

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ПИРОВАНАДАТА МАРГАНЦА $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

**А.Н. Чванова, Т.И. Красненко, С.А. Петрова,
Р.Г. Захаров, М.В. Ротермель, В.В. Викторов**

Методом высокотемпературной рентгенографии *in situ* исследовано термическое расширение моноклинной структуры $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в интервале температур 100–700 °С. Показано, что расширение анизотропно и обусловлено сдвиговыми деформациями. При нагревании симметрия металл-кислородного полиэдра увеличивается, доля межполиэдрических пустот уменьшается, зигзагообразная форма марганец-кислородных колонок становится менее выраженной.

Ключевые слова: пированадат марганца, термическое расширение, коэффициент термического расширения, полиэдрическое представление кристаллической структуры, координационный полиэдр, тензор термических деформаций.

По данным [1, 2] конгруэнтно плавящийся при 1080 °С пированадат марганца $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ существует в двух модификациях с температурой $\alpha \rightarrow \beta$ перехода вблизи комнатной температуры.

При 20 °С $\alpha\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в триклинной сингонии, пр.гр. $P\bar{1}$ с параметрами $a = 6,868(2)$ Å, $b = 7,976(2)$ Å, $c = 10,927(2)$ Å, $\alpha = 87,81(1)^\circ$, $\beta = 72,14(1)^\circ$, $\gamma = 83,08(1)^\circ$, $V = 564,5(5)$ Å³, $Z = 4$; $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при 50 °С принадлежит моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$ с параметрами кристаллической решетки $a = 6,7129(6)$ Å, $b = 8,7245(5)$ Å, $c = 4,9693(4)$ Å, $\beta = 103,591(8)^\circ$, $V = 282,88(4)$ Å³, $Z = 2$.

С целью выяснения роли полиэдрических составляющих структуры при термическом расширении пированадата марганца, как представителя ряда изоформульных гетеродесмических пированадатов двухвалентных металлов $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$, нами исследовано термическое расширение структуры β -модификации пированадата марганца в интервале температур от 100 до 700 °С. Структура $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ образована сдвоенными ванадий-кислородными тетраэдрами, которые образуют линейные диортогруппы $[\text{V}_2\text{O}_7]$, и бесконечными колонками марганец-кислородных полиэдров, соединённых рёбрами. На рис. 1 представлены проекции структуры $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости ab и ac . Атомы марганца имеют шестикратную координацию, а атомы ванадия координированы четырьмя ближайшими атомами кислорода.

Параметры моноклинной элементарной ячейки $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при различных температурах представлены на рис. 2. Следует отметить, что скорость изменения параметров элементарной ячейки с ростом температуры различна. Наименее подвержены температурным изменениям параметры b и c , причем параметр b в исследуемом температурном интервале остается практически неизменным. Наиболее интенсивно меняются угол моноклинности β и параметр a . Так, изменения вдоль оси a составляют свыше 3 %, вдоль оси c – порядка 0,2 %, изменения угла моноклинности в данном температурном интервале – около 2 %. Изменение объема элементарной

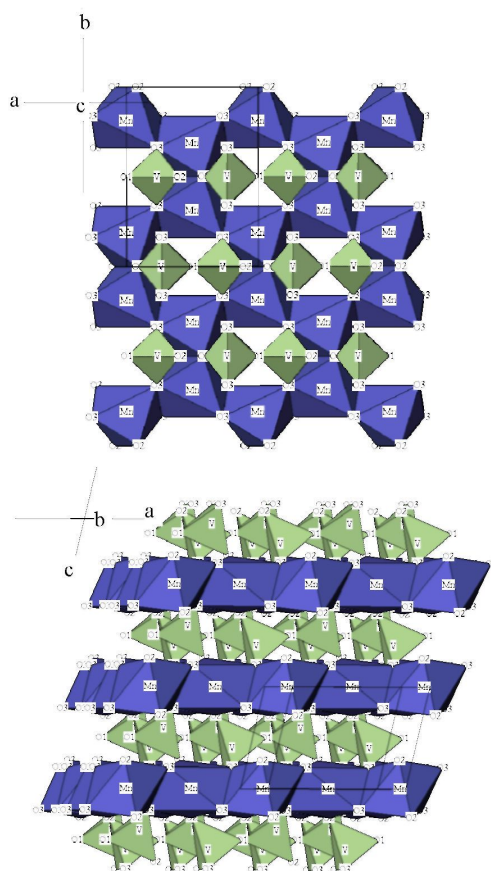


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости ab и ac

ячейки составляет 3,1%, причем объемы марганец-кислородных октаэдров и ванадий-кислородных тетраэдров с ростом температуры возрастает на 2,82 и 3,47% соответственно.

Таким образом, можно сделать вывод, что термическое расширение кристаллической решетки $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ обусловлено трансформацией плоскости моноклинности, а объемное расширение обусловлено сдвиговыми деформациями. Температурные зависимости всех кристаллохимических параметров линейны, что приводит к отсутствию аномалий в объемном расширении $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Коэффициенты термического расширения параметров элементарной ячейки составляют: $\alpha_a = 4,74 \cdot 10^{-5}$ 1/град, $\alpha_c = 2,77 \cdot 10^{-6}$ 1/град, $\alpha_b = 2,20 \cdot 10^{-5}$ 1/град, $\alpha_v = 3,88 \cdot 10^{-5}$ 1/град.

Соотнесение проекции кристаллической структуры на плоскость ac и фигуры тензора термических деформаций (рис. 3) позволяет провести кристаллохимическую трактовку термической деформации структуры. Очевидно, что при нагревании должны удлиняться общие ребра марганец-кислородных полиэдров и, соответственно, увеличиваться расстояния между ванадий-кислородными бипирамидами вдоль оси a . Такие деформации ведут к повышению симметрии металл-кислородного полиэдра за счет уменьшения относительной разницы в межатомных расстояниях марганец-кислород, при этом доля межполиэдрических пустот уменьшается, а зигзагообразная форма марганец-кислородных колонок становится менее выраженной.

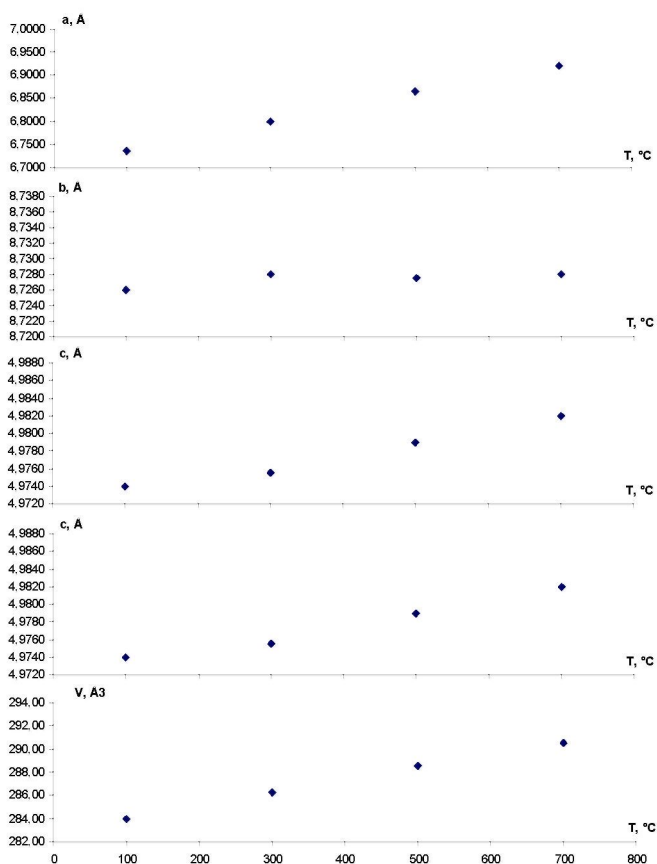


Рис. 2. Политермы параметров элементарной ячейки $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

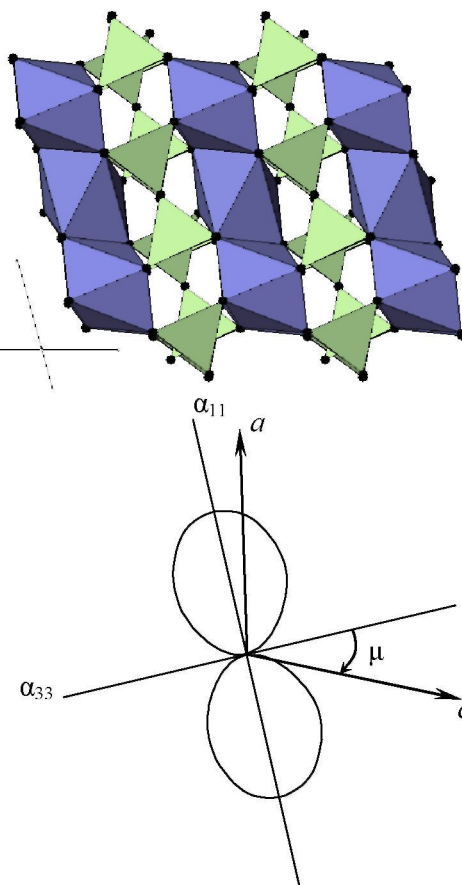


Рис. 3. Соотнесение проекции кристаллической структуры $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскость ac и фигуры тензора термических деформаций при комнатной температуре

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01-063а.

Литература

1. Liao, J.-H. Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Phase Transition of Manganese II) Divanadate: $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ / J.-H. Liao, F. Leroux, C. Payen *et al.* // *J. of Solid State Chemistry*. - 1996. - V. 121. - P. 214-224.

2. Красненко, Т.И. Диаграмма состояния системы $Mn_2V_2O_7 - Mg_2V_2O_7$ в субсолидусной области / Т.И. Красненко, В.Г. Добош, С.В. Светлаков и др. // Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 485–488.

Поступила в редакцию 4 июня 2008 г.

CRYSTAL-CHEMICAL DESCRIPTION OF THE THERMAL EXPANSION OF MANGANESE PYROVANADATE β - $Mn_2V_2O_7$

Using method of the high-temperature radiography in situ the authors researched the thermal expansion of the monoclinic structure β - $Mn_2V_2O_7$ within the temperature range of 100–700 °C. They prove that the expansion is aeolotropic and caused by deformation shearing. The balance metal-oxygen polyhedron increases when heating, the interpolyhedral spaces decreases, the zig-zag form of the manganese-oxygen systems is less significant.

Keywords: manganese pyrovanadate, thermal expansion, thermal expansion coefficient, polyhedral representation of crystalline structure, coordination polyhedron, thermal deformation tensor.

Чванова Анна Николаевна – аспирант, Челябинский Государственный Педагогический Университет.

Chvanova Anna Nikolaevna – Post-Graduate Student, Chelyabinsk State Pedagogical University.
e-mail: anny_m@list.ru

Krasnenko Tatyana Illarionovna – Cand.Sc. (Chemistry), Leading Research Worker, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Красненко Татьяна Илларионовна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: krasnenko@ihim.uran.ru

Petrova Sofia Aleksandrovna – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Research Scientist, Institute of Metallurgy and Materials Science of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Петрова Софья Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт металлургии и материаловедения УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: danaus@imet.uran.ru

Rotermel Maria Viktorovna – Cand.Sc. (Chemistry), Research Associate, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Ротермель Мария Викторовна – кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: rotermel@ihim.uran.ru

Zakharov Robert Grigorievich – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), Senior Research Scientist, Institute of Metallurgy and Materials Science of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Захаров Роберт Григорьевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.

e-mail: danaus@imet.uran.ru

Viktorov Valeriy Viktorovich – Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru