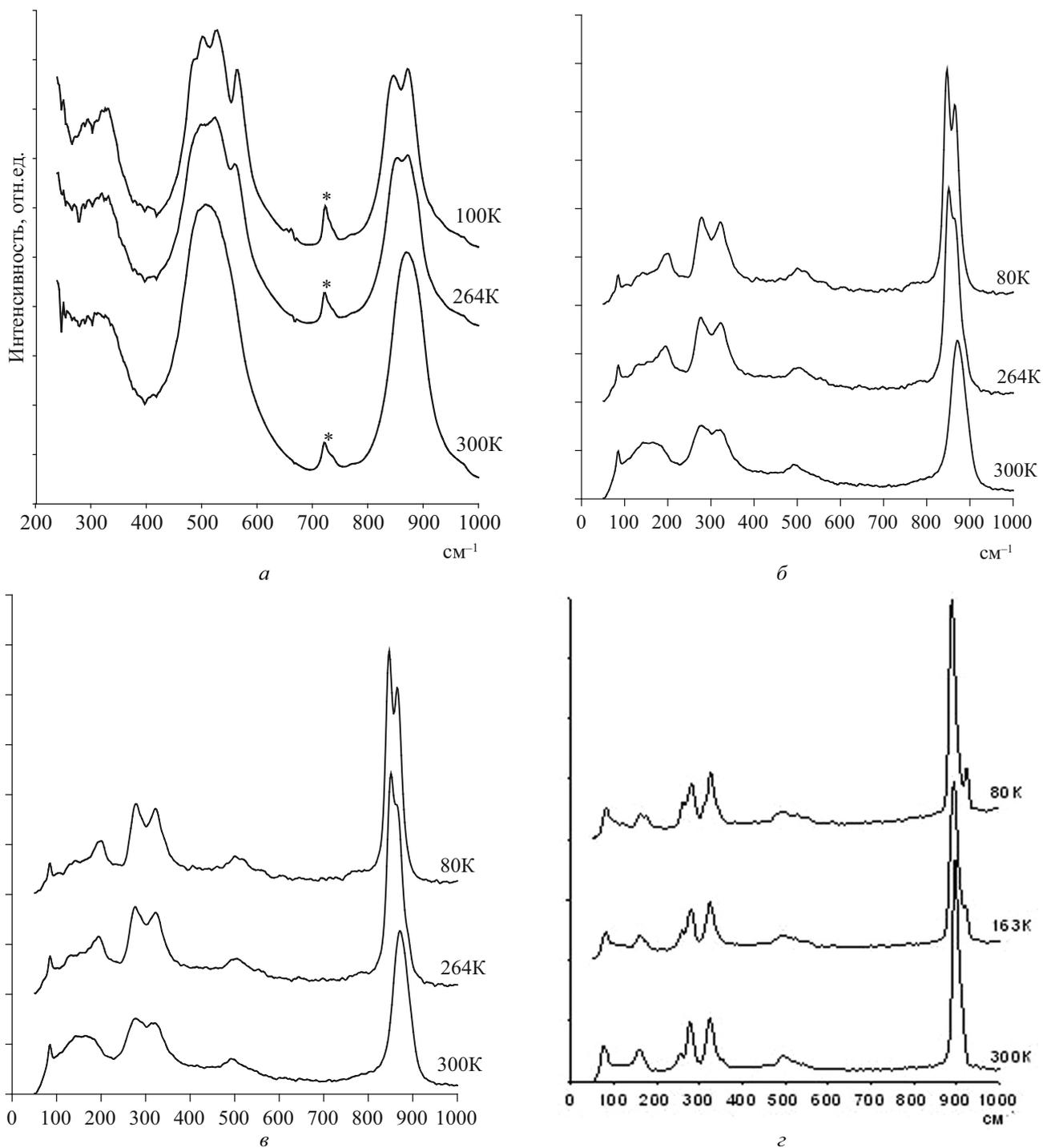


Рис. 2. Экспериментальные колебательные спектры соединений I (а — ИК, б — КР), II (в — ИК, г — КР)

анионов свидетельствуют о структурных перестройках при ФП. При понижении температуры происходит расщепление полосы валентных колебаний Ti–O на две составляющие и расщепление широкой полосы, соответствующей различным колебаниям Ti–F, на несколько составляющих. Уменьшение полуширин линий при понижении температуры соответствует затормаживанию динамических процессов в решетке и уменьшению энергии тепловых колебаний атомов, что подтверждается данными ЯМР  $^{19}\text{F}$  и  $^1\text{H}$  [3].

В работе [12] предложен возможный механизм ФП в соединениях со структурой эльпасолита  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6$  в тетрагональную фазу ( $I4/m$ ), заключающийся в повороте части (1/5) октаэдрических анионов в решетке катионов на  $45^\circ$  вокруг оси  $C_4$ . ФП приводит к изменению координации катионов  $\text{K}^+$  без изменения их положения и к понижению симметрии решетки.

На этом основании нами была проведена оптимизация структуры центрального аниона в окружении фиксированных внешнесферных катионов на примере модельной группировки  $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$  в симметрии  $C_1$ . Поскольку ионные радиусы катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  близки, то моделирование находящихся в реориентационном движении катионов аммония  $\text{NH}_4^+$  проведено с помощью катионов калия [3]. В найденной оптимальной конфигурации (рис. 1б) атом кислорода отклонен от симметричного положения на  $7^\circ$ , энергия этой конфигурации меньше на 21.3 кДж/моль энергии конфигурации на рис. 1а.

Для изучения возможного механизма ФП [12] были рассчитаны полные энергии модельных ио-

нов  $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$  ( $C_1$ ) при повороте центрального аниона  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  вокруг осей F–Ti–F и O–Ti–F' из полученного минимума энергии. Моделируемые вращения соответствуют направлениям рассчитанных мнимых колебаний в группировке с симметрией  $C_{4v}$ . На рис. 3а представлена зависимость изменения рассчитанной энергии системы  $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$  от угла поворота.

Можно предположить, что наиболее вероятный механизм ФП в соединениях I и II связан с поворотом комплексного аниона до обнаруженного минимума полной энергии. Барьер вращения в этих соединениях не превышает 30 кДж/моль, что допускает возможность реализации в структуре соединений I и II динамических процессов, связанных с вращением оксофтортитанатных группировок. Рассчитанное значение барьера вращения хорошо согласуется с величиной энергии активации перехода ионов  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  от «жесткой решетки» к их реориентации, определенной из данных ЯМР  $^{19}\text{F}$  для соединения I (27.5 кДж/моль) и II (29.0 кДж/моль) [3]. При комнатной температуре возможна прецессия оксофтортитанатного иона в отклоненном состоянии, что косвенно подтверждается видом карты электронной плотности кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  [9] и данными ЯМР [3].

Предложенная динамическая модель позволяет объяснить некоторые особенности изменения колебательных спектров соединений I, II при понижении температуры (рис. 2 а–з). В спектрах I и II мода  $\nu(\text{TiO})$  ( $871\text{ см}^{-1}$ ) при понижении температуры смещается в низкочастотную область, что можно связать с частичным восстановлением свя-

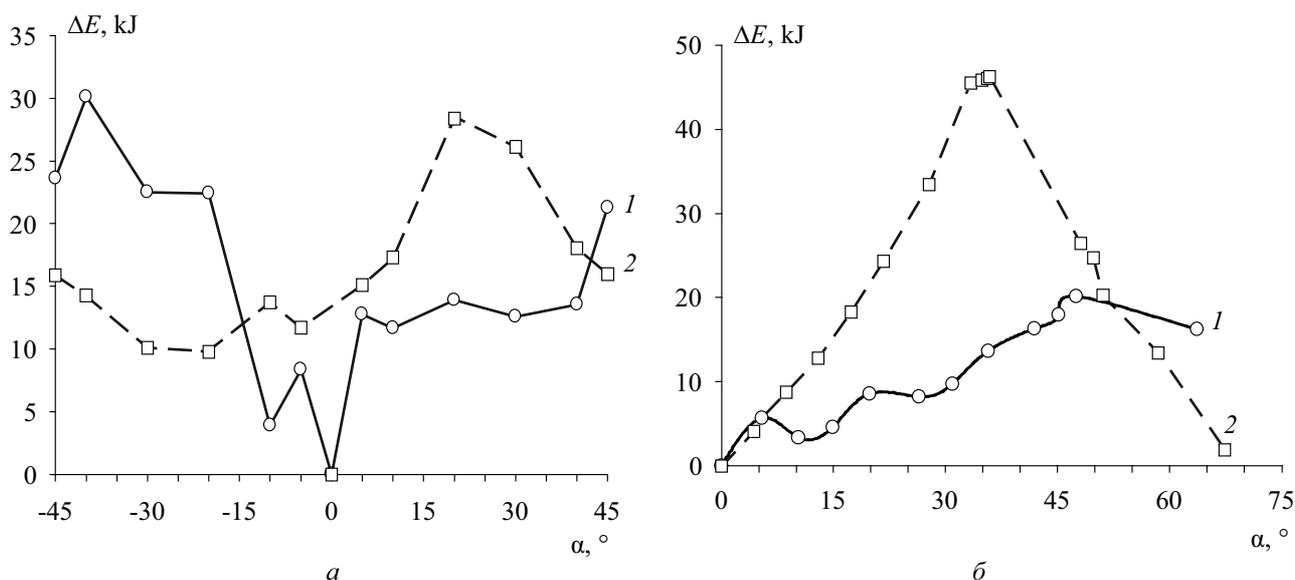


Рис. 3. Изменение энергии кластеров  $[\text{K}_{14}\text{TiOF}_5]^{11+}$  (а) и  $[\text{K}_{14}\text{TiO}_2\text{F}_5]^{11+}$  (б) при повороте оксо(пероксо)фтортитанатной группировки вокруг осей F–Ti–F (1) и O/O<sub>2</sub>–Ti–F' (2)

зей атомов кислорода с катионами, при этом наблюдается ослабление связи Ti–O. При температуре ФП соответствующая валентному растяжению связи Ti–O полоса расщепляется на две компоненты, так как предполагается участие только части октаэдров в ФП [12]. При дальнейшем охлаждении каждая из компонент образовавшегося дублета продолжает сдвигаться по частоте и сужаться. Такие изменения спектра при ФП можно связать с замедлением динамических процессов и постепенным увеличением времени жизни различных конфигураций, соответствующих локальным минимумам энергии [13].

В области спектров, соответствующей валентным колебаниям атомов фтора в экваториальной плоскости, также проявляются подобные изменения. Ниже ФП форма полосы (514—516 см<sup>-1</sup>) в ИК спектре значительно усложняется, что можно объяснить изменением положения аниона в катионном окружении. Снятие вырождения с полосы симметрии E и усложнение контуров полос в этой области подтверждают факт понижения симметрии комплексного аниона при ФП.

Ниже температуры ФП в КР спектре возникает полоса в области 200 см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к решеточным симметричным колебаниям ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (рис. 2б) [14], что позволяет сделать вывод о прекращении диффузии ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> при переходе в тетрагональную фазу. Последнее подтверждается данными ПМР [3]. Полосы, соответствующие ва-

лентным (3500—2500 см<sup>-1</sup>) и деформационным колебаниям NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1750—1400 см<sup>-1</sup>), в тетрагональной фазе остаются широкими и размытыми без тонкой структуры (рис. 4), что свидетельствует о реориентации катионов и соответствует выводам работы [3]. В КР спектре соединения II подобной полосы не обнаружено.

Для оценки корректности сделанного отнесения решеточных колебаний [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> был проведен расчет спектра иона [(NH<sub>4</sub>)<sub>16</sub>(TiOF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>7+</sup> в симметрии C<sub>2v</sub> (рис. 1з). Проведена оптимизация геометрии [TiOF<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> и положения катионов [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, находящихся между комплексными анионами. В рассчитанном спектре в области 201 см<sup>-1</sup> наблюдается интенсивная линия, соответствующая решеточным симметричным колебаниям катионов аммония.

**(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>TiO<sub>2</sub>F<sub>5</sub> (III).** Поиск оптимальной геометрии аниона [TiO<sub>2</sub>F<sub>5</sub>]<sup>3-</sup> проведен на модельной группировке [K<sub>14</sub>TiO<sub>2</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+11</sup> (симметрия C<sub>2v</sub>, C<sub>1</sub>) в «заслоненной» и «заторможенной» конфигурациях. Как и предполагалось, низшей энергией обладает конфигурация с симметрией C<sub>1</sub>, однако энергия «заслоненной» конфигурации лишь незначительно (10.6 кДж/моль) превышает ее, в то время как энергия «заторможенной» конфигурации выше на 46.3 кДж/моль. Оптимальные длины связей в «заслоненной» конфигурации представлены в табл. 1. Рассчитанное положение линии (957 см<sup>-1</sup>), соответствующей валентному колебанию O–O, заметно отличается от экспериментального значения

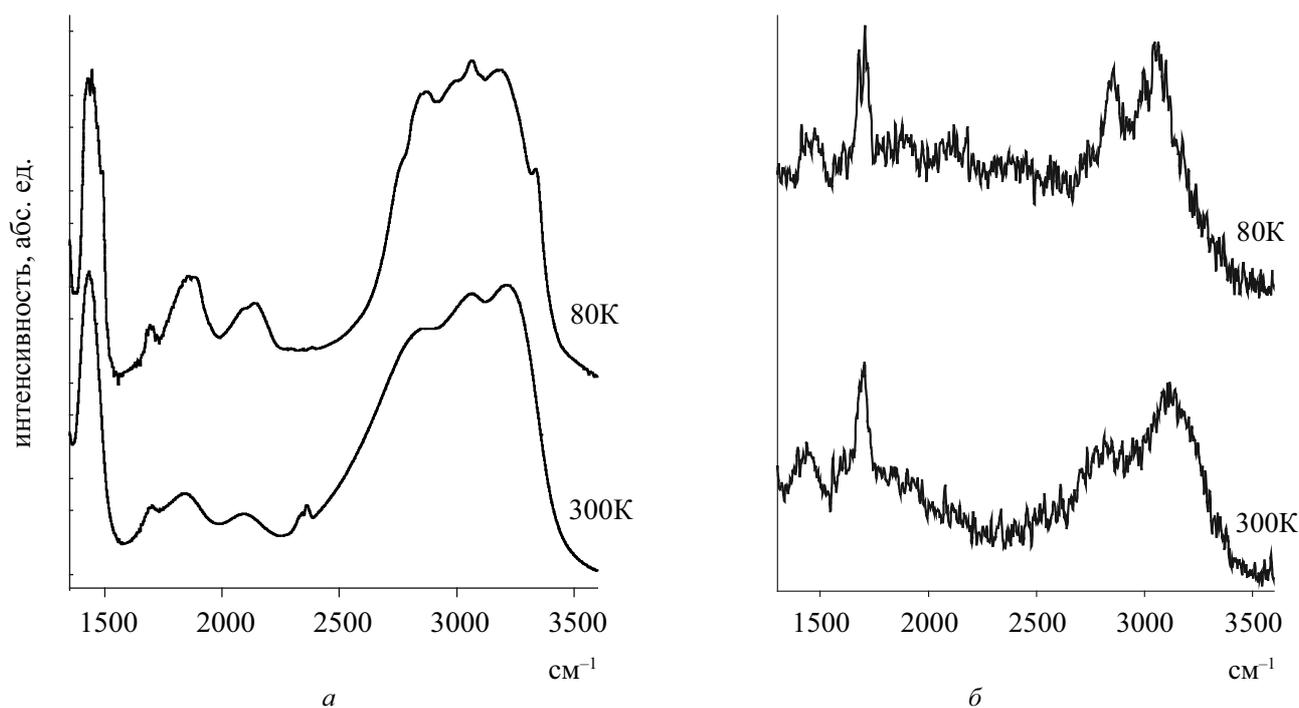


Рис. 4. ИК (а) и КР (б) спектры соединения I в области внутренних колебаний аммонийных групп

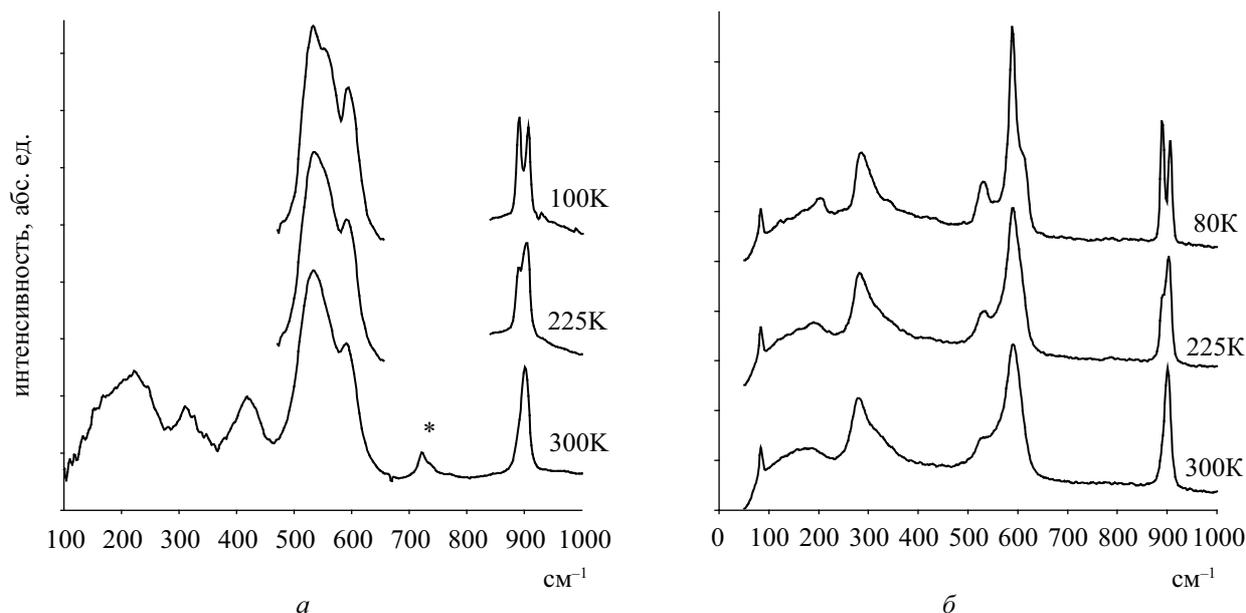


Рис. 5. Колебательные спектры соединения III (*a* — ИК, *б* — КР) в области внутренних колебаний иона  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$

( $901 \text{ см}^{-1}$ ), тогда как положение других полос удовлетворительно согласуются с экспериментом. Понижение симметрии аниона  $[\text{TiO}_2\text{F}_5]^{3-}$  по сравнению с  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  выражается в заметном расщеплении полос симметрии *E*.

В спектральной области  $900\text{—}350 \text{ см}^{-1}$  расположены полосы, соответствующие валентным, а ниже  $350 \text{ см}^{-1}$  — деформационным колебаниям иона  $[\text{TiO}_2\text{F}_5]^{3-}$  (рис. 5*a, б*). Широкая полоса в области  $650\text{—}480 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $\nu(\text{Ti-O}_2)$  и  $\nu(\text{Ti-F})$ .

Изменения динамических процессов при ФП в соединении III имеют некоторые отличия по сравнению с I, II. В низкотемпературной фазе соединения III вращательные процессы в плоскости экваториальных фторов менее вероятны (рис. 5*б*). В то же время можно предположить, что в решетке III, как и в I, при температуре ниже 225 К также сохраняются реориентации  $\text{NH}_4^+$ , положение и форма соответствующих им полос при ФП не меняется. Как и для I, ниже точки ФП в КР спектре появляется полоса решеточных колебаний  $\text{NH}_4^+$  в области  $203 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о прекращении диффузии катионов.

Полуширина полос в спектрах свидетельствуют о более упорядоченном строении аниона  $[\text{TiO}_2\text{F}_5]^{3-}$  (рис. 5) по сравнению с  $[\text{TiOF}_5]^{3-}$  (рис. 2*a, б*), так как вращение аниона в экваториальной плоскости затормаживается (рис. 3*б*) и наблюдается уменьшение полуширины линии  $\sim 589 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu \text{TiF}_4$ ) (рис. 5). В тетрагональной фазе становится замет-

но плечо со скрытой полосой  $\sim 608 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее валентному симметричному колебанию ( $\text{Ti-O}_2$ ). Рассчитанный энергетический барьер вращения вокруг оси  $\text{O}_2\text{-Ti-F}$  составляет около  $50 \text{ кДж/моль}$ , что позволяет сделать вывод о прекращении динамических процессов в экваториальной плоскости ниже ФП. Барьер вращения аниона вокруг оси  $\text{F-Ti-F}$  невысок — около  $20 \text{ кДж/моль}$ , что подтверждается возможностью определения положения атомов F в структуре [10].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При комнатной температуре в решетках кристаллов  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{TiO}_2\text{F}_5$  существует динамический беспорядок, что приводит к повышению группы симметрии решетки кристаллов по сравнению с симметрией комплексного аниона. В решетке  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  при комнатной температуре осуществляются динамические процессы, связанные с изотропной реориентацией аниона вокруг осей  $\text{O-Ti-F}$ ,  $\text{F-Ti-F}$  и диффузия катионов, что приводит к беспорядку, характерному для соединений со структурой эльпасолита в кубической фазе. В решетке  $(\text{NH}_4)_3\text{TiO}_2\text{F}_5$  в кубической фазе можно предположить лишь осуществление анизотропных реориентаций аниона вокруг оси  $\text{F-Ti-F}$  и диффузии катионов. Колебательный спектр соединений  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  может быть описан исходя из симметрии аниона  $\text{TiOF}_5^{3-}$  —  $C_{4v}$ , а соединения  $(\text{NH}_4)_3\text{TiO}_2\text{F}_5$  — аниона  $\text{TiO}_2\text{F}_5^{3-}$  с симметрией  $C_{2v}$ .

В колебательных спектрах хорошо заметны точки ФП — 264 К (I), 163 К (II) и 225 К (III). Исходя из изменений в колебательных спектрах можно предположить, что при ФП в решетках соединений I—III происходит затормаживание динамических процессов, связанное с постепенным упорядочиванием положения анионов и прекращением диффузии внешнесферных катионов, при этом реориентация внешнесферных катионов сохраняется.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cluster chemistry in the solid state: Structured diffuse scattering, oxide/fluoride ordering and polar behaviour in transition metal oxyfluorides / R. L. Withers [et al.] // *Polyhedron*. — 2007. — Vol. 26, № 2 — P. 290—299.
2. Alignment of acentric  $\text{MoO}_3\text{F}_3^{3-}$  anions in a polar material:  $(\text{Ag}_3\text{MoO}_3\text{F}_3)(\text{Ag}_3\text{MoO}_4)\text{Cl}$  / P. A. Maggard [et al.] // *J. Solid State Chem.* — 2003. — Vol. 175, №. 1 — P. 27—33.
3. Tkachenko I. A. Orientational disorder and ionic mobility in titanium oxofluoroelpasolites by  $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectroscopy / I. A. Tkachenko, V. Ya. Kavun, N. M. Laptash // 15<sup>th</sup> European Symposium on Fluorine Chem. Book of Abstracts. Prague, Czech Republic. 2007. — P. 348.
4. Калориметрические и рентгеновские исследования перовскитоподобных оксифторидов  $(\text{NH}_4)_3\text{W}_3\text{OF}_3$  и  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  / И. Н. Флеров [и др.] // *Физика твердого тела* — 2004. — Т. 46, № 5 — С. 888—894.
5. Теплоемкость, структурный беспорядок и фазовый переход в криолите  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$  / И. Н. Флеров [и др.] // *Физика твердого тела* — 2006. — Т. 48., № 8 — С. 1473—1481.
6. Теплоемкость, фазовая Т-Р-диаграмма и структура  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  / В.Д. Фокина [и др.] // *Физика твердого тела* — 2008. — Т. 50, № 11 — С. 2084—2092.
7. Исследование фазового перехода в аммонийном оксифториде  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  методом КР света / Ю. В. Герасимова [и др.] // *Физика твердого тела* — 2008. — Т. 50, № 8 — С. 1476—1479.
8. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M. W. Schmidt [et al.] // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol. 14 — P. 1347—1363.
9. Udovenko A. A. Orientation disorder in ammonium elpasolites crystal structures of  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  and  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  / A. A. Udovenko, N. M. Laptash, I. G. Maslennikova // *J. Fluorine Chem.* — 2003. — V. 124 — P. 5—15.
10. Massa W. Zur kristallstruktur von  $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5$  / W. Massa, G. Pausewang // *Mat. Res. Bull.* — 1978. — Vol. 13 — P. 361—368.
11. Исследование оксофторотитанатов  $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{KTiOF}_5$  методами колебательной спектроскопии и квантовой химии / Е. И. Войт [и др.] // *Журн. структур. химии* — 2008. — Т. 49, № 1 — С. 19—26.
12. Zuniga F. J. The low-temperature form of  $\text{Rb}_2\text{KCrF}_6$  and  $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6$ : The first example of an elpasolite-derived structure with pentagonal bipyramid in the B-sublattice / F. J. Zuniga, A. Tressaud, J. Darriet // *J. Solid State Chem.* — 2006. — Vol. 179 — P. 3682—3689.
13. Термокапиллярный механизм лазерной агломерации ультрадисперсного и коллоидно-ионного золота / А. П. Кузьменко [и др.] // *Письма в Журн. техн. физики* — 2009. — Т. 35, № 18 — С. 1—11.
14. Низкотемпературные фазовые переходы и динамика аммония в кристаллах  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  / Л. С. Смирнов [и др.] // *Физика твердого тела* — 2001. — Т. 43, №. 1 — С. 115—123.

---

Белолитцев Антон Юрьевич — м.н.с. лаборатории электронного строения и квантово-химического моделирования Института химии Дальневосточного отделения РАН (ИХ ДВО РАН); тел.: (4232) 31-25-88, e-mail: beloliptsev@ich.dvo.ru

Войт Елена Ивановна — к.х.н., с.н.с., лаборатория электронного строения и квантово-химического моделирования ИХ ДВО РАН; тел.: (4232) 31-25-88, e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Харченко Валерий Иванович — к.х.н., докторант, кафедра физической химии и основ экотехнологий, Дальневосточный государственный технический университет; тел.: (4232) 26-51-53, e-mail: vikharchenko@gmail.com

Beloliptsev Anton Yu. — Junior Researcher, Laboratory of Electronic Structure and Quantum Chemical Modeling, Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (FEB RAS); tel.: (4232) 31-25-88, e-mail: beloliptsev@ich.dvo.ru

Voit Elena I. — Ph. D. in Chemistry, Senior Researcher, Laboratory of Electronic Structure and Quantum Chemical Modeling, Institute of Chemistry, FEB RAS: tel.: (4232) 31-25-88, e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Kharchenko Valery I. — Ph. D. in Chemistry, Post-Doctorate Student, Chair of Physical Chemistry and Bases of Ecotechnologies, Far-Eastern National Technical University; tel.: (4232) 26-51-53, e-mail: vikharchenko@gmail.com