

УДК 546.161, 539.26, 535.323, 535.56

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА Na_2SiF_6

© 2024 г. А. П. Дудка¹, Д. Н. Каримов¹, Т. Г. Головина^{1,*}, А. Ф. Константинова¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: tatgolovina@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 04.07.2024 г.

Методом гидротермального синтеза выращены кристаллы гексафторосиликата натрия Na_2SiF_6 миллиметрового размера. В ходе рентгеноструктурного анализа выявлено, что образцы Na_2SiF_6 sdвойникованы по мероздрическому закону и кристаллизуются в пр. гр. $P321$ с параметрами элементарной ячейки при 295 К $\langle a \rangle = 8.8582(12)$, $\langle c \rangle = 5.0396(11)$ Å, $\langle V \rangle = 342.47(17)$ Å³, усредненными по результатам повторных измерений. Проведено многотемпературное дифракционное исследование Na_2SiF_6 , по данным которого рассчитана температурная динамика оптических свойств кристаллов. Обнаружено структурное сходство кристаллов Na_2SiF_6 с кристаллами семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Это позволило объяснить оптическую активность Na_2SiF_6 путем рассмотрения аналогичных с лангаситом спиралей электронной плотности, закрученных вокруг тройной оси симметрии, проходящей через начало координат ячейки Na_2SiF_6 . Изломы на температурных зависимостях показателей преломления и вращения плоскости поляризации света объясняются благодаря учету аномальных особенностей межатомных взаимодействий вдоль тройной оси ячейки кристалла, проходящей через позицию $\text{Si}2(2d)$ с координатами $(1/3, 2/3, z)$. Обнаружено, что главным фактором, влияющим на температурную динамику оптических параметров, является расстояние $\text{Si}2(2d) - \text{F}2(6g)$, аномально возрастающее при охлаждении.

DOI: 10.31857/S0023476124050082, EDN: ZDBNZY

ВВЕДЕНИЕ

Гексафторосиликат натрия Na_2SiF_6 в природе встречается как минерал малладрит. По наиболее достоверным результатам [1] Na_2SiF_6 кристаллизуется в пр. гр. $P321$. Соединение слабо растворимо в воде и разлагается на составляющие фториды при нагревании свыше 550°C [2].

Оно используется в традиционных отраслях промышленности: в строительном, стекольном деле, горнодобыче, металлургии, деревообработке, сельском хозяйстве, а также для синтеза NaF [2]. Кристаллы Na_2SiF_6 — широкозонные диэлектрики (ширина запрещенной зоны ~7.41 эВ), они проявляют нелинейно-оптические свойства [3]. При легировании различными ионами (Mn^{4+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+}) их можно использовать в качестве люминофоров для светодиодных ламп [4–6], красные люминофоры состава $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ коммерчески доступны [7].

Кристалл Na_2SiF_6 является интересным модельным материалом, поскольку его показатель преломления близок к показателю преломления льда

в видимом диапазоне длин волн, морфологические особенности кристаллов Na_2SiF_6 напоминают морфологию льда. Поэтому Na_2SiF_6 известен как материал, аналогичный льду. На основе его исследований можно сделать выводы о рассеивающих свойствах мелких кристалликов льда в облаках [8].

Кристалл Na_2SiF_6 описывается той же пр. гр. $P321$, что и кристаллы семейства лангасита, параметры их элементарных ячеек близки (Na_2SiF_6 : $a = 8.859(2)$, $c = 5.038(2)$ Å [1], $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$: $a = 8.1652(6)$, $c = 5.0958(5)$ Å [9–11]). В связи с большим структурным сходством Na_2SiF_6 и кристаллов семейства лангасита было бы интересно сравнить структуры этих кристаллов и показать, что обуславливает разницу в их оптических свойствах. Известно, что кристалл Na_2SiF_6 оптически отрицательный ($n_o > n_e$), $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ — оптически положительный ($n_o < n_e$). Показатели преломления Na_2SiF_6 гораздо меньше показателей преломления лангасита (для Na_2SiF_6 $n \sim 1.3$ [12, 13], для лангасита $n \sim 1.9$ [14]), что также нуждается в объяснении.

Кроме того, полезно изучить температурную зависимость параметров кристалла Na_2SiF_6 . Дело

в том, что существуют многочисленные исследования [15–17], где выбор пр. гр. $P321$ подвергается сомнению. По-видимому, такая неоднозначность связана с существованием фазового перехода, который может происходить при смене химического состава кристаллов или при изменении температуры и давления.

Исследование структуры $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ проводили при 295 и 90 К [18], было обнаружено, что в этом диапазоне температур не наблюдаются фазовые переходы, но атомы сильно разупорядочены. Выявление и объяснение причин фазового перехода в кристаллах семейства лангасита и изоструктурных им соединений имеют большое значение, так как могут послужить теоретической базой для конструирования технологически важных материалов на основе железосодержащих лангаситов, которые являются мультиферроиками [19, 20].

Цель работы – изучение температурной эволюции атомной структуры кристалла Na_2SiF_6 для поиска возможных структурных аномалий и трансформаций, а также анализ локального окружения атомов и выявление причин различия оптических и других свойств Na_2SiF_6 и $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ Na_2SiF_6

Наиболее крупные кристаллы миллиметрового размера Na_2SiF_6 выращивали из водных растворов методом испарения растворителя, используя различные прекурсоры [21]. Работ по выращиванию объемных кристаллов Na_2SiF_6 не обнаружено, так как традиционно используют методы “мокрой химии” для получения легированных микрокристаллов Na_2SiF_6 для спектроскопических приложений [22]. Термическая нестабильность этого соединения препятствует применению для роста кристаллов расплавных методов или твердофазного синтеза.

В настоящей работе кристаллы Na_2SiF_6 выращивали методом гидротермального синтеза, незначительно модифицировав условия роста [3]. В качестве исходного реактива использовали химически чистый порошок фторсиликата натрия (Химкрафт, Россия). Пересыщенный водный раствор (концентрация 2.5 г/100 мл) помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 50 см³. Автоклав нагревали до 500 К, выдерживали при данной температуре в течение суток и далее медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10 К/ч. В результате были получены бесцветные прозрачные призматические кристаллы с латеральными размерами до 5 мм (рис. 1). Увеличение размеров кристаллов требует перехода к автоклавам большей емкости и использованию гетерогенной кристаллизации.

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ Na_2SiF_6

Поиск закономерностей в структурах кристаллов Na_2SiF_6 и семейства лангасита осуществляли на основе обширного массива дифракционных



Рис. 1. Фотографии выращенных кристаллов Na_2SiF_6 .

экспериментов. Для лангаситов использовали результаты исследований структуры и оптических свойств [9–11, 14], а для Na_2SiF_6 провели несколько серий экспериментов до получения устойчивых результатов. Лучший образец Na_2SiF_6 для дифракционного исследования имел форму эллипсоида с минимальным и максимальным диаметрами 0.10 и 0.12 мм. После 36 полномерных подготовительных экспериментов с отобранным образцом провели заключительную многотемпературную серию из 14 экспериментов ультравысокого разрешения при 85–450 К. Съемку осуществляли на дифрактометре XtaLAB Synergy R, DW system (MoK_α -излучение) с детектором HyPix-Arc 150 (Rigaku Oxford Diffraction). Для многотемпературных измерений использовали температурную приставку Cobra Oxford Instruments (82–500 К). Расчет интегральных интенсивностей проведен с помощью программы CrysAlisPro [23]. Обработка данных включала в себя учет геометрических особенностей съемки (поправку Лоренца) и коррекцию на поляризацию излучения, коррекцию интенсивностей на поглощение излучения. Структурные параметры уточняли с использованием программ ASTRA [24] и Jana2020 [25]. Синтезы Фурье электронной плотности построены с использованием программы Jana2020.

Результаты дифракционного исследования при 85 и 295 К представлены в табл. 1, а данные, полученные при остальных температурах, обсуждаются в тексте и на графиках. Исследованные образцы кристалла Na_2SiF_6 (все девять из разных партий) оказались мероздрическими микродвойниками, элементарные ячейки доменов развернуты на угол 60°. Соотношение объемов доменов в отобранном образце было 58 : 42.

Сравнение структур $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 . Обнаружено большое структурное сходство кристаллов Na_2SiF_6 с кристаллами семейства лангасита (рассмотрено на примере $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$). Кристаллы принадлежат к одной пр. гр. $P321$, параметры

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кристалла Na_2SiF_6 при $T = 85$ и 295 К

T , К	85	295
a, c , Å	8.84134(4), 5.00229(3)	8.85909(7), 5.04035(5)
V , Å ³	338.638(3)	342.530(5)
μ , мм ⁻¹	0.754	0.745
Дифрактометр	XtaLAB Synergy R, HyPix-Arc 150	XtaLAB Synergy R, HyPix-Arc 150
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.71073	MoK_α ; 0.71073
Тип сканирования	ω	ω
Пределы h, k, l	$-23 \leq h \leq 24, -23 \leq k \leq 24,$ $-13 \leq l \leq 13$	$-23 \leq h \leq 24, -23 \leq k \leq 24,$ $-13 \leq l \leq 13$
θ_{max} , град	75.47	75.54
Покрытие по θ_{max} , %	99.5	99.1
Число измеренных рефлексов	46700	46652
Избыточность*	9.861	9.784
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.0078	0.0079
$R1_{\text{ур}}(F^2)$, %	2.16	1.58
Число рефлексов в уточнении	4736	4768
Число рефлексов с $F^2 > 3\sigma(F^2)$ / параметров в уточнении	4661/45	3551/45
$R1(F)/wR2(F)$, %	1.64/5.00	1.90/5.21
S	1.01	1.01
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	-0.51/0.40	-0.25/0.21

Примечание. $R1(|F|) = \sum \|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|\| / \sum |F_{\text{obs}}|$; $wR2(|F|) = \sqrt{\sum w(|F_{\text{obs}}|^2 - |F_{\text{calc}}|^2)^2 / \sum w(F_{\text{obs}})^4}$.

*Избыточность — отношение числа измеренных рефлексов к числу независимых рефлексов, используемых в уточнении.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки a и c для $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 при 295 К

Кристалл	Пр. гр.	Z	a	c	Литература
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	$P321$	1	8.1652(6)	5.0958(5)	[9–11]
Na_2SiF_6	$P321$	3	8.859(2)	5.038(2)	[1]
			8.8715(3)	5.0484(5)	[3]
			8.85742(8)	5.03877(6)	Настоящая работа
			8.85909(7)	5.04035(5)	
			Среднее 8.8582(12)	Среднее 5.0396(11)	

их элементарных ячеек близки (табл. 2), локальная симметрия шести из семи базисных атомов, включая все катионы, совпадает.

Таким образом, мотивы структур $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 различаются мало (рис. 2), за исключением локальной симметрии одного аниона. Это единственный анион в $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, который находится в частной позиции $O1(2d)$, а в Na_2SiF_6 ему соответствует $F1(6g)$ в общей позиции. Причиной является малый размер катиона $\text{Si}1$ в позиции $1a$ в Na_2SiF_6 : соответствующий октаэдр из $F3(6g)$ в

начале координат “сжимается” по сравнению с лангаситом (рис. 2), а в ячейке появляется дополнительное свободное пространство для анионов, что также соответствует балансу валентностей. Таким образом, в Na_2SiF_6 координация катионов в позициях $2d$ и $3f$ становится октаэдрической, а в лангасите окружение этих позиций тетраэдрическое. При учете сходства сравниваемых структур (рис. 2) не удивляет то, что координаты базисных атомов достаточно близки (табл. 3). Именно описанное подобие структур дает основание для их сравнительного анализа.

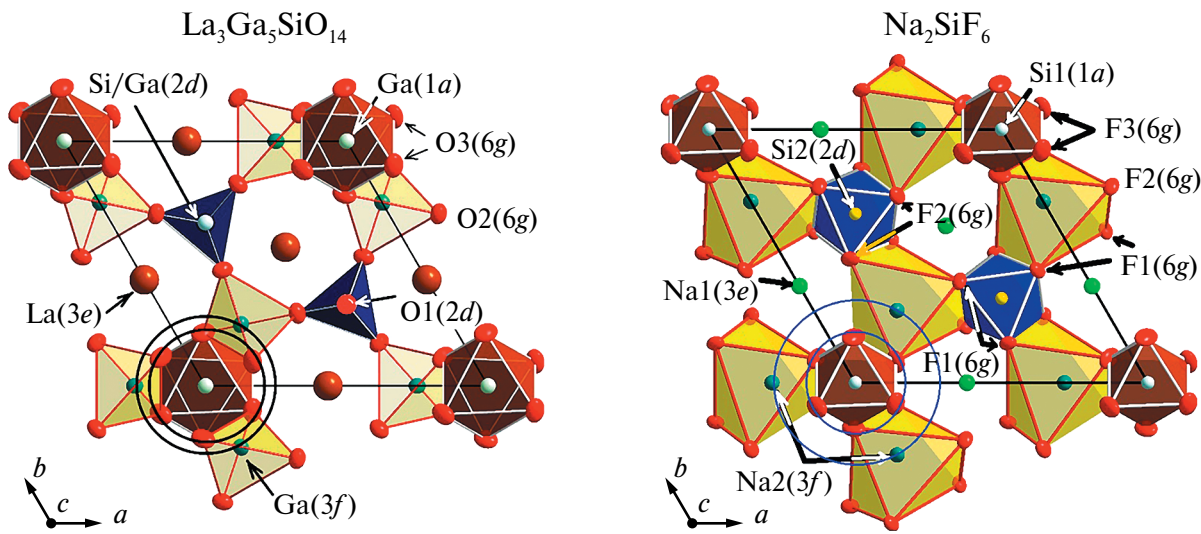


Рис. 2. Структура кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (а) и Na_2SiF_6 (б).

Таблица 3. Координаты атомов, заселенность позиций Q и эквивалентные тепловые параметры U_{obs} в кристаллах $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (выделены полужирным шрифтом) и Na_2SiF_6 при 295 К

АТОМ	ПОЗ	x/a	y/b	z/c	Q	$U_{\text{obs}}, \text{\AA}^2$
La	3e	0.4159(1)	0	0	1	0.00938(5)
Na1		0.38135(4)				0.02036(7)
Ga1	1a	0	0	0	1	0.0109(2)
Si1						0.01476(4)
Ga3	3f	0.7599(1)	0	0.5	1	0.0095(3)
Na2		0.71494(3)				0.01973(6)
Si + Ga2	2d	0.33333	0.66667	0.5335(4)	0.5 + 0.5	0.0091(7)
Si2				0.49291(5)		0.01347(3)
O1	2d	0.33333	0.66667	0.2167(3)	1	0.014(1)
F1	6g	0.40065(5)	0.55602(4)	0.29953(8)	1	0.02296(9)
O2	6g	0.4757(2)	0.3174(3)	0.3353(3)		0.0186(3)
F2	6g	0.48779(4)	0.22594(5)	0.31449(8)	1	0.02296(9)
O3	6g	0.2136(5)	0.0662(4)	0.7517(7)		0.0183(5)
F3	6g	0.17917(5)	0.08336(8)	0.80935(11)		0.03536(15)

Температурные изменения структуры Na_2SiF_6 . В интервале $T = 85\text{--}450$ К не наблюдаются скачкообразные изменения или аномалии параметров элементарной ячейки (рис. 3). Ступенька на зависимостях в повторных экспериментах при 295 К указывает на то, что реальная точность результатов заметно хуже расчетной. Изменение R -факторов уточнения также монотонно по температуре.

Наиболее информативно температурная динамика атомной структуры выявляется при анализе изменений атомных смещений. Программа DebyeFit [26] сравнивает многотемпературный набор $U_{\text{obs}}(T)$ с расчетными величинами $u_{\text{calc}}(T) = u_{\text{zero}} + u_{\text{static}} + u_{\text{temp}}(T)$, разделяя, таким образом, квантовые нулевые колебания u_{zero} , статические смещения атомов u_{static} (смещения из статических позиций) и динамические тепловые колебания $u_{\text{temp}}(T)$. Также DebyeFit

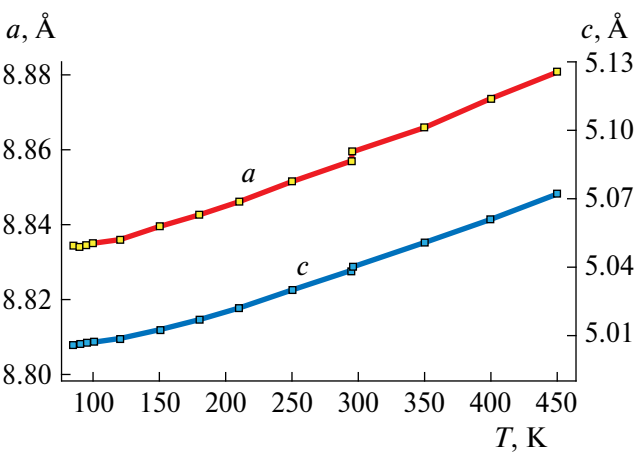


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки a и c кристалла Na_2SiF_6 от температуры.

оценивает температуры Дебая (T_D) и Эйнштейна (T_E) [26], характеризующие максимальные и средние частоты колебаний атомов соответственно (табл. 4, приведены только величины T_E). Изломы на зависимостях $U_{\text{obs}}(T)$ или отклонения $u_{\text{calc}}(T)$ от $U_{\text{obs}}(T)$ указывают на структурные перестройки или фазовые переходы.

Статическая и динамическая подвижность атомов (тепловое движение) играет заметную роль в межатомных взаимодействиях, так как изменяет эффективные межатомные расстояния, напрямую влияющие на оптическую активность кристаллов. Если будет обнаружено аномальное изменение атомных смещений, то это укажет на возможную немонокотность температурных зависимостей оптических свойств.

На рис. 4а показано, что подгонка теоретических зависимостей к экспериментальным точкам для анионов не является удовлетворительной, особенно для F3(6g). Экспериментальные точки для $U_{\text{obs}}[\text{F3}(6g)]$ соединены ломаной линией, чтобы показать отклонение от теоретической зависимости. Наличие прогибов $U_{\text{obs}}(T)$ с минимумом в области 210 К и высокие невязки (обычно при отсутствии

структурных перестроек $R \leq 1\%$) (табл. 4) указывают на небольшую перестройку структуры с сохранением симметрии, что может отразиться на физических свойствах кристаллов на количественном уровне.

Для катионов зависимости похожи, наблюдается перестройка натриевой решетки, менее выраженная для мелких атомов кремния, заполняющих пустоты между натриевыми октаэдрами.

Проведем подгонку экспериментальных значений U_{obs} двумя теоретическими зависимостями в наиболее очевидном случае аниона F3(6g) (рис. 4б). Проверим предположение, что в области 250 К происходит структурная перестройка. Тогда низкотемпературной области 85–210 К и высокотемпературной 295–450 К будут соответствовать разные характеристические температуры, нулевые колебания и статическое разупорядочение, что должно дать разные траектории для теоретических кривых. Такое предположение справедливо, так как качество подгонки улучшается до $R = 0.48\%$ в диапазоне 85–210 К и $R = 0.73\%$ в диапазоне 295–450 К (для рис. 4а точность подгонки для $U_{\text{obs}}[\text{F3}(6g)]$ равна $R = 5.25\%$) (табл. 4).

Таблица 4. Температуры Эйнштейна T_E , среднеквадратичные значения статических сдвигов u_{static} и нулевых колебаний u_{zero} атомов в кристалле Na_2SiF_6 и точность подгонки R

Атом, позиция	T_E , К	u_{zero} , Å ²	u_{static} , Å ²	R , %
Na1(3f)	168.8(1.9)	0.0062	0.0049(4)	3.65
Na2(3e)	171.9(1.8)	0.0061	0.0049(4)	3.44
Si1(1a)	185.1(0.8)	0.0047	0.0042(1)	1.25
Si2(2d)	195.5(0.6)	0.0044	0.0042(1)	0.83
F1(6g)	185.4(1.4)	0.0069	0.0059(3)	2.31
F2(6g)	176.0(1.5)	0.0073	0.0059(3)	2.64
F3(6g)	134.5(1.9)	0.0095	0.0044(10)	5.25

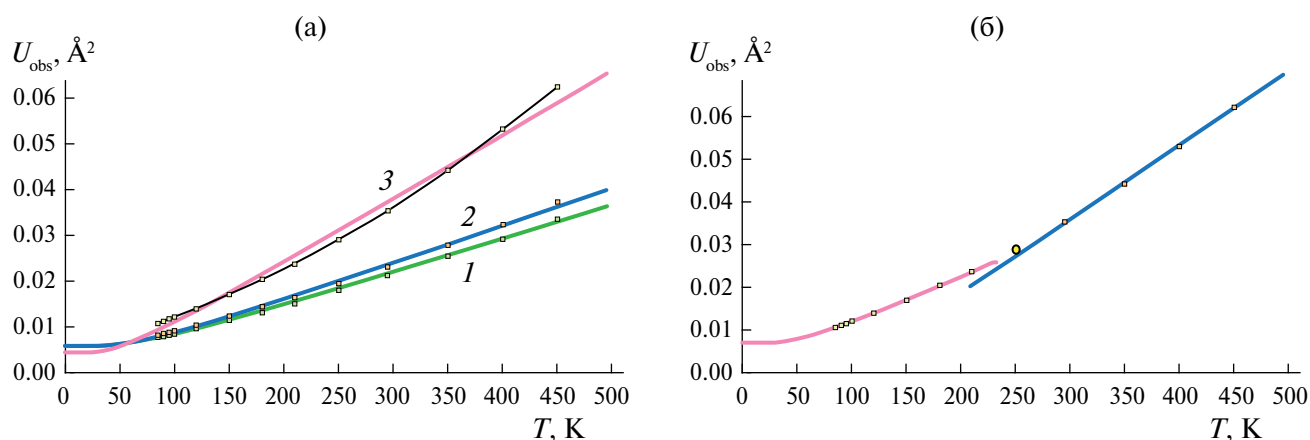


Рис. 4. Температурные зависимости эквивалентных параметров смещений атомов фтора $U_{\text{obs}}(T)$ в кристалле Na_2SiF_6 : а – F1(6g) (1), F2(6g) (2), F3(6g) (3), б – F3(6g). Точки – экспериментальные данные. Сплошные кривые – подгонка экспериментальных U_{obs} с помощью расширенной модели Эйнштейна [26] (а) и двух расширенных моделей Эйнштейна [26] (б).

Таким образом, в кристалле Na_2SiF_6 при охлаждении в интервале 280–220 К происходит смена спектра колебательных частот атомов (наиболее значимая для $\text{F3}(6g)$ и $\text{Na1}(3e)$). В частности, для $\text{F3}(6g)$ увеличивается как средняя частота колебаний $T_E = 120.8(1.2) \text{ К} \rightarrow 149.2(0.5) \text{ К}$, так и максимальная граница достижимых частот $T_D = 209.2(2.0) \text{ К} \rightarrow 259.0(1.0) \text{ К}$, которые характеризуются температурами Эйнштейна и Дебая соответственно.

Анализ межатомных расстояний в Na_2SiF_6 . Выявлено, что причиной смены спектра колебательных частот атомов является аномальное температурное изменение межатомных расстояний (отдаление атомов при охлаждении).

При идеальном нормальном охлаждении твердое тело будет сжиматься монотонно и изотропно. В кристалле как в анизотропной среде возможно появление выделенных направлений с ускоренным и замедленным процессами. Однако наблюдаемое отдаление атомов при понижении температуры вплоть до увеличения параметров элементарной ячейки, т.е. аномальное отрицательное тепловое расширение, может указывать на начинающуюся структурную перестройку.

Большая часть межатомных расстояний уменьшается при охлаждении ожидаемым образом, однако размеры кремниевых октаэдров аномально увеличиваются (рис. 5). Расстояние $\text{Si1}(1a) - \text{F3}(6g)$ определяет геометрию спирали электронной плотности, которая наделяет кристаллы Na_2SiF_6 хиральностью и оптической активностью. Можно ожидать, что это приведет к определенным немонотонным изменениям физических свойств Na_2SiF_6 . Увеличение октаэдра вокруг $\text{Si1}(1a)$ при охлаждении является аномалией, приводящей к усилению взаимодействия атомов вдоль линии спирали за счет сближения атомов $\text{F3}(6g)$ и $\text{Na2}(3f)$. Вторая аномалия – расширение октаэдра вокруг $\text{Si2}(2d)$ в

Na_2SiF_6 (расстояния $\text{Si2}(2d) - \text{F1}(6g)/\text{F2}(6g)$) – новый эффект, так как соответствующие тетраэдры в кристаллах семейства лангсита весьма прочные и мало деформируемые. Можно ожидать, что это приведет к определенным немонотонным изменениям физических свойств Na_2SiF_6 , тем более что этот октаэдр деформируется анизотропно.

Таким образом, атомная структура демонстрирует ряд интересных особенностей и аномалий. Теперь определим, каким образом эти особенности сказываются на оптических свойствах кристаллов Na_2SiF_6 .

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА Na_2SiF_6

Зависимость показателей преломления и параметров оптической активности Na_2SiF_6 от длины волны при $T = 295 \text{ К}$. Так как выращенные кристаллы оказались слишком малы для оптических измерений, их оптические свойства определяли посредством расчета на основе структурных данных. Для расчета использовали программу WinOptAct [27]. В качестве входных данных брали атомную структуру исследуемого кристалла (сорта атомов, их координаты и анизотропные параметры атомных смещений) и поляризуемость ионов. Программа позволяет рассчитать показатели преломления n_o , n_e и параметры оптической активности кристалла. Отметим, что WinOptAct дает возможность провести расчет параметров оптической активности не только вдоль оптической оси, но и в других направлениях.

Под проявлением оптической активности в одноосном кристалле в направлении оптической оси обычно подразумевают вращение плоскости поляризации света ρ_z , а в направлении, перпендикулярном оптической оси, – величину ρ_x , которая была бы вращением плоскости поляризации при отсутствии двупреломления [28, 29]:

$$\rho_z = \frac{\pi g_{33}}{\lambda n}, \quad \rho_x = \frac{\pi g_{11}}{\lambda n}, \quad (1)$$

где g_{ij} – компоненты тензора гирации, n – средний показатель преломления, λ – длина волны. Также можно ввести угол θ_0 между оптической осью и направлением, в котором оптическая активность равна нулю, в соответствии с выражением $\rho_x \sin^2 \theta_0 + \rho_z \cos^2 \theta_0 = 0$.

Проведем расчеты по структурным данным показателей преломления n_o , n_e и величин ρ_z и ρ_x кристалла Na_2SiF_6 . Так как решение, получаемое при расчете по WinOptAct, сильно зависит от величин поляризуемости ионов, которые неизвестны, для правильного расчета необходимо сравнение с экспериментальными результатами для части рассчитанных величин. В связи с этим проводили сравнение рассчитанных по WinOptAct показателей преломления с экспериментальными данными [12, 13].

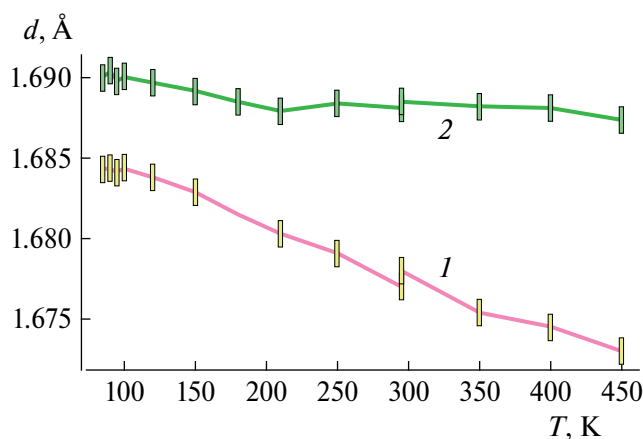


Рис. 5. Аномальное расширение кремниевых октаэдров (расстояний $\text{Si1}(1a) - \text{F3}(6g)$ (1) и $\text{Si2}(2d) - \text{F1}(6g)/\text{F2}(6g)$ (2)) при охлаждении в кристалле Na_2SiF_6 .

Для определения суммарной поляризуемости можно использовать формулу Клаузиуса–Моссотти [30]:

$$R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{D} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha, \quad (2)$$

где R – молекулярная рефракция, n – средний показатель преломления, D – плотность вещества, M – молярная масса, α – поляризуемость молекулы, $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ молекул/моль – число Авогадро. Поляризуемость молекулы равна сумме величин поляризуемости ионов:

$$\alpha_{\text{Na}_2\text{SiF}_6} = 2\alpha_{\text{Na}} + \alpha_{\text{Si}} + 6\alpha_{\text{F}}. \quad (3)$$

Результаты расчетов величин n_o , n_e и ρ_z по программе WinOptAct и используемые значения поляризуемости приведены в табл. 5. Величины R_n рассчитаны по показателям преломления из [13], R_w – по сумме величин поляризуемости из WinOptAct. Получено удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных значений n_o , n_e и рефракции.

Из табл. 5 видно, что для полученных величин вращения плоскости поляризации $\rho_z > 0$, $\rho_x < 0$. Знаки противоположны тем, что были получены для правых кристаллов семейства лангасита ($\rho_z < 0$, $\rho_x > 0$) [31]. Отметим также, что кристалл Na_2SiF_6 оптически отрицательный ($n_o > n_e$) [12, 13], а лангаситы – оптически положительные ($n_o < n_e$) [14].

На рис. 6 приведены зависимости величин n_o , n_e и ρ_z от длины волны. Сплошные кривые на рис. 6а – показатели преломления, рассчитанные на основе данных [13] в соответствии с формулами:

$$\begin{aligned} n_o^2 - 1 &= K_o \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_o^2), \\ n_e^2 - 1 &= K_e \lambda^2 / (\lambda^2 - \lambda_e^2). \end{aligned} \quad (4)$$

Точки – показатели преломления, рассчитанные по WinOptAct.

Зависимость ρ_z (линия на рис. 6б) от длины волны получена по формуле [32]:

$$\rho_z = \frac{K_0 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}. \quad (5)$$

Для нахождения коэффициента K_0 использовали величину ρ , рассчитанную при $\lambda = 0.589$ мкм по WinOptAct, а λ_0 взяли такое же, как для n_o ($\lambda_0 = 0.0655$ мкм). Рассчитанные величины ρ_z (точки на рис. 6б) удовлетворительно согласуются с полученной зависимостью.

Зависимость показателей преломления и параметров оптической активности Na_2SiF_6 от температуры при $\lambda = 0.589$ мкм. Изменение показателя преломления в первую очередь связано с изменением плотности кристалла. Уменьшение плотности при увеличении температуры приводит к уменьшению показателей преломления. Также на показатели преломления влияет изменение природы межатомной связи, например увеличение степени ковалентности связи при нагревании приводит к повышению показателей преломления. Показатели преломления диэлектрических кристаллов обычно уменьшаются при повышении температуры, а полупроводниковых кристаллов, наоборот, увеличиваются [30].

Проведем расчет n_o , n_e и ρ на основе структурных данных при разных температурах. Согласно [30] молекулярная рефракция слабо зависит от температуры и пропорциональна сумме величин поляризуемости ионов. В первом приближении будем считать, что поляризуемость ионов также мало зависит от температуры.

Таблица 5. Расчет показателей преломления и вращения плоскости поляризации света по программе WinOptAct [27] для Na_2SiF_6 при разных длинах волн и $T = 293$ К

Длина волны, мкм	Поляризуемость	Рефракции R_n, R_w	Эксп. n_o, n_e [13]	Расч. n_o, n_e	ρ , град/мм
0.436	$\alpha(\text{Na}) = 0.461$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.707$	$R_n = 13.38$ $R_w = 13.28$	$n_o = 1.3153$ $n_e = 1.3115$	$n_o = 1.3152$ $n_e = 1.3122$	$\rho_z = 7.227$ $\rho_x = -3.315$
0.478	$\alpha(\text{Na}) = 0.46$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.705$	$R_n = 13.34$ $R_w = 13.24$	$n_o = 1.3142$ $n_e = 1.3104$	$n_o = 1.3142$ $n_e = 1.3113$	$\rho_z = 5.963$ $\rho_x = -2.736$
0.536	$\alpha(\text{Na}) = 0.46$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.702$	$R_n = 13.29$ $R_w = 13.20$	$n_o = 1.3131$ $n_e = 1.3094$	$n_o = 1.3130$ $n_e = 1.3101$	$\rho_z = 4.694$ $\rho_x = -2.155$
0.589	$\alpha(\text{Na}) = 0.46$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.7$	$R_n = 13.27$ $R_w = 13.17$	$n_o = 1.3124$ $n_e = 1.3088$	$n_o = 1.3122$ $n_e = 1.3093$	$\rho_z = 3.861$ $\rho_x = -1.773$
0.633	$\alpha(\text{Na}) = 0.459$ $\alpha(\text{Si}) = 0.1$ $\alpha(\text{F}) = 0.699$	$R_n = 13.25$ $R_w = 13.15$	$n_o = 1.3119$ $n_e = 1.3082$	$n_o = 1.3117$ $n_e = 1.3088$	$\rho_z = 3.326$ $\rho_x = -1.527$

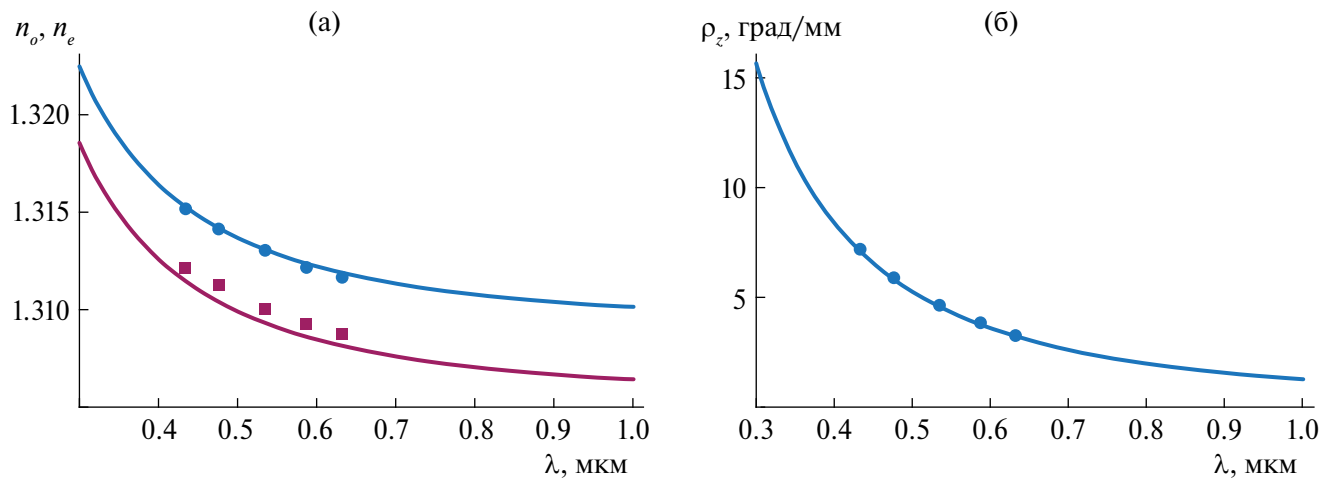


Рис. 6. Зависимости от длины волны: а – показателей преломления n_o, n_e ; б – вращения плоскости поляризации света ρ_z . Точки – значения, рассчитанные по WinOptAct, линии – аппроксимация, рассчитанная по экспериментальным данным [13] (а) и по данным WinOptAct (б).

Таблица 6. Расчет n_o, n_e и ρ для Na_2SiF_6 по программе WinOptAct при разных температурах и $\lambda = 0.589$ мкм

$T, \text{ К}$	n_o, n_e (WinOptAct)	$n_{\text{ср}}$ (молекул. рефр.)	ρ , град/мм	$T, \text{ К}$	n_o, n_e (WinOptAct)	$n_{\text{ср}}$ (молекул. рефр.)	ρ , град/мм
85	$n_o = 1.3164$ $n_e = 1.3128$	1.3151	$\rho_z = 3.904$ $\rho_x = -1.786$	210	$n_o = 1.3143$ $n_e = 1.3111$	1.3131	$\rho_z = 3.900$ $\rho_x = -1.789$
90	$n_o = 1.3163$ $n_e = 1.3128$	1.3151	$\rho_z = 3.905$ $\rho_x = -1.787$	250	$n_o = 1.3133$ $n_e = 1.3103$	1.3121	$\rho_z = 3.875$ $\rho_x = -1.778$
95	$n_o = 1.3163$ $n_e = 1.3128$	1.3150	$\rho_z = 3.908$ $\rho_x = -1.789$	295	$n_o = 1.3122$ $n_e = 1.3093$	1.3111	$\rho_z = 3.861$ $\rho_x = -1.773$
100	$n_o = 1.3162$ $n_e = 1.3127$	1.3149	$\rho_z = 3.904$ $\rho_x = -1.787$	295	$n_o = 1.3120$ $n_e = 1.3091$	1.3108	$\rho_z = 3.845$ $\rho_x = -1.765$
120	$n_o = 1.3160$ $n_e = 1.3126$	1.3148	$\rho_z = 3.907$ $\rho_x = -1.789$	350	$n_o = 1.3107$ $n_e = 1.3080$	1.3096	$\rho_z = 3.829$ $\rho_x = -1.760$
150	$n_o = 1.3155$ $n_e = 1.3121$	1.3142	$\rho_z = 3.898$ $\rho_x = -1.785$	400	$n_o = 1.3094$ $n_e = 1.3069$	1.3083	$\rho_z = 3.799$ $\rho_x = -1.747$
180	$n_o = 1.3149$ $n_e = 1.3117$	1.3137	$\rho_z = 3.903$ $\rho_x = -1.790$	450	$n_o = 1.3081$ $n_e = 1.3057$	1.3071	$\rho_z = 3.778$ $\rho_x = -1.737$

Примечание. Для сравнения приведены результаты расчета $n_{\text{ср}}$ методом молекулярных рефракций.

Можно провести расчет среднего показателя преломления n методом молекулярных рефракций по формуле (2). Без учета температурного изменения рефракции в формуле (2) меняется только плотность кристалла. Результаты расчетов n_o, n_e и ρ по программе WinOptAct и методом молекулярных рефракций приведены в табл. 6. Показатели преломления уменьшаются при повышении температуры, как и ожидалось, так как кристалл Na_2SiF_6 является диэлектриком с ионной связью.

На рис. 7 приведены зависимости n_o, n_e и ρ от температуры. Видно, что зависимости $n_o(T), n_e(T)$ меняют ход при температуре ниже 180 К, а зависимости $\rho_z(T)$ и $\rho_x(T)$ – при температуре около

200 К. В диапазоне 150–450 К зависимости $n_o(T), n_e(T)$ можно аппроксимировать прямой линией. Изломы на температурных зависимостях оптических свойств могут указывать на структурные перестройки, например величина ρ_z для кристалла кварца резко меняет ход в точке фазового перехода при $T = 573^\circ\text{C}$ [33].

СТРУКТУРНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кратко обсудим различия пьезосвойств $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 . При переходе $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6$ большая полость для атома $\text{Na1}(3e)$ сохраняется (рис. 2), и, казалось бы, кристалл

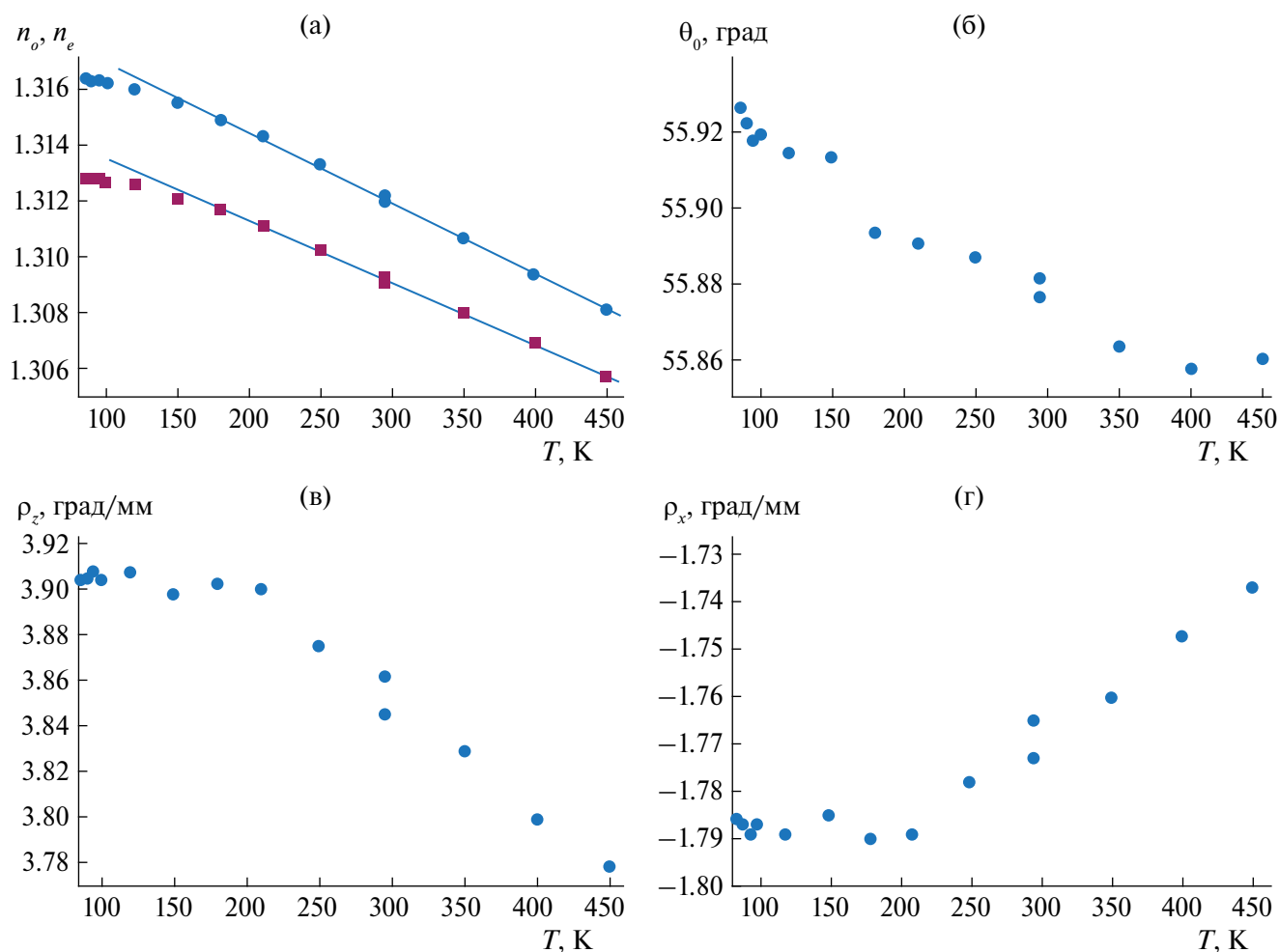


Рис. 7. Зависимости от температуры: а — показателей преломления; б — угла θ_0 , характеризующего направление, в котором $\rho = 0$; в — вращения плоскости поляризации света вдоль оптической оси ρ_z , г — вращения плоскости поляризации света перпендикулярно оптической оси ρ_x .

Na_2SiF_6 также должен проявлять пьезосвойства, основной вклад в которые вносит именно смещение атома, заселяющего позицию 3e [34]. Однако в Na_2SiF_6 атом-антагонист в позиции 3f, а именно Na2, получил большую свободу, размещаясь в обширном октаэдре вместо Ga(3f), расположенного в тесном тетраэдре в лангасите. Противоположное движение Ga(3f) по отношению к La(3e) при наложении давления частично гасит пьезосвойства в лангасите. Вероятно, Na2(3f) может смещаться намного сильнее, так, чтобы почти компенсировать смещение Na1(3e) при наложении давления. Поэтому неудивительно, что нет сообщений о найденных пьезосвойствах Na_2SiF_6 .

Выделим три обнаруженные особенности оптических свойств Na_2SiF_6 : близость величины вращения плоскости поляризации ρ_z к величине в лангасите (при $\lambda = 589$ нм для Na_2SiF_6 $\rho_z = 3.88$, для $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ $\rho_z = -3.55$ град/мм); существенное различие показателей преломления, которые в случае Na_2SiF_6 гораздо меньше (1.312 против 1.904 для

$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$); излом зависимости $n_o(T)$, $n_e(T)$ ниже 180 K, изломы зависимостей $\rho_z(T)$ и $\rho_x(T)$ при температуре около 210 K (рис. 7).

Оптические свойства кристаллов зависят от их химического состава, межатомных расстояний и конфигурации атомов (от симметрии). Методически простыми приемами являются изменение каких-либо факторов и оценка их влияния на свойства. В настоящем исследовании доступно лишь варьирование межатомных расстояний, например, путем охлаждения, так как в случае Na_2SiF_6 в отличие от семейства лангасита смена химического состава чаще всего приводит к смене симметрии.

Возможное объяснение наблюдения 1. В Na_2SiF_6 имеет место уменьшенный размер 1a-октаэдра по сравнению с лангаситом. С одной стороны, такое изменение в Na_2SiF_6 локального окружения атомов нарушает регулярность строения спиралей электронной плотности, отвечающих за хиральность и оптическую активность (увеличенное расстояние F3(6g)–Na2(3f) по сравнению с лангаситом)

(рис. 2), что должно ослаблять оптическую активность. С другой стороны, тепловое движение и статическое разупорядочение в Na_2SiF_6 в 2–3 раза выше, что, наоборот, уменьшает эффективные межатомные расстояния, увеличивает межатомное взаимодействие и оптическую активность. Конкуренция этих двух факторов оставляет близкими величины ρ_z для $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и Na_2SiF_6 .

Возможное объяснение наблюдений 2 и 3. Покажем, что для таких практически изоструктурных соединений, как Na_2SiF_6 и кристаллы семейства лангасита, величина показателей преломления зависит от специфических межатомных расстояний. Сначала убедимся, что геометрический эффект выражен настолько сильно, что показатели преломления зависят от общей метрики, т.е. от размеров элементарных ячеек. Общая тенденция состоит в том, что показатель преломления n_o возрастает с уменьшением параметра ячейки a и увеличением параметра c (рис. 8, табл. 7). Конечно, такое

рассмотрение является упрощением, более точно зависимости можно описать параболами. Но и такая аппроксимация не выявляет конкретный активный фактор.

Определим, какие именно межатомные расстояния наиболее сильно влияют на величину показателя преломления. Наиболее правдоподобной выглядит гипотеза, что это именно те расстояния, температурная динамика которых коррелирует с температурной динамикой показателя преломления (рис. 7а). Это уже рассмотренные выше расстояния $\text{Si1}(1a)\text{--F3}(6g)$ и $\text{Si2}(2d)\text{--F}(1 \text{ и } 2)(6g)$. Особенности температурной зависимости расстояния $\text{Si2}(2d)\text{--F}(1 \text{ и } 2)(6g)$ модулируют изгиб на соответствующих зависимостях величин оптических параметров на рис. 7.

Обнаружено, что наилучшая корреляция наблюдается между температурными зависимостями оптических характеристик Na_2SiF_6 , например показателя преломления n_o , и межатомного

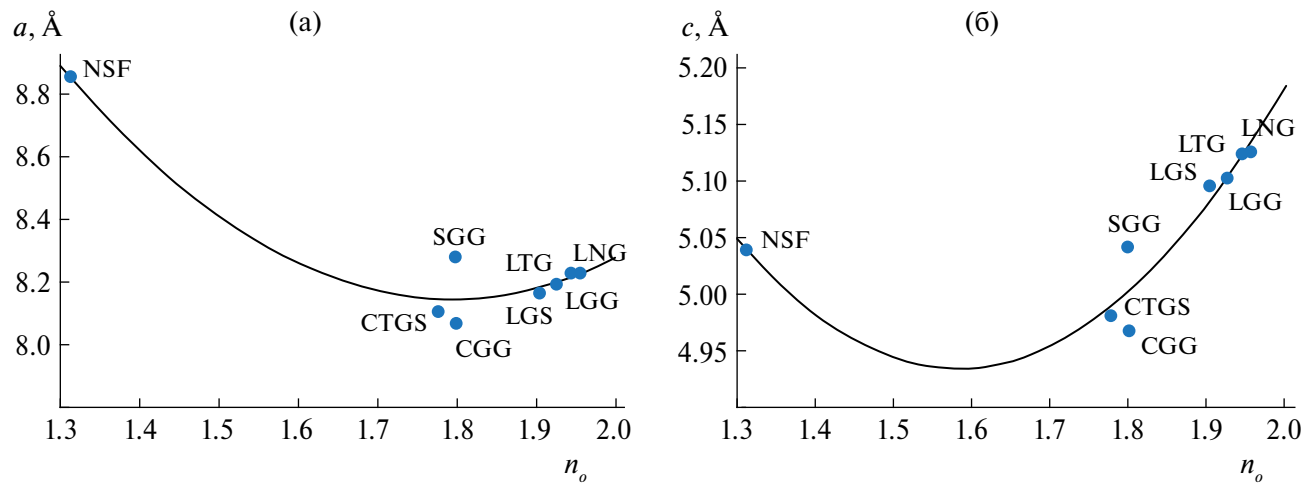


Рис. 8. Зависимость параметров элементарной ячейки a (а) и c (б) от показателя преломления обыкновенного луча n_o для кристалла Na_2SiF_6 и кристаллов семейства лангасита, для которых известны экспериментальные значения n_o , n_e . NSF – Na_2SiF_6 , CTGS – $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, CGG – $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, SGG – $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, LGS – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGG – $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$, LTG – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$, LNG – $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$.

Таблица 7. Параметры элементарной ячейки a и c , расстояние d между катионом в позиции $2d$ и вторым анионом в позиции $6g$ и величины n_o в кристаллах семейства лангасита и Na_2SiF_6 при 295 К для длины волны 589 нм

Кристалл	a , Å	c , Å	Катион	Анион-2	d , Å	n_o [13, 14]
Na_2SiF_6	8.8582	5.0396	Si2	F2	1.6884(4)	1.3124
$\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$	8.1048	4.9804	Si2	O2	1.64344(8)	1.7777
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.0672	4.9675	Ge2	O2	1.7593(8)	1.8003
$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	8.2776	5.0414	Ge2	O2	1.7626(4)	1.7990
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$	8.1652	5.0958	Ga2	O2	1.7400(9)	1.9041
$\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$	8.1939	5.1022	Ge2	O2	1.8179(9)	1.9262
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$	8.2312	5.1234	Ga2	O2	1.8404(8)	1.9442
$\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$	8.2260	5.1255	Ga2	O2	1.8414(5)	1.9559

расстояния $\text{Si2}(2d)\text{--F2}(6g)$ (рис. 9а). Общая тенденция состоит в том, что n_o возрастает с увеличением расстояния $\text{Si2}(2d)\text{--F2}(6g)$ (аномальным при нагревании данного кристалла). При комнатной температуре расстояние $\text{Si2}(2d)\text{--F2}(6g)$ в Na_2SiF_6 равно $1.6884(4)$ Å, а в лангаситах увеличение этого расстояния сопровождается ростом показателя преломления (табл. 7). Конечно, и химические сорта атомов (сравним Na_2SiF_6 и $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$), и другие факторы влияют на зависимость $n_o = f[d(\text{Катион}(2d)\text{--Анион}(6g))]$.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что показатели преломления кристаллов $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, имеющих разные параметры элементарной ячейки, практически равны (рис. 8, табл. 7), что нарушает тенденцию и делает оптические измерения маловероятными. Обстоятельство “обратного” смысла наблюдается при сравнении случаев $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$: даже небольшое увеличение параметров элементарной ячейки и совсем уж незначительный рост расстояния $\text{Ga2}(2d)\text{--O2}(6g)$ приводят к увеличению показателя преломления в $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$. Кристаллы $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ являются структурными и функциональными “близнецами”. Это доказывает, что при прочих равных условиях расстояние $\text{Ga2}(2d)\text{--O2}(6g)$ детерминирующее, а совокупность всех результатов позволяет обобщить найденную закономерность для всех рассмотренных соединений.

В случае Na_2SiF_6 на зависимости $n_o = f(d)$ имеется область, где кривизна меняет знак (рис. 9а). Это область структурной перестройки (изменений локальной симметрии) при 210–250 К, в которой результаты являются по смыслу неустойчивыми. Ниже этих температур происходит излом зависимостей $n_o(T)$ (рис. 7). Примечательно, что точки (d, n) расположились в порядке убывания температуры (кроме “перестроечных” при 210 и 250 К и

малоразличимых данных при 85 и 95 К). Такое невозможно при серьезных ошибках и является доказательством высокой точности и самосогласованности всего многотемпературного исследования. Остальные зависимости оптических параметров от межатомного расстояния $\text{Si2}(2d)\text{--F2}(6g)$ (рис. 7) имеют аналогичный вид (на рис. 9б дан пример для величины ρ_z).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кристаллы гексафторосиликата натрия Na_2SiF_6 интересны из-за сходства их структуры со структурой кристаллов семейства лангасита, обладающих набором полезных физических свойств. Кристаллы Na_2SiF_6 менее востребованы, особенно в сфере высоких технологий. В работе была предпринята попытка объяснить такое положение дел и ответить на вопрос, существуют ли перспективы для гипотетического семейства кристаллов “насиф” (по первым буквам Na_2SiF_6) стать такими же мультифункциональными материалами. Для этого методом гидротермального синтеза были выращены бесцветные прозрачные призматические кристаллы Na_2SiF_6 с латеральными размерами до 5 мм.

Особое внимание было уделено повышению точности рентгеноструктурного исследования. Полученные выводы основаны на результатах многотемпературной серии из 14 экспериментов ультравысокого разрешения при 85–450 К и на расчетах оптических свойств кристаллов (показателей преломления и параметров оптической активности) на базе структурных данных.

Обнаружено, что в кристалле Na_2SiF_6 при охлаждении ниже 250 К начинается структурная трансформация с сохранением средней симметрии. При охлаждении ниже 80 К в этом кристалле возможен фазовый переход. Предпосылки к этому – аномальное расширение кремниевых $[\text{Si1}(1a)\text{--F3}(6g)]$ - и $[\text{Si2}(2d)\text{--F}(1\text{ и }2)(6g)]$ -октаэдров (начинающаяся

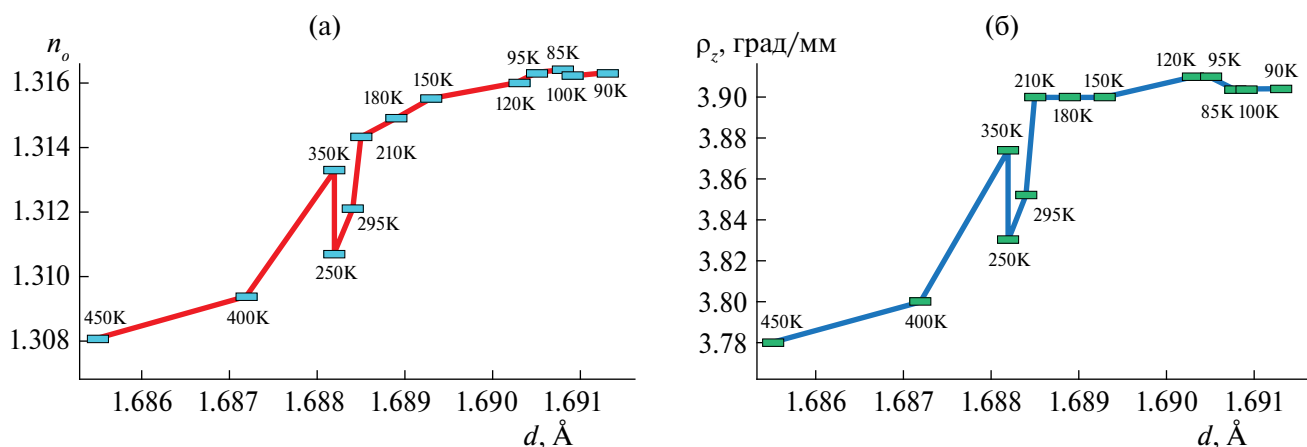


Рис. 9. Зависимость показателя преломления n_o (а) и коэффициента вращения плоскости поляризации света ρ_z (б) для кристалла Na_2SiF_6 от межатомного расстояния $\text{Si2}(2d)\text{--F2}(6g)$ при разных температурах.

перестройка локального окружения атомов) и излом температурной зависимости параметров атомных смещений. Ее моделирование в приближениях Эйнштейна и Дебая показало, что в этой температурной области обнаружен сдвиг спектра колебаний атомов в сторону более высоких частот (наиболее сильный для F3(6g)). Особенности аномального увеличения межатомных расстояний Si2(2d)–F1(6g) и Si2(2d)–F2(6g) однозначно коррелируют с температурной динамикой показателей преломления и параметров оптической активности (например, рост n_o , n_e и $|\rho_z|$, $|\rho_x|$ при увеличении расстояния Si2(2d)–F2(6g)). Принципиально, что излом структурных и оптических зависимостей имеет место ниже температурной области 210–250 К. Показано, что в кристаллах семейства лангасита при 295 К также пропорционально увеличивается n_o при возрастании характеристического расстояния Cation2(2d)–O2(6g).

Полученную близость удельного вращения плоскости поляризации света в лангасите и Na₂SiF₆ можно объяснить влиянием конкурирующих факторов в области спирали электронной плотности, закрученной вокруг главной тройной оси симметрии, проходящей через начало координат ячейки. В работе доказано, что для более полного структурного объяснения оптических свойств Na₂SiF₆ необходимо включить в рассмотрение аномальные особенности межатомных взаимодействий и локального окружения атомов вдоль второй тройной оси ячейки кристалла (проходящей через позицию Si2(2d)).

Отметим, что нет оснований ожидать выраженных пьезосвойств Na₂SiF₆ из-за рыхлой и податливой структуры, которая препятствует сохранению поляризованных участков в элементарной ячейке при приложении давления.

Таким образом, при изменении химического состава кристаллов Na₂SiF₆ гибкость, усложнение и аномальный характер температурной динамики их структуры могут привести к комплексу полезных физических свойств, если при этом возможно сохранение исходной симметрии при нормальных условиях.

Авторы выражают благодарность Н.И. Сорокиной и Е.С. Смирновой за помощь при уточнении атомной структуры кристалла Na₂SiF₆.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Дифракционные эксперименты выполнены на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” КК-КиФ НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zalkin A., Forrester J.D., Templeton D.H. // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. P. 1408.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X64003516>
2. Arianpour F., Arianpour A.C., Aali B. // *Silicon.* 2021. V. 13. P. 4381.
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00755-0>
3. Zhang W., Jing Q., Fang Yu., Chen Z. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2017. V. 643. P. 1739.
<http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700322>
4. Lang T.-C., Han T., Peng L.-L., Tu M.-J. // *Mater. Chem. Front.* 2017. V. 1. P. 928.
<https://doi.org/10.1039/C6QM00284F>
5. Ha J., Novitskaya E., Lam N. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 218. P. 116835.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116835>
6. Zhao J.-Y., Wang X.-G. // *Appl. Phys. A.* 2019. V. 125. P. 178.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2468-1>
7. Beers W., Brik M., Ma C.-G. et al. // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2024.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad561b>
8. Krasinski M.J., Prywer J. // *J. Cryst. Growth.* 2007. V. 303. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.228>
9. Милль Б.В., Бутахин А.В., Ходжабаган Г.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 6. С. 1385.
10. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // *Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA.* P. 133.
11. Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
12. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. М.: Мир, 1967. 528 с.
13. Shannon R.D., Shannon R.S., Medenbach O., Fischer R.X. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31. № 4. P. 931.
<https://doi.org/10.1063/1.1497384>
14. Батурина О.А., Гречушников Б.Н., Каминский А.А. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 2. С. 406.
15. Cipriani C. // *Period. Mineral.* 1955. V. 24. P. 361.
16. Piret P. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1961. V. 70. P. 193.
17. Schäfer G.F. // *Z. Kristallogr.* 1986. B. 175. S. 269.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1986.175.3-4.269>
18. Дудка А.П. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 2. С. 202.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117020102>
19. Marty K., Bordet P., Simonet V. et al. // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 054416.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.054416>
20. Pikin S.A., Lyubutin I.S. // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 86. P. 064414.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.064414>
21. Wang Z., Ji H., Zhang Z. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. P. 5077.
<https://doi.org/10.1111/jace.17739>
22. Singh V.S., Moharil S.V. // *Mater. Today Proc.* 2020. V. 28. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.047>

23. Rigaku Oxford Diffraction, 2018, CrysAlisPro Software system, version 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK.
24. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440. <https://doi.org/10.1107/S0021889810037131>
25. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
26. Dudka A.P., Bolotina N.B., Khrykina O.N. // J. Appl. Cryst. 2019. V. 52. P. 690. <https://doi.org/10.1107/S1600576719005818>
27. Glazer A.M. // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 652. <https://doi.org/10.1107/S0021889802013997>
28. Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 207 с.
29. Константинова А.Ф., Гречушников Б.Н., Бокунь Б.В., Валяшко Е.Г. Оптические свойства кристаллов. Минск: Наука и техника, 1995. 304 с.
30. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
31. Константинова А.Ф., Головина Т.Г., Дудка А.П. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 2. С. 218. <https://doi.org/10.7868/S0023476118020091>
32. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.: Наука, 1980. 304 с.
33. Lowry T.M. Optical Rotatory Power. London: Longmans, Green and Co., 1935. 524 p.
34. Araki N., Ohsato H., Kakimoto K. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 4099. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.177>

THE TEMPERATURE EVOLUTION OF THE ATOMIC STRUCTURE AND THE INFLUENCE OF THE LOCAL ENVIRONMENT OF ATOMS ON THE OPTICAL PROPERTIES OF THE Na_2SiF_6 CRYSTAL

© 2024 A. P. Dudka, D. N. Karimov, T. G. Golovina*, A. F. Konstantinova

Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute," 119333 Moscow, Russia

*e-mail: tatgolovina@mail.ru

Abstract. Crystals of sodium hexafluorosilicate Na_2SiF_6 millimeter size were grown by the hydrothermal method. According to X-ray diffraction analysis, it was revealed that Na_2SiF_6 samples are twinned according to the merohedral law and crystallize in sp. gr. P321 with unit cell parameters equal at 295 K $\langle a \rangle = 8.8582(12)$, $\langle c \rangle = 5.0396(11)$ Å, $\langle V \rangle = 342.47(17)$ Å³ on average the results of repeated measurements. A multi-temperature diffraction study of Na_2SiF_6 was carried out, based on the results of which the temperature dynamics of the optical properties of crystals was calculated. The structural similarity of Na_2SiF_6 crystals with crystals of the langasite family $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ was found. This made it possible to explain the optical activity of Na_2SiF_6 by considering electron density spirals similar to langasite, twisted around a triple axis of symmetry passing through the origin of the Na_2SiF_6 cell. The fractures in the temperature dependences of the refractive indices and rotation of the plane of polarization of light are explained by taking into account the anomalous features of interatomic interactions along the triple axis of the crystal cell passing through the Si2(2d) position with coordinates (1/3, 2/3, z). It was found that the main factor influencing the temperature dynamics of optical parameters is the Si2(2d)–F2(6g) distance, which increases abnormally with cooling.