

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$ В ИНТЕРВАЛЕ 100–400 К© 2021 г. С. Н. Волков¹*, Д. О. Чаркин², Р. С. Бубнова¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991, Россия

*e-mail: s.n.volkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 02.10.2020 г.

Принята к публикации 08.10.2020 г.

Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов исследованы термические деформации нецентросимметричного пентабората серебра и висмута $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$. Тепловое расширение анизотропно ($\alpha_a = 18$, $\alpha_b = 5$, $\alpha_c = 1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), что вызвано ориентировкой пентаборатных групп V_5O_{10} , вдоль оси которых расширение минимально. При увеличении температуры степень нецентросимметричного отклонения структуры уменьшается. Параметры тепловых смещений висмута уточнены в ангармоническом приближении. Сделано предположение о связи формы фигуры тепловых смещений с участием в колебаниях перпендикулярно трем наиболее прочным связям Bi–O.

Ключевые слова: бораты, ангармонизм, тепловое расширение, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665121010145

ВВЕДЕНИЕ

Бораты привлекают внимание многих исследователей благодаря их богатой кристаллохимии и наличию у некоторых из них нелинейно-оптических свойств (НЛО). В связи с их прозрачностью в широкой оптической области вплоть до глубокого ультрафиолета, а также их хорошим механическими свойствами, бораты могут быть использованы для решения задач линейной и нелинейной оптики [1, 2]. Наиболее известными НЛО боратами являются $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ [3], BiV_3O_6 [4], и LiV_3O_5 [5]. Особый интерес вызывают бораты висмута благодаря наличию у последнего неподеленной электронной пары, которая, как считается, увеличивает вероятность появления нецентросимметричных структур. Кристаллохимия боратов одновалентных металлов очень разнообразна [6]. В структурах этих соединений все атомы кислорода мостиковые, что обеспечивает возникновение сложных, нередко взаимопроникающих каркасов. Известно множество боратов серебра, синтез многих из них велся при повышенном давлении кислорода. Недавно был получен первый смешанный борат висмута и серебра $\text{AgBi}_2\text{V}_5\text{O}_{11}$ [7], структура которого очень близка центросимметричному $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$ [8], однако демонстрировала нецентросимметричное отклонение. В этой работе исследовали как меняется степень нецентросимметричного искажения структуры с температурой, а также провели уточнение параметров тепловых смещений висмута в ангармоническом приближении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Синтез проводили с использованием реактивов H_3BO_3 “ос. ч.”, Bi_2O_3 “ос. ч.” и AgNO_3 “х. ч.”, которые были смешаны в стехиометрическом соотношении, тщательно перетерты, запрессованы в таблетки и помещены в платиновый тигель. Затем образец был расплавлен при 1073 К и быстро охлажден путем выливания на холодную металлическую поверхность. Полученное стекло было раздроблено на кусочки размером до 1 мм и выдержано при 833 К в ампуле из боросиликатного стекла при давлении кислорода около 4–5 МПа в течении 25 ч. В качестве источника кислорода использовали KMnO_4 . Из полученного образца был отобран монокристалл, который впоследствии был исследован методом рентгеноструктурного анализа в интервале 100–400 К с шагом 50 К.

Другой монокристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ был получен при атмосферном давлении как описано в [7]. Реактивы H_3BO_3 , Bi_2O_3 и Ag_2O “ос. ч.” были смешаны в молярном соотношении 12 : 1 : 5, тщательно перетерты, запрессованы в таблетки и помещены в платиновый тигель. Образец медленно (50 К/ч) нагревали до 923 К, выдерживали при этой температуре 48 ч и охлаждали до комнатной температуры путем выключения печи. Полученное стекло было раздроблено на мелкие кусочки (размером не более 1 мм) и выдержано при 723 К в течении 48 ч. В дальнейшем был выделен монокристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, пригодный для рентгеноструктурных исследований. Монокристалл был исследован при комнатной температуре с большим разрешением для наиболее корректного уточнения параметров тепловых смещений атомов, в том числе в ангармоническом приближении.

Монокристаллическая дифрактометрия. Монокристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, размером $0.08 \times 0.11 \times 0.17$ мм был отобран в оптическом поляризационном микроскопе и приклеен на стеклянную нить. Эксперимент выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX II с излучением MoK_α , с использованием охлаждающей системы *Cobra CryoSystem* при температурах 100, 150, 200, 250, 300, 350 и 400 К. Другой кристалл $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, размером $0.07 \times 0.13 \times 0.24$ мм был исследован с разрешением $(\sin\theta/\lambda)_{\max} 0.879 \text{ \AA}^{-1}$. Это было сделано для уточнения параметров тепловых смещений атомов висмута и серебра в ангармоническом приближении путем разложения функции плотности вероятности в ряд Грама–Шарлье. Параметры элементарной ячейки уточнены методом наименьших квадратов. В интенсивности рефлексов введены поправки на фактор Лоренца, поляризацию и фон. Поправку на поглощение вводили по форме кристалла. Структура была уточнена с использованием программного комплекса Jana2006 [9], координаты атомов $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ из [7] были использованы в качестве стартовых. Детали эксперимента и параметры элементарной ячейки даны в табл. 1. Из 10 ангармонических коэффициентов C_{ijk} уточняли только статистически значимые, т. е. те, которые превышали 3σ , – C_{222} , C_{223} и C_{333} . Структурные данные депонированы в Кембриджскую базу данных кристаллических структур под номерами 2008687–2008694.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, согласно [7] образована параллельными плоскостями ab слоями $[\text{Bi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}]_\infty$ из связанных по вершинам пентаборатных групп B_5O_{10} и групп BiO_3 . Внутри этих слоев расположены катионы серебра. Тепловое расширение в интервале 100–400 К анизотропно (рис. 1, 2). Жесткие пентаборатные группы ориентированы параллельно оси c . Именно в этом направлении расширение минимально ($\alpha_c = 1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Перпендикулярно оси c оно сильнее ($\alpha_a = 18$, $\alpha_b = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Таблица 1. Структурные данные и параметры уточнения $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$

Температура, К	100	150	200	250	300	350	400	300
Формула	$\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$							
M_r	755.9							
Сингония, пространственная группа	Orthorhombic, $Pna2_1$							
$a, \text{Å}$	13.1795(14)	13.1877(9)	13.1988(9)	13.2113(9)	13.2207(9)	13.2392(10)	13.250(1)	13.2210(3)
$b, \text{Å}$	7.7745(9)	7.7766(15)	7.7779(15)	7.7795(15)	7.7802(15)	7.7847(16)	7.7864(17)	7.7792(2)
$c, \text{Å}$	18.1516(20)	18.154(2)	18.155(2)	18.155(2)	18.152(2)	18.160(2)	18.160(2)	18.1515(4)
$V, \text{Å}^3$	1859.89	1861.8(4)	1863.8(4)	1865.9(4)	1867.1(4)	1871.6(5)	1873.5(5)	1866.86(8)
Z	8							
Излучение	Mo K α							
ρ, mm^{-1}	39.90	39.85	39.81	39.77	39.74	39.65	39.60	39.75
Размер кристалла, mm	$0.08 \times 0.11 \times 0.17$							
Дифрактометр	Bruker Smart Apex II							
Поправка на поглощение	Аналитическая, основанная на форме кристалла							
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.010, 0.030							
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 3\sigma(I)$] рефлексов	17739, 2739, 1646	17741, 2743, 1601	17774, 2745, 1572	17800, 2746, 1537	17841, 2749, 1472	17898, 2759, 1469	17906, 2759, 1385	83842, 9998, 6345
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} (\text{Å}^{-1})$	0.709	0.709	0.709	0.708	0.708	0.708	0.706	0.879
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.049	0.049	0.049	0.052	0.050	0.051	0.050	0.036
$wR(F^2)$	0.056	0.055	0.056	0.058	0.057	0.057	0.057	0.041
S	1.34	1.30	1.29	1.31	1.29	1.25	1.22	0.97
Количество рефлексов	2739	2743	2745	2746	2749	2759	2759	9998
Число параметров	182	182	182	182	182	182	182	364
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}} (e \cdot \text{Å}^{-3})$	6.55, -2.30	6.42, -2.25	6.07, -2.11	6.34, -2.39	6.36, -2.53	5.23, -2.19	4.83, -2.37	2.36, -2.72

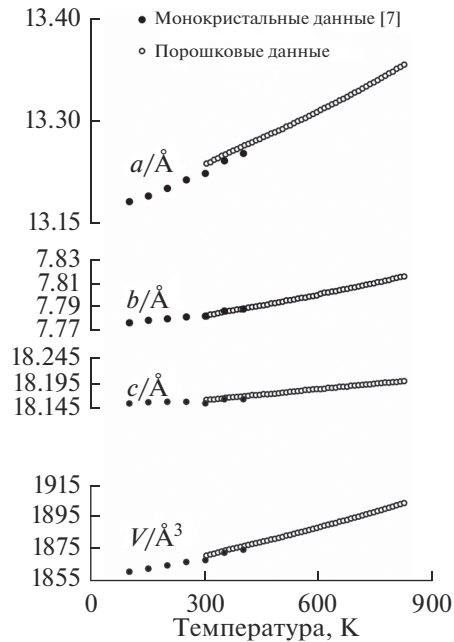


Рис. 1. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ по порошковым [7] и монокристалльным данным.

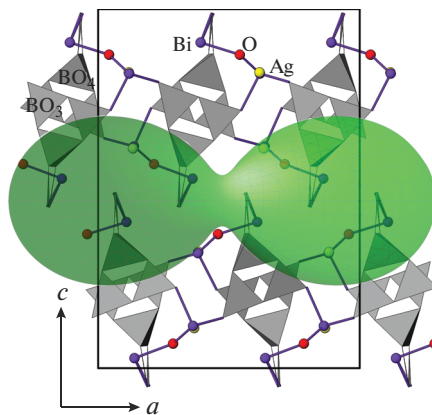


Рис. 2. Структура $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ в сопоставлении с тензором теплового расширения при 200 К.

Степень отклонения от centrosymmetric модели может быть определена как $\delta = (\sum |r_i - r'_i|)/n$, где r_i – радиус-вектор атома i , а r'_i – радиус-вектор атома, который должен быть связан с атомом i элементом симметрии в centrosymmetric модели, но не связан с ним из-за отсутствия центра инверсии. Суммирование ведется по всем атомам, а n – общее число атомов. Таким образом, полученное значение представляет собой усредненное значение смещения, на которое должен сместиться каждый атом,

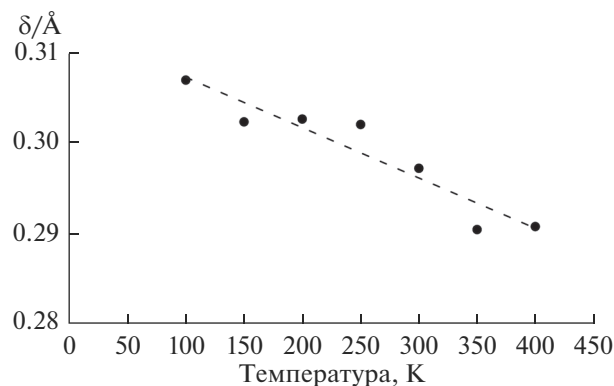


Рис. 3. Температурная зависимость степени нецентросимметричного искажения структуры $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$.

чтобы структура стала центросимметричной. Температурная зависимость этой величины показана на рис. 3.

Было проведено уточнение параметров тепловых смещений атомов висмута и серебра в ангармоническом приближении с использованием разложения функции плотности вероятности в ряд Грама–Шарлье. Из десяти ангармонических коэффициентов атома висмута уточняли только те, которые в результате уточнения превышали значение $3\sigma - C_{222}, C_{223}$ и C_{333} .

Форма фигуры тепловых смещений атомов $\text{Bi1}, \text{Bi2}, \text{Bi3}$ и Bi4 (рис. 4) имеет форму, характеризующуюся тремя направлениями наибольших смещений. Каждый атом вис-

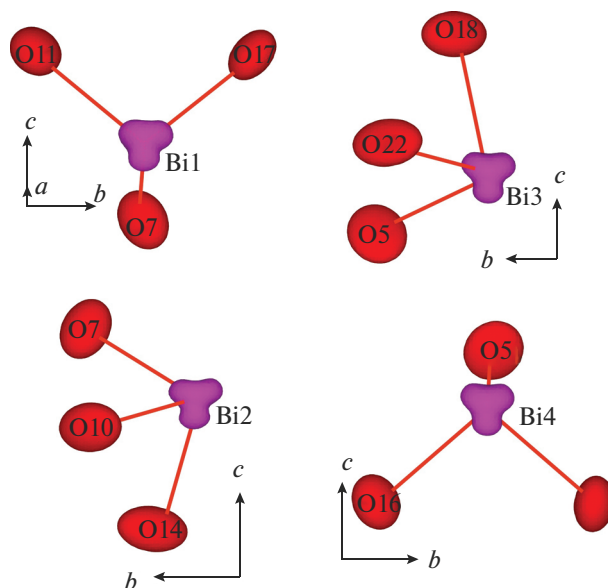


Рис. 4. Полиэдры BiO_3 в структуре $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$, фигуры тепловых смещений атомов висмута даны в ангармоническом приближении.

мута резко ассиметрично координирован тремя атомами кислорода, которые расположены в одной координационной полусфере. Длины связей $\text{Bi}-\text{O}$ находятся в интервале 2.05(2)–2.25(3) Å при 300 К. Еще 4, 2, 2 и 4 атома кислорода находятся в координационной сфере атомов $\text{Bi}1$, $\text{Bi}2$, $\text{Bi}3$ и $\text{Bi}4$ на расстояниях 2.72(3)–2.93(3), 2.64(3)–2.86(3), 2.54(3)–2.79(3) и 2.77(3)–2.95(3) Å соответственно. По-видимому, такая форма связана с присутствием трех прочных и коротких связей $\text{Bi}-\text{O}$, перпендикулярно которым происходят колебания атома Bi . Приведенные нами данные не учитывают присутствие неподеленной электронной пары висмута. Ее наличие может исказить результаты уточнения параметров тепловых смещений висмута в ангармоническом приближении. Более корректное уточнение параметров тепловых смещений могло бы быть выполнено методом нейтронографии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено исследование кристаллической структуры нецентросимметричного бората $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ в интервале 100–400 К. Показано, что с ростом температуры степень нецентросимметричного искажения уменьшается. Атомы висмута уточнены в ангармоническом приближении при комнатной температуре. Тепловые смещения висмута имеют три преимущественных направления, которые, по всей видимости, соответствуют трем наиболее прочным связям $\text{Bi}-\text{O}$. Тепловое расширение резко анизотропно в связи с преимущественной ориентировкой жестких пентаборатных групп в структуре.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгендифракционные методы исследования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00176).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nikogosyan D.N.* Nonlinear Optical Crystals: A Complete Surve // Springer: N.Y., N.Y., USA, 1999.
2. *Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Y., Lin Z., Mori Y., Hu Z., Wang J., Uda S., Yoshimura M., Kaneda Y.* In Nonlinear Optical Borate Crystals // Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (2012).
3. *Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D., You G.M.* A new ultraviolet SHG crystal $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // Sci. Sin. 1985. V. 18. P. 235–243.
4. *Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L.* Exceptional large nonlinear optical coefficients in the monoclinic bismuth borate BiB_3O_6 (BIBO) // Sol. St. Commun. 1999. V. 109. P. 249–251.
5. *Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D., Wu B.C., You G.M., Li R.K., Lin S.J.* New nonlinear-optical crystal LiB_3O_5 // J. Opt. Soc. Am. 1989. V. 6. P. 616–621.
6. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 395–428.
7. *Volkov S., Charkin D., Bubnova R., Povolotskiy A., Arsent'ev M., Krzhizhanovskaya M., Stefanovich S., Ugolkov V., Kurilenko L.* The first silver bismuth borate, $\text{AgBi}_2\text{B}_5\text{O}_{11}$ // Acta Cryst. 2019. V. C75. P. 910–918.
8. *Filatov S., Shepelev Yu., Bubnova R., Sennova N., Egorysheva A.V., Kargin Yu.F.* The study of $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ // J. Sol. St. Chem. 2004. V. 177. P. 515–522.
9. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Crystallographic computing system JANA2006: General features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 345–352.