

УДК 548.55

КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРАТОВ СЕРЕБРА СО СТРУКТУРОЙ СОЛЕВОГО ВКЛЮЧЕНИЯ

© 2025 г. С. Н. Волков^{1,2,*}, Д. О. Чаркин^{3,2}, С. М. Аксенов², А. М. Банару^{3,2},
Ю. О. Копылова^{4,2}, Р. С. Бубнова⁵

¹Синьцзянский технический институт физики и химии, Урумчи, Китай

²Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁵Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, филиал НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ ИХС, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в редакцию 11.11.2024 г.

После доработки 04.12.2024 г.

Принята к публикации 04.12.2024 г.

Представлен обзор работ в области структурных исследований боратов серебра со структурой солевого включения. Приведены сведения о первых галогенсодержащих боратах серебра, дана структурная и физико-химическая характеристика семейств $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$), $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$), $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также $\text{Ag}_4(\text{B}_3\text{O}_6)(\text{NO}_3)$ и $\text{Ag}_3\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$. Кристаллические структуры этих соединений каркасные, слоистые или образованы изолированными борокислородными группами. Практически во всех случаях атомы серебра демонстрируют резкий ангармонизм тепловых смещений, который был исследован методом рентгеноструктурного анализа, в том числе в широком температурном интервале. Обсуждаются причины низкой стабильности хлорсодержащих боратов серебра, а также связь ангармонизма тепловых смещений с другими свойствами, в том числе с высокой ионной проводимостью $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$.

DOI: 10.31857/S0023476125020055, EDN: BYSXLP

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Введение
1. Методы синтеза и структурных исследований
 - 1.1. Методы синтеза
 - 1.2. Описание ангармонизма тепловых смещений
 2. Кристаллохимия боратов серебра со структурой солевого включения
 - 2.1. Семейство $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$
 - 2.2. Семейство $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$
 - 2.3. Семейство $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$
 - 2.4. Слоистые бораты $\text{Ag}_8\text{B}_8\text{O}_{15}\text{Cl}_2$, $\text{Ag}_8\text{B}_8\text{O}_{15}(\text{OH})\text{Br}$ и цепочечная структура $\text{Ag}_{11}\text{B}_8\text{O}_{16}\text{I}_3$
 - 2.5. $\text{Ag}_4(\text{B}_3\text{O}_6)(\text{NO}_3)$ с уникальными изолированными кластерами B_9O_{18} , $9\text{B}:6\Delta 3\Box:3(\langle 2\Delta\Box\rangle -)\langle 3\Box\rangle$
 - 2.6. Водный борат-нитрат серебра $\text{Ag}_3\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$
 3. Ангармонизм тепловых смещений подрешетки $\text{Ag}-\text{X}$ и его связь со свойствами
 - 3.1. Об ангармонизме тепловых смещений
 - 3.2. Кристаллохимия высокотемпературных модификаций $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ с ионопроводящими свойствами
 - 3.3. О нестабильности хлорсодержащих боратов серебра
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

С 2020 г. объединенный коллектив Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета и Кольского научного центра РАН проводит структурные и физико-химические исследования боратов серебра со структурой солевого включения (salt-inclusion structures), а также других родственных им боратов серебра и натрия. Будучи перспективными оптическими материалами и обладая разнообразной кристаллохимией, эти объекты привлекли внимание исследователей [1–4]. Бораты благодаря возможности бора иметь двойную (sp -гибридизация), треугольную (sp^2 -гибридизация) и тетраэдрическую (sp^3 -гибридизация) координацию демонстрируют огромное разнообразие структурных типов [5, 6]. Кристаллохимия кислородных соединений серебра оставалась и остается менее изученной, чем кристаллохимия аналогичных соединений многих

других металлов. Причин этому две – известные формальные трудности, связанные с работой с солями серебра как с солями драгметалла, а также с высокой способностью серебра к восстановлению и светочувствительностью солей этого металла [7]. Между тем сведения о кристаллическом строении этих соединений вносят большой вклад в общую кристаллохимию неорганических соединений. Имея одинаковую валентность и близкие ионные радиусы ($R_{\text{ион}} = 1.02 \text{ \AA}$ для Na и 1.15 \AA для Ag, для координационного числа 6) [8], серебро является кристаллохимическим “двойником” Na, соединений (в том числе боратов) которого известно великое множество. Примеры такого сходства – изоструктурные фазы $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ [9] и $\text{Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ [10], $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ [11, 12] и $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br, I, NO}_3$) [13, 14], $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [15] и $\text{Ag}_2\text{B}_3\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [16]. Будучи одновалентным, атом натрия редко бывает координирован концевыми атомами кислорода в структурах боратов [17–19]. Поэтому, как правило, структуры боратов натрия и серебра – это каркасные или слоистые, сильно полимеризованные структуры, в которых все или почти все атомы кислорода мостиковые. Важно также отметить другую интересную особенность атомов серебра – высокую склонность к ангармонизму тепловых смещений, что связано с известным свойством – высокой ионной проводимостью [20–24]. В рентгеновской кристаллографии ангармонизм описывают путем разложения теплового фактора в ряд Грама–Шарлье [15–28]. Таким образом, бораты серебра являются хорошей моделью для анализа ангармонизма в рентгеноструктурном анализе, выбора критериев необходимости использования такого описания и последующего анализа полученных данных.

Особенность соединений со структурой солевого включения – наличие двух взаимопроникающих кристаллических подрешеток с разными типами химической связи [29, 30]. Одна подрешетка ковалентная (борокислородный каркас), а другая – с ионным типом связи, “соль”. Обе подрешетки могут быть нульмерными (изолированные группы), одномерными (цепочки), двумерными (слои) или трехмерными (каркасы). Примером одномерной структуры солевого включения является семейство $\text{Na}_3\text{V}_4\text{O}_7\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$ [31]. Двумерные структуры были обнаружены в слоистом фтороксоборате $\text{CsKB}_8\text{O}_{12}\text{F}_2 \cdot \text{CsI}$ [32], а трехмерные – в структурах хилгардитов (например, $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$) [33, 34] и борацитов ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$) [35].

Первые сведения о существовании йодсодержащих боратов серебра были получены более 40 лет назад [36]. Воспроизводя и впоследствии модифицируя описанный в [36] синтез новых соединений, получили большое количество новых соединений, в частности бораты $\text{Ag}_4\text{V}_4\text{O}_7\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) [37], $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Br, I, NO}_3$) [11, 12], $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) [38, 39], $\text{Ag}_3\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ [40], $\text{Ag}_4(\text{B}_3\text{O}_6)(\text{NO}_3)$ [41] (табл. 1). Впервые соединение $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{NO}_3$ получено в [42]. Кроме того, синтезированы галогенсодержащие бораты серебра, такие как $\text{Ag}_8\text{B}_8\text{O}_{15}\text{Cl}_2$, $\text{Ag}_8\text{B}_8\text{O}_{15}(\text{OH})\text{Br}$, $\text{Ag}_{11}\text{B}_8\text{O}_{16}\text{I}_3$ [43], получены новые данные о синтезе и строении $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ [44]. Все упомянутые бораты относятся к новым структурным типам, за исключением семейства $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ – оно относится к большой группе боратов с общей формулой $\text{M}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{M} = \text{Na, Ag, K, Rb}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_3$) [45–47]. Практический интерес к этой группе вызван наличием в ней нелинейно-оптического бората $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Cl}$ [48]. В этом мини-обзоре обобщены имеющиеся данные о кристаллохимии боратов серебра со структурой солевого включения.

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Методы синтеза

Синтез боратов серебра проводят главным образом в закрытых системах с помощью вакуумированных кварцевых ампул. Для синтеза используют в основном оксид бора, борную кислоту, оксид серебра и соли серебра – AgCl , AgBr , AgI , Ag_2CO_3 . Они легко могут быть получены в “свежем виде” из нитрата серебра AgNO_3 , который также используется в синтезе, и гидроксида натрия или калия либо других соответствующих солей этих металлов. Серьезной проблемой при синтезе является необходимость защиты соединений серебра от света. Это обуславливает необходимость работы в затемненных помещениях во избежание (сведения к минимуму) попадания света на образцы в ходе манипуляций с ними.

Пожалуй, первым синтезированным боратом серебра стал $\text{Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, полученный в открытой системе [10], позднее также в открытой системе была получена его вторая модификация $\beta\text{-Ag}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ [17]. Структуру модификаций впоследствии описали в ангармоническом приближении для атомов серебра [26]. Впервые закрытые системы для синтеза боратов серебра начала использовать группа под руководством Мартина Янсена, учеными получены фазы AgBO_2 [49] и две модификации Ag_3BO_3 [50, 51] с применением повышенного давления кислорода. Первые наблюдения галогенсодержащих боратов серебра проведены при кристаллизации стекол соответствующего состава в запаянных ампулах [36]. Впоследствии сложный многоступенчатый синтез был выполнен для получения $\text{Ag}_4\text{V}_4\text{O}_7\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Br, I}$. Сначала быстрым охлаждением расплава получали стекло состава “ $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_7$ ”, которое затем смешивали в стехиометрическом соотношении с галогенидами серебра и далее отжидали в запаянной ампуле. Схожую методику применяли для синтеза семейств $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$, $\text{X} = \text{Br, I}$, $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$, где

Таблица 1. Сведения об известных галогенсодержащих боратах со структурой солевого включения

Формула	Ag ₄ B ₇ O ₁₂ Cl	Ag ₄ B ₇ O ₁₂ Br	Ag ₄ B ₇ O ₁₂ I	Ag ₄ B ₇ O ₁₂ Br	Ag ₃ B ₆ O ₁₀ Br	Ag ₃ B ₆ O ₁₀ I	Ag ₃ B ₆ O ₁₀ (NO ₃)	Ag ₃ B ₆ O ₁₀ (NO ₃)	Ag ₄ B ₄ O ₇ Br ₂	Ag ₄ B ₄ O ₇ I ₂	Ag ₄ (B ₃ O ₆)(NO ₃)	
Сингония, пр. гр.	Триклинная, P1			Ромбическая, Pmm2			Тетрагональная, P4,2,2			Гексагональная, P6,22		
Параметры элементарной ячейки	a = 8.7394 Å, b = 8.7881 Å, c = 9.1381 Å, α = 65.625°, β = 77.269°, γ = 61.173°			a = 8.7338 Å, b = 8.8088 Å, c = 10.8986 Å, α = 79.573°, β = 89.317°, γ = 75.242°			a = 12.7467 Å, b = 9.9761 Å, c = 7.6120 Å			a = 8.8239 Å, b = 44.7071 Å, c = 45.1769 Å		
	V = 559.85			796.84			993.78			3020.50		
Тип структуры	Слоистая			Слоистая, образована блоками [B ₁₀ O ₃₄]			Каркасная			Каркасная, образована "кериновыми" цепочками 5B ₂ Δ ₃ π((Δ2π)–(Δ2π)) [∞]		
	Слоистая			Слоистая, образована блоками [B ₁₀ O ₃₄]			Каркасная			Каркасная, образована "кериновыми" цепочками 5B ₂ Δ ₃ π((Δ2π)–(Δ2π)) [∞]		
Фундаментальная строительная единица, Fundamental Building Blocks – FBB	Тетраборатные группы B ₄ O ₆ , 4B ₂ Δ ₂ π((Δ2π)–(Δ2π)), триборатные группы B ₃ O ₇ , 3B ₂ Δ ₁ π((Δ2π)–(Δ2π))			Циклические группы B ₁₂ O ₃₆ , 12B ₄ Δ ₈ π((Δ2π)–(Δ2π))–(3π)–(Δ2π)–(Δ2π)–(Δ2π), триборатные группы B ₃ O ₇ , 3B ₂ Δ ₁ π((Δ2π)–(Δ2π))			Гексаборатные группы B ₆ O ₁₈ , 6B ₂ Δ ₃ π((Δ2π)–(Δ2π))			Триборатные группы B ₃ O ₇ , 3B ₂ Δ ₁ π((Δ2π)–(Δ2π))		
	Тетраборатные группы B ₄ O ₆ , 4B ₂ Δ ₂ π((Δ2π)–(Δ2π)), триборатные группы B ₃ O ₇ , 3B ₂ Δ ₁ π((Δ2π)–(Δ2π))			Циклические группы B ₁₂ O ₃₆ , 12B ₄ Δ ₈ π((Δ2π)–(Δ2π))–(3π)–(Δ2π)–(Δ2π)–(Δ2π), триборатные группы B ₃ O ₇ , 3B ₂ Δ ₁ π((Δ2π)–(Δ2π))			Гексаборатные группы B ₆ O ₁₈ , 6B ₂ Δ ₃ π((Δ2π)–(Δ2π))			Триборатные группы B ₃ O ₇ , 3B ₂ Δ ₁ π((Δ2π)–(Δ2π))		
Условия синтеза, температура, °С	3			4			4			4		
	Кристаллизация стекла в вакуумированной кварцевой ампуле, 350–500			Гидротермальный синтез, 210			Кристаллизация стекла в запаянной ампуле, 450			Твердофазный синтез в запаянной ампуле, 360 (разложение)		
Температура плавления (разложения), °С	557 (плавление)			Нет данных			580 (плавление)			559 (плавление)		
	592 (плавление)			Нет данных			580 (плавление)			580 (плавление)		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Коэффициенты теплового расширения												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705			4.627			4.622		
	237.55			235.26			222.08			289.754 (25°С)		
I _{G,полн.} , бит/яч.	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Ссылка	[38]			[39]			[43]			[37]		
	[38]			[39]			[43]			[37]		
Температура, °С	200			200			200			200		
	–21			8			4.5			8.9		
α ₁₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	19			11			4.8			α ₁₁		
	63			29			31.8			17.3		
α ₁ , 10 ^{–6} °С ^{–1}	61			48			41.1			35.1		
	51.1			48			41.1			45.6		
Структурная сложность												
I _G , бит/атом	4.751			4.705								

использовали прекурсоры номинальных составов “Ag₂B₄O₇” и “AgB₃O₅”, которые смешивали с галогенидами серебра и далее отжигали в ампуле. Борат-нитраты Ag₃B₆O₁₀(NO₃) и Ag₁₂(B₉O₁₈)(NO₃)₃ получены простым смешением AgNO₃ и H₃BO₃ в стехиометрическом соотношении, а водный борат-нитрат Ag₃B₄O₆(OH)₂(NO₃) – методом гидротермального синтеза с использованием нитрата серебра и борной кислоты. Гидротермальные методы синтеза также могут применяться для получения подобных соединений. Так, Ag₈B₈O₁₅Cl₂, Ag₈B₈O₁₅(OH)Br и Ag₁₁B₈O₁₆I₃ были получены гидротермальным методом с использованием тефлоновых автоклавов [43]. Отметим, что методику мягкого гидротермального синтеза в запаянной ампуле ранее применяли для получения водных боратов серебра, Ag₂B₁₀O₁₄(OH)₄ · H₂O и Ag₂B₅O₈(OH) · H₂O [16].

1.2. Описание ангармонизма тепловых смещений

При уточнении атомов серебра и галогена в ангармоническом приближении использовали разложение параметров атомных смещений в ряд Грама–Шарлье третьего, четвертого и пятого порядков [25], которое реализовано в программных комплексах Jana2006 [52, 53] и Jana2020 [54]. Подробно методология применения ангармонического описания дана в обзоре [26]. Функция плотности вероятности описывается как

$$\rho(u) = \frac{\det U^{-1/2}}{8\pi^3} \exp\left(-\frac{1}{2}(U_{11}^{-1}x^2 + U_{22}^{-1}y^2 + U_{33}^{-1}z^2 + 2U_{12}^{-1}xy + 2U_{13}^{-1}xz + 2U_{23}^{-1}yz)\right) \times \left(1 + \frac{1}{3!}c^{jkl}H_{jkl}(x,y,z) + \frac{1}{4!}d^{jklm}H_{jklm}(x,y,z) + \frac{1}{5!}e^{jklmn}H_{jklmn}(x,y,z)\dots\right), \tag{1}$$

где

$$c^{jkl} = \frac{C^{jkl}}{a^*j a^*j a^*j}, \tag{2}$$

$$d^{jklm} = \frac{D^{jklm}}{a^*j a^*j a^*j a^*m},$$

$$e^{jklmn} = \frac{E^{jklmn}}{a^*j a^*j a^*j a^*m},$$

$H_{jkl}(x,y,z)$ и $H_{jklm}(x,y,z)$ – многомерные полиномы Эрмита:

$$H_{jkl}(x,y,z) = w_j w_k w_l - w_j U_{kl}^{-1} - w_k U_{jl}^{-1} - w_l U_{ji}^{-1} = w_j w_k w_l - 3w(j U_{kl}^{-1}), \tag{3}$$

$$H_{jklm}(x,y,z) = w_j w_k w_l w_m - 6w(j w_k U_{lm}^{-1}) + 3U_{j1}^{-1}(k U_{lm}^{-1}), \tag{4}$$

где $w_j = U_{j1}^{-1}x + U_{j2}^{-1}y + U_{j3}^{-1}z$.

Статистически незначимые коэффициенты C^{jkl} , D^{jklm} , E^{jklmn} принимали равными нулю.

2. КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРАТОВ СЕРЕБРА СО СТРУКТУРОЙ СОЛЕВОГО ВКЛЮЧЕНИЯ

2.1. Семейство Ag₄B₄O₇X₂, X = Br, I

Кристаллическая структура изоструктурных боратов Ag₄B₄O₇Br₂ и Ag₄B₄O₇I₂ (рис. 1, табл. 1) описывается пр. гр. P6₃22, в ней присутствуют два взаимопроникающих каркаса (рис. 2). Один каркас

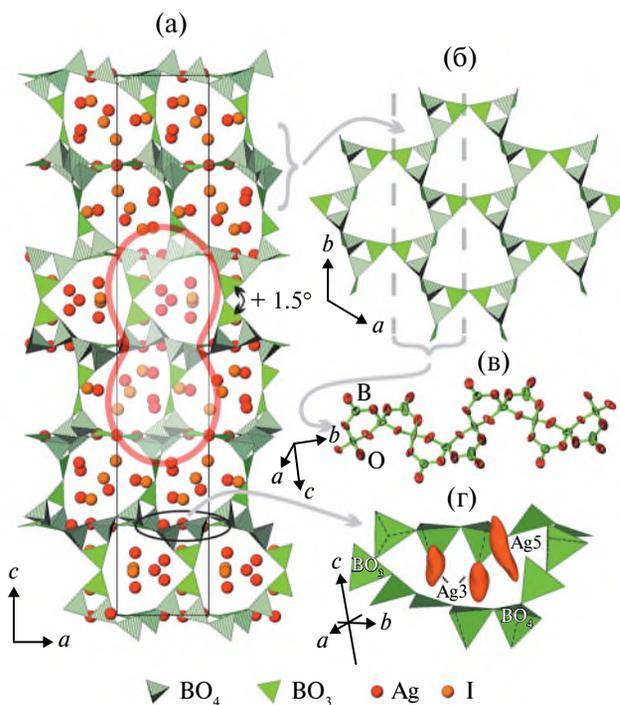


Рис. 1. Кристаллическая структура Ag₄B₄O₇I₂ [37] вдоль направления [010] в сопоставлении с тензором теплового расширения при 200°C (а); фрагмент борокислородного каркаса в проекции на плоскость *ab* (б); “кернитовая” цепочка из связанных друг с другом пентаборатных групп (в); тепловые смещения атомов серебра в ангармоническом приближении (г).

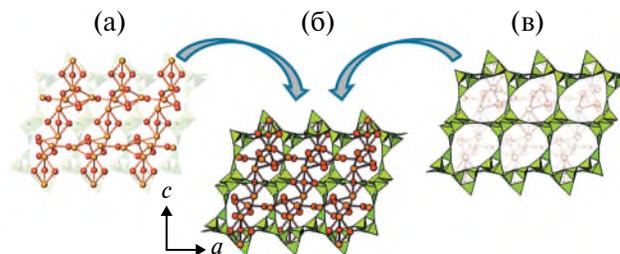


Рис. 2. Ионная (Ag₂I)⁺ (а) и ковалентная борокислородная (б) подрешетки в структуре Ag₄B₄O₇I₂ [37].

ковалентный, образован треугольниками BO_3 и тетраэдрами BO_4 , а другой – ионный, образован асимметричными группами IAg_4 и IAg_5 [37]. Борокислородный каркас формируют так называемые “кернитовые” цепочки $5\text{B}:2\Delta 3\Box:(\langle\Delta 2\Box\rangle-\langle\Delta 2\Box\rangle)^\infty$, которые могут быть рассмотрены как образование соединенных через общий тетраэдр триборатных B_3O_8 $3\text{B}:\langle\Delta 2\Box\rangle$ или пентаборатных B_5O_{12} $5\text{B}:\langle 2\Delta 3\Box\rangle$ групп. Эти относительно жесткие цепочки ориентированы параллельно плоскости ab , связаны вершинами треугольников BO_3 и формируют открытый трехмерный каркас с каналами шириной $\sim 9 \text{ \AA}$, внутри которых располагается “гостевая” ионная часть структуры. Она образована сильно искаженными йод-центрированными полиэдрами, соединенными ребрами и вершинами, что формирует неправильные спирали. С интервалами величиной $c/2$ эти спирали “декорированы” группами IAg_4 , которые, связываясь вершинами, дополняют каркас. Этот каркас менее плотный, чем борокислородный, и может быть рассмотрен как “гость” внутри боратного “хозяина”. Ионный и ковалентный каркасы соединены посредством связей $\text{Ag}-\text{O}$ ($2.267-2.703 \text{ \AA}$). Все атомы кислорода в структуре мостиковые, что типично для боратов одновалентных металлов. Они координируют атомы бора и серебра, в то время как атомы иода координированы только атомами серебра. Сегрегацию ковалентных и ионных частей можно лучше понять на основе анализа валентностей [55, 56]. Атом бора ($S_a = 0.87$, где S_a – соответствующая сила кислоты Льюиса) стремится образовать связь именно с атомом кислорода ($S_b = 0.50$, где S_b – соответствующая сила основания Льюиса), в то время как серебро ($S_a = 0.19$) стремится образовать связь именно с йодом ($S_b = 0.06$). Контакты между двумя частями структуры происходят посредством серебра и кислорода. Связь между борокислородным ковалентным и серебро-йодным ионным каркасами осуществляется посредством контактов $\text{Ag}-\text{O}$. Тепловые колебания каркаса $(\text{Ag}_2\text{X})^+$ преимущественно ангармонические, по всей видимости, из-за слабых связей $\text{Ag}-\text{O}$ между ионным и ковалентным каркасами. Увеличение температуры от -173 до 127°C приводит к значительному росту ангармонических коэффициентов колебаний серебра и иода. Наиболее интенсивные тепловые смещения атомов Ag направлены главным образом вдоль каналов боратного каркаса (рис. 1г).

Кратчайшие расстояния между ионами серебра составляют 2.87 и 2.85 \AA при 25°C для $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{Br}_2$ и $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{I}_2$ соответственно. Эти расстояния короче, чем расстояния $\text{Ag}-\text{Ag}$ в металлическом серебре (2.89 \AA), что указывает на возможное присутствие аргентофильных взаимодействий $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ [57, 58], которые могут объяснить окраску кристаллов $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$ – светло-зеленую для $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{Br}_2$ и темно-красную для $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{I}_2$.

2.2. Семейство $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Бораты семейства $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (рис. 3, 4, табл. 1) кристаллизуются в триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ [38, 39]. Общая архитектура может быть описана в виде параллельных плоскости ab двойных борокислородных слоев толщиной $\sim 7 \text{ \AA}$, которые могут быть обозначены как $7:\infty^2[(4:2\Delta + 2T) + (3:2\Delta + T)]$. Эти слои образованы связанными общими вершинами триборатной B_3O_7 , $3\text{B}:2\Delta 1\Box:\langle 2\Delta\Box\rangle$ и тетраборатной B_4O_9 , $4\text{B}:2\Delta 2\Box:\langle 2\Delta\Box\rangle = \langle \Delta 2\Box\rangle$ группами. Внутри слоев расположена подрешетка $\text{Ag}-\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ и I . Топология борокислородных слоев $\{3.8.9\}_2\{3.8^2\}_2\{3.8^3.12^2\}\{3^2.4.8.9.10\}_2$ одинакова для всех членов семейства $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$. Однако топология подрешеток $\text{Ag}-\text{X}$ различна из-за разной степени упорядочения атомов серебра, распределенных по позициям с разной заселенностью. В $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ этих позиций шесть, из которых три заселены частично, в $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ также позиций шесть, но лишь две заселены частично, в $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$ пять полностью занятых позиций атомов серебра. Если рассматривать подрешетку $\text{Ag}-\text{X}$ как анион-центрированные полиэдры XAg_n и пренебрегать слабо заселенными позициями, то в $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Cl}$ подрешетка $\text{Ag}-\text{X}$ образована цепочками, расположенными вдоль оси a , а в $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ и $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{I}$ цепочки из полиэдров XAg_n ориентированы вдоль оси b .

2.3. Семейство $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$

Структуры $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ образованы борокислородным каркасом $6:\infty^3[(6:3\Delta + 3T)]$, состоящим из гексаборатных групп B_6O_{13} , связанных общими вершинами, $6\text{B}:3\Delta 3\Box:[\Phi]\langle\Delta 2\Box\rangle\langle\Delta 2\Box\rangle\langle\Delta 2\Box\rangle$ (рис. 5, табл. 1), в пустотах которого расположены $\text{Ag}-\text{Br}-$, $\text{Ag}-\text{I}-$, $\text{Ag}-\text{NO}_3-$ подрешетки соответственно [11, 12, 42]. Структуры солевых включений в этой группе соединений разные. В структурах $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ и $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{NO}_3)$ серебро и анионы (Br, NO_3) формируют трехмерный каркас. В структуре $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ расположены изолированные группы IAg_3 с относительно короткими расстояниями $\text{Ag}-\text{Ag}$ (2.86 \AA), что, скорее всего, указывает на наличие аргентофильных $d^{10}-d^{10}$ -взаимодействий [57, 58].

Несмотря на одинаковую топологию гексаборатных каркасов, структура $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ нецентросимметричная, а две другие ($\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{NO}_3$ и $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$) – центросимметричные. Здесь гексаборатный каркас демонстрирует частичное разупорядочение (рис. 6), что выражено в увеличенных эллипсоидах тепловых колебаний части атомов бора и кислорода. В целом в структуре наблюдается чередование разупорядоченных и упорядоченных блоков вдоль оси a , что и приводит к понижению симметрии – от центросимметричной пр. гр. $Pnma$ для $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{NO}_3$ и $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$ до нецентросимметричной пр. гр. $P2_1nm$ для $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$.

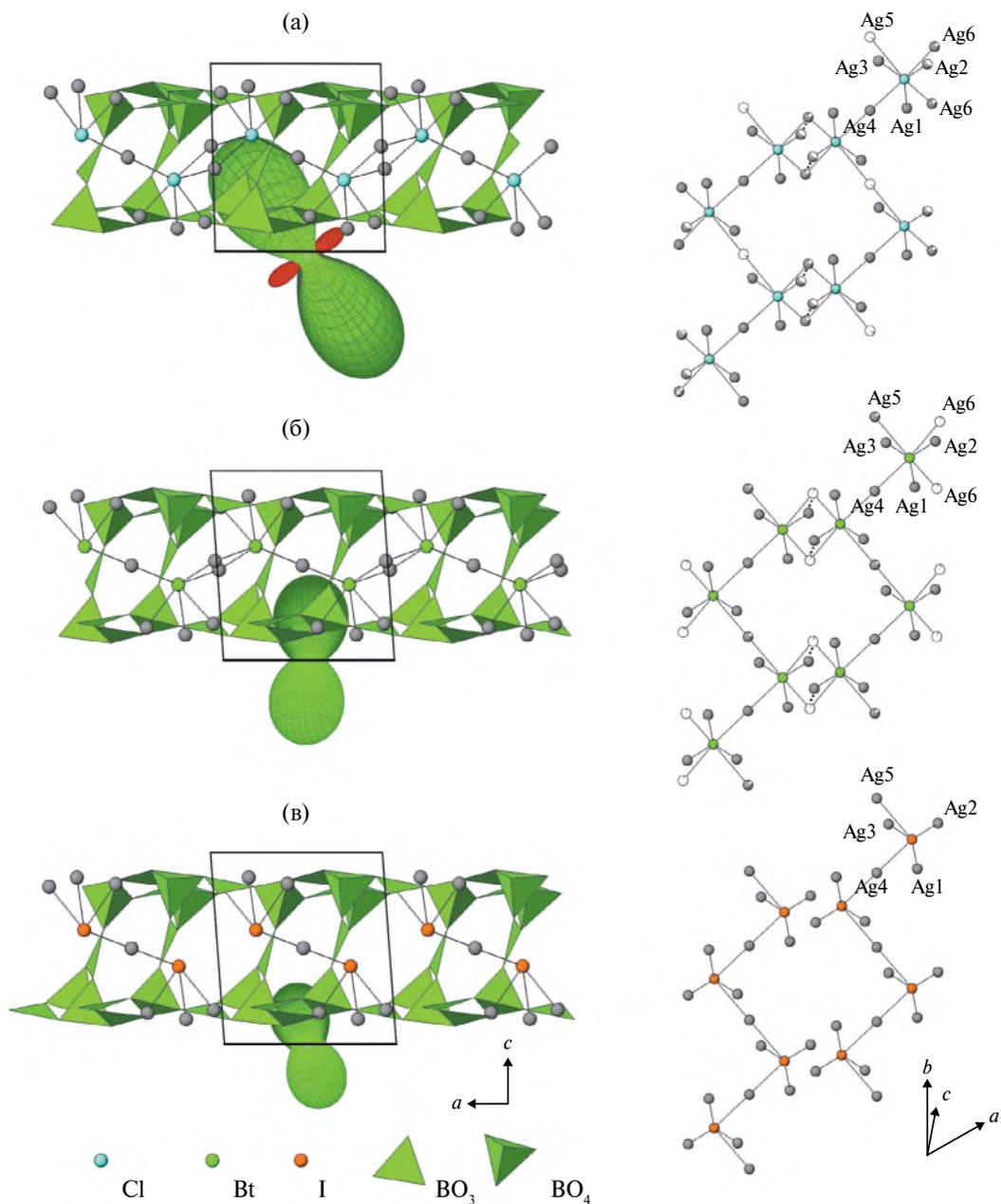


Рис. 3. Проекция кристаллических структур $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (а), Br (б), I (в), вдоль оси b и соответствующие тензоры теплового расширения [38]. Справа показаны соответствующие подрешетки галогенида серебра; короткие связи $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 2.5–2.6 Å показаны пунктирными линиями.

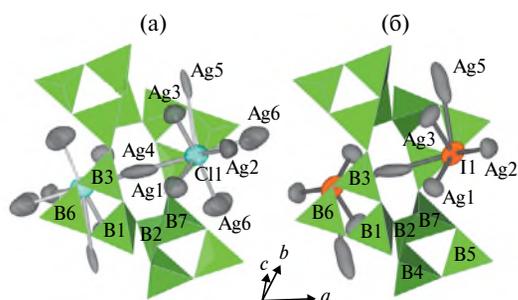


Рис. 4. Фрагмент структур $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (а), I (б), демонстрирующий ангармонизм тепловых смещений для полиэдров XAg_5 [38].

Причины различия в симметрии боратов $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ можно понять, проанализировав симметрию кристаллических структур всего семейства $M_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ ($M = \text{Na}, \text{Ag}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) [45–47]. Существуют два топологических типа боратных каркасов семейства $M_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$. Один из них, как правило, центросимметричен (пр. гр. $Pnma$), характеризуется натуральным тайлингом [38, 82, 92, 102], в ряде случаев может демонстрировать нецентросимметричное искажение (пр. гр. $P2_12_12_1$) (рис. 7). Другой топологический тип – нецентросимметричный, характеризуется натуральным

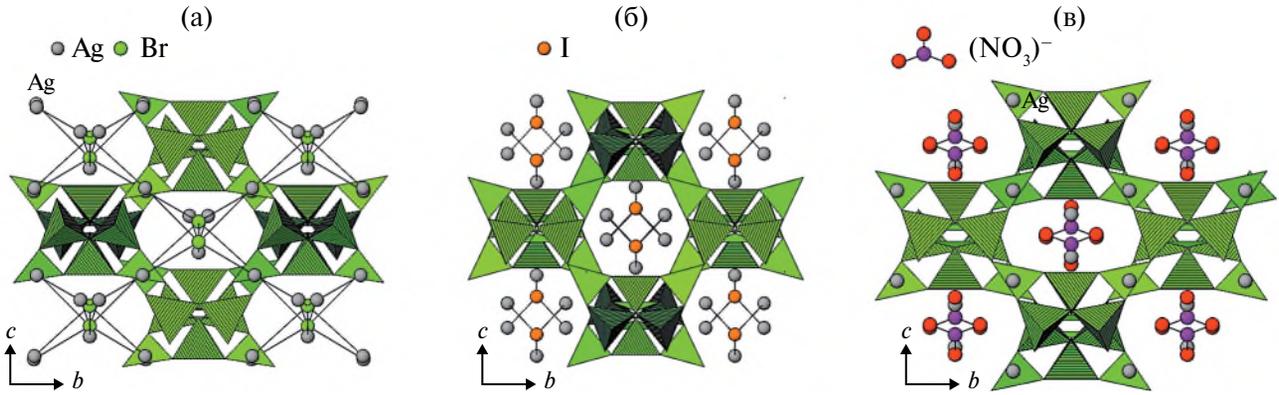


Рис. 5. Кристаллическая структура $Ag_3B_6O_{10}Br$ (а), $Ag_3B_6O_{10}I$ (б) и $Ag_3B_6O_{10}(NO_3)$ (в) [11, 12].

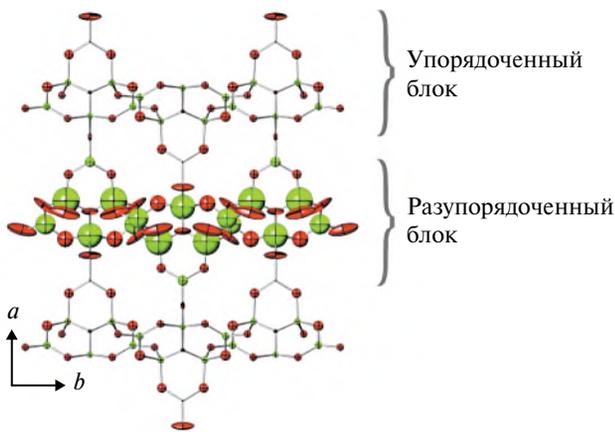


Рис. 6. Частично разупорядоченный борокислородный каркас в кристаллической структуре $Ag_3B_6O_{10}Br$ [12].

тайлингом [3⁸.9⁶] и пр. гр. $R3m$, $P3_12_1$ (или $P3_22_1$). Анализ размеров катиона M и аниона X в этом семействе позволяет определить критерии формирования centro- и нецентросимметричных структур в нем. При малых размерах катиона M и больших размерах аниона X реализуются центросимметричные структуры (пр. гр. $Pnma$, например $Na_3B_6O_{10}(NO_3)$ [45]), и наоборот, при больших размерах M и малых X реализуются нецентросимметричные (пр. гр. $R3m$) структуры, демонстрирующие нелинейно-оптические свойства (например, $K_3B_6O_{10}Cl$). Кроме того, при определенных соотношениях размеров M и X реализуются “промежуточные по симметрии” соединения, структуры которых близки центросимметричным, но имеют нецентросимметричное искажение, например $Na_3B_6O_{10}Cl$, $Na_2RbB_6O_{10}Cl$ (пр. гр. $P2_12_1$) [47]. Скорее всего, $Ag_3B_6O_{10}Br$ тоже является таким “промежуточным” вариантом.

2.4. Слоистые бораты $Ag_8B_8O_{15}Cl_2$, $Ag_8B_8O_{15}(OH)Br$ и цепочечная структура $Ag_{11}B_8O_{16}I_3$

Бораты $Ag_8B_8O_{15}Cl_2$ и $Ag_8B_8O_{15}(OH)Br$ образуются одинаковыми слоями, которые состоят из

	r_X			
	Cl	Br	I	NO_3
Na	$P2_12_1$	$Pnma$	$Pnma$	$Pnma$
$Na_{2.5}K_{0.5}$				$Pnma$
$Na_{2.4}K_{0.6}$				$Pnma$
$Na_{2.3}K_{0.7}$				$Pnma$
$Na_{2.2}K_{0.8}$		$Pnma$		
Ag			$Pnma$	
Na_2Rb	$P2_12_1$	$Pnma$		
$K_{1.7}Na_{1.3}$		$Pnma$		
$K_{2.33}Na_{0.67}$		$R3m$		
$K_{2.87}Na_{0.13}$		$R3m$		
K	$R3m$	$R3m$		$P3_12_1$
Rb	$R3m^*$			$P3_12_1$

Рис. 7. Схема структурных соотношений между центросимметричными и нецентросимметричными членами семейства $M_3B_6O_{10}X$ [11, 12].

блоков $[B_{16}O_{34}]$, которые могут быть представлены как связанные между собой циклические группы $B_{12}O_{26}$ $12B:4\Delta 8\Box:((\Delta 2\Box)-(3\Box)-(\Delta 2\Box)-*)$ и триборатные группы B_3O_8 $3B:(\Delta 2\Box)$ (рис. 8а, 8б) [43]. Слоевые пакеты, образованные такими блоками, имеют толщину $\sim 10 \text{ \AA}$ и расположены перпендикулярно оси c . Подрешетки $Ag-Cl$ и $Ag-Br-(OH)$

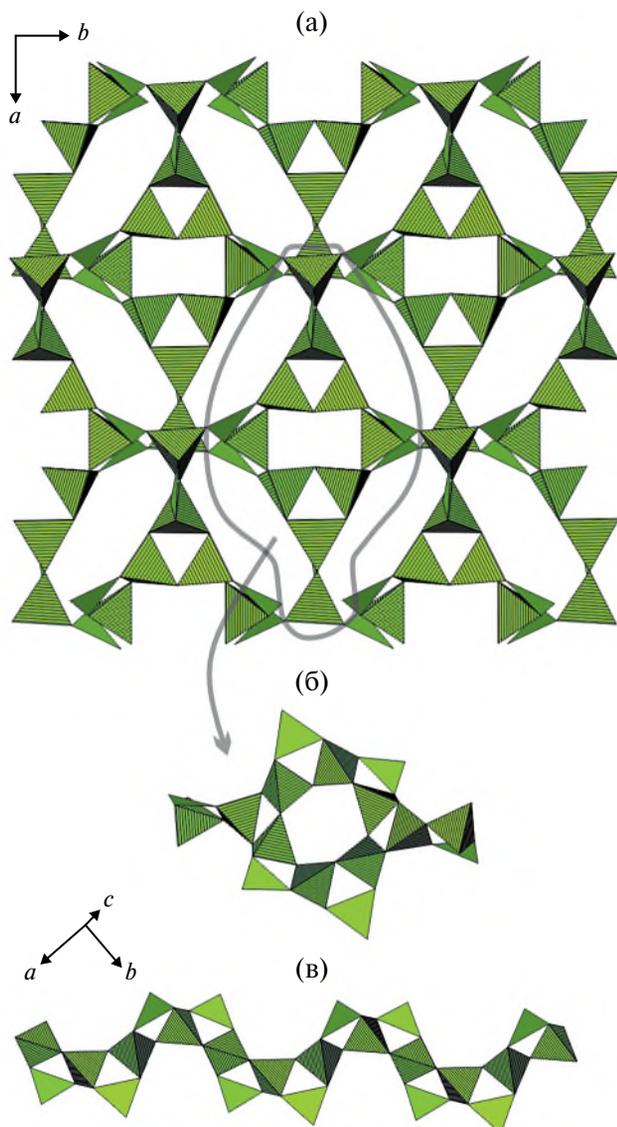


Рис. 8. Борокислородный слой в структурах $Ag_8B_8O_{15}Cl_2$, $Ag_8B_8O_{15}(OH)Br$ (а) и борокислородные группы $[B_{16}O_{34}]$, формирующие эти слои (б); кермитовые цепочки $5B:2\Delta 3\Box:((\Delta 2\Box)-(\Delta 2\Box)-)^\infty$, формирующие кристаллическую структуру цепочечного $Ag_{11}B_8O_{16}I_3$ (в) [43].

формируют трехмерные каркасы. Объем элементарной ячейки $Ag_8B_8O_{15}Cl_2$ в ~ 4 раза больше, чем $Ag_8B_8O_{15}(OH)Br$, что связано со сверхструктурным упорядочением первого кристалла.

Кристаллическая структура $Ag_{11}B_8O_{16}I_3$ демонстрирует единственный пример цепочечной структуры бората серебра со структурой солевого включения (рис. 8в). Структура образована “кермитовыми” цепочками $5B:2\Delta 3\Box:((\Delta 2\Box)-(\Delta 2\Box)-)^\infty$, которые сформированы триборатными группами B_3O_8 $3B:(\Delta 2\Box)$, обобществленными тетраэдрами. Уникально также то, что эти бесконечные цепочки расположены перпендикулярно друг другу как вдоль направления $[110]$, так и вдоль направления

$[1\bar{1}0]$. Подрешетка Ag–I формирует трехмерный каркас, пронизывающий всю структуру.

2.5. $Ag_4(B_3O_6)(NO_3)$ с уникальными изолированными кластерами B_9O_{18} , $9B:6\Delta 3\Box:3(\Delta 2\Box)-3\Box$

Кристаллическая структура $Ag_4(B_3O_6)(NO_3)$ образована изолированными кластерами $[B_9O_{18}]^{9-}$, $9B:6\Delta 3\Box:3(\Delta 2\Box)-3\Box$, которые ориентированы параллельно плоскости (001) (рис. 9, табл. 1) [41]. Эти анионы можно описать как результат объединения трех триборатных групп $B_3O_7 <\Delta 2\Box>$ через общие тетраэдры BO_4 . В отличие от $[B_9O_{18}]^{9-}$ нитратные группы располагаются перпендикулярно плоскости (001). Разброс расстояний в треугольниках BO_3 обусловлен разным окружением атомов кислорода. Наиболее короткие связи $B^\Delta-O$ – с концевыми атомами кислорода (1.340 Å). Связь $B^\Delta-O^\square$ с кислородом, соединяющим треугольник и тетраэдр, длиннее (1.364 Å), а самая длинная связь $B^\Delta-O^\Delta$ – с атомом кислорода, соединяющим два треугольника (1.402 Å). Такая же картина наблюдается для тетраэдров BO_4 , в которых связь $B^\square-O^\Delta$ (1.478 Å) длиннее, чем $B^\square-O^\square$ (1.461 и 1.442 Å). Аналогичные закономерности в распределении длин связей ранее были описаны в [59]. Катионы серебра занимают четыре позиции, в трех из которых (Ag2–Ag4) они проявляют сильный ангармонизм тепловых колебаний. Кратчайшее расстояние между центрами серебра составляет 2.894 Å,

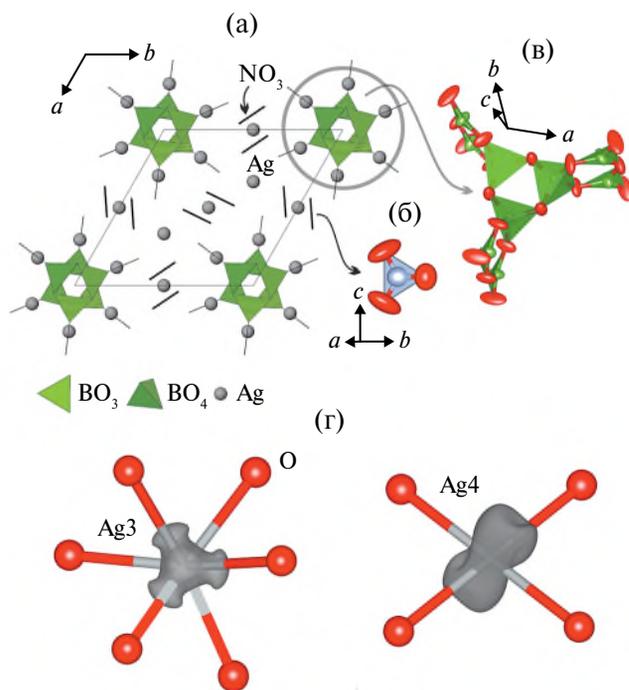


Рис. 9. Кристаллическая структура $Ag_4(B_3O_6)(NO_3)$ (а), группа NO_3 (б), кластер B_9O_{18} (в), изоповерхности ангармонической плотности вероятности для атомов Ag3 и Ag4 (г) [41].

что близко к расстоянию в металлическом серебре (2.889 Å). Эти короткие расстояния могут указывать на наличие аргентофильных взаимодействий.

2.6. Водный борат-нитрат серебра
 $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)$

Кристаллическая структура $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)$ образована цепочками $5B:2\Delta 3\Box:(\langle \Delta 2\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle -)^\infty$, вытянутыми вдоль оси *c* (рис. 10) и состоящими из пентаборатных групп $[B_5O_{11}]$, связанных общими тетраэдрами [40]. Пентаборатные группы – это два триборатных кольца, объединенных через общий тетраэдр. Межцепочечное пространство заполнено ионами серебра и треугольниками NO_3 . Борокислородные цепочки протонированы ($d(H-O) = 0.89(5) \text{ \AA}$) и связаны между собой водородными связями ($d(H\cdots O) = 1.83(5) \text{ \AA}$).

Кристаллическая структура $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)$ (пр. гр. $P4_32_1$) близка структуре $Tl_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (пр. гр. $P2_12_1$) [60] (рис. 10а–10г), и имеет с ней связь типа группа–подгруппа. Впервые борокислородные цепочки $5B:2\Delta 3\Box:(\langle \Delta 2\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle -)^\infty$ были обнаружены в структуре кернита (рис. 10д, 10е), $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$ [61]. Структура кернита (пр. гр. $P2_1/c$), хотя визуально схожа со структурой $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)_2$, не связана с ней по типу группа–подгруппа. Изменение химического состава $2Tl^+ + 2[H_2O]^0 \rightarrow 3Ag^+ + (NO_3)^-$ приводит к повышению симметрии от ромбической до тетрагональной. Скорее всего, $Tl_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и кернит имеют симметрию ниже, чем $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)_2$, вследствие менее симметричных молекул воды в их структуре по сравнению с треугольниками NO_3 . Наиболее привлекателен факт отсутствия центра инверсии, так как нецентросимметричные бораты могут представлять интерес для нелинейной оптики.

3. АНГАРМОНИЗМ ТЕПЛОВЫХ СМЕЩЕНИЙ ПОДРЕШЕТКИ Ag–X И ЕГО СВЯЗЬ СО СВОЙСТВАМИ

Анализируя строение описанной группы соединений, можно выделить некоторые общие для них особенности. Первая – это ярко выраженный ангармонизм тепловых смещений атомов серебра и галоген-иона в их структурах и в случае $Ag_3B_6O_{10}I$ связанная с этим высокая ионная проводимость. Вторая – это неспособность или низкая способность формировать соединения, включающее в себя анионы хлора. Обсудим эти особенности более детально.

3.1. Об ангармонизме тепловых смещений

Ангармонизм тепловых колебаний является фундаментальным свойством, учет которого необходим для корректного анализа зависимости термодинамических функций от температуры.

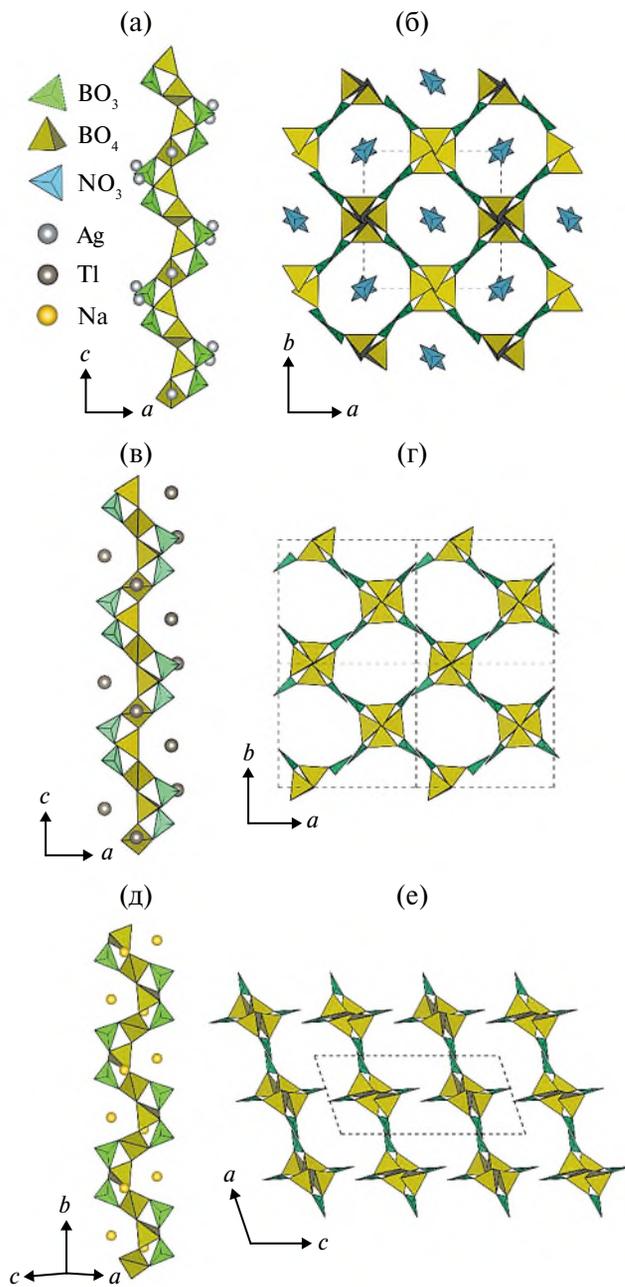


Рис. 10. Сравнение структурообразующих цепочек (а, в, д) и кристаллических структур (б, г, е) $Ag_3B_4O_6(OH)_2(NO_3)$ (а, б), $Tl_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (в, г) и кернита $Na_2B_4O_6(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (д, е) [40].

Тепловые смещения атомов серебра и галогена, учтенные подобным образом в обсуждаемых структурах, описывают в пространстве сложную вогнуто-выпуклую фигуру (рис. 11). В большинстве случаев в рентгеноструктурном анализе учет ангармонизма не является необходимым. Как правило, уточнения параметров тепловых смещений в гармоническом (анизотропном) приближении достаточно для удовлетворительного уточнения кристаллической структуры.

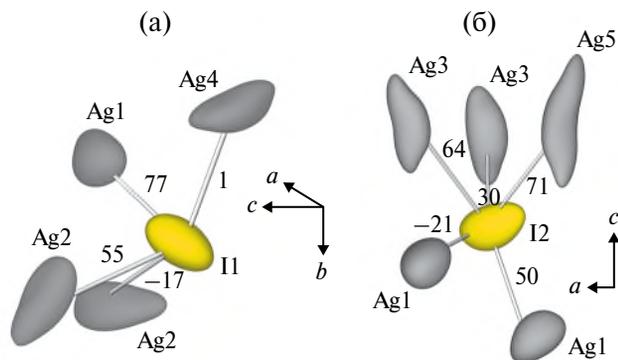


Рис. 11. Тепловые колебания в ангармоническом приближении для полиэдров I(1)Ag₄ (а) и I(2)Ag₅ (б) при 127°C [38]. Показаны кратчайшие связи I–Ag и их коэффициенты теплового расширения (10⁻⁶ °C⁻¹).

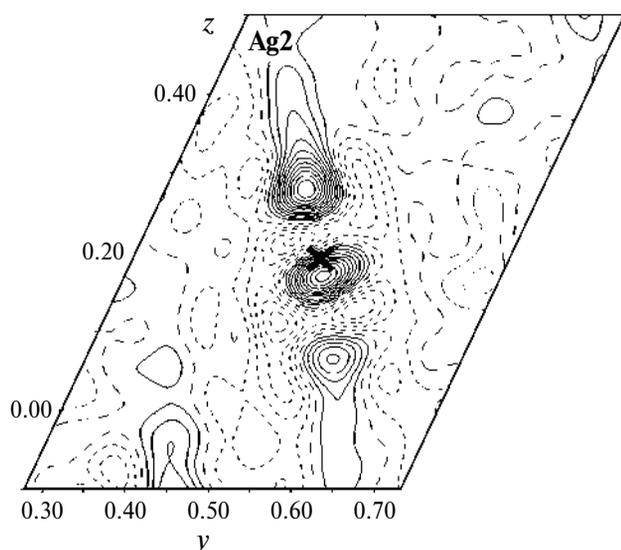


Рис. 12. Распределение разностной электронной плотности в окрестности атома Ag₂ в структуре Ag₄B₇O₁₂Br при уточнении этого атома в анизотропном приближении тепловых смещений [39].

Между тем при уточнении тепловых смещений атомов серебра в ряде случаев оказалось, что такое уточнение не способно корректно описать распределение электронной плотности в окрестности атомов Ag. Об этом свидетельствует ряд факторов, таких как высокие факторы достоверности (*R*-факторы) при уточнении атомов в анизотропном приближении тепловых смещений и существенное их снижение при учете ангармонизма; специфическое распределение разностной электронной плотности (рис. 12) в окрестности атома при его уточнении в анизотропном приближении; ряд проблем при уточнении атомов в анизотропном приближении (невозможность уточнения более “легких” атомов в анизотропном приближении, сильные корреляции параметров) и исчезновение

этих проблем при уточнении атомов серебра и галоген-иона в ангармоническом приближении; статистически значимые уточненные ангармонические коэффициенты, а также физически достоверная карта распределения плотности вероятности для атома (т.е. не содержащая чередующиеся положительные и отрицательные области с высокими абсолютными значениями вероятности).

Более детально эти и некоторые другие особенности уточнения структур в ангармоническом приближении параметров атомных смещений описаны в [26]. Указанная группа соединений стала подходящим модельным объектом для тщательного анализа критериев, необходимых для ангармонического уточнения параметров тепловых смещений. Как было выявлено, именно одновалентные атомы, главным образом щелочные металлы, Ag, Tl и галогены, больше всего склонны к ангармонизму тепловых смещений, а серебро является лидером среди них. Таким образом, наблюдение ангармонизма тепловых смещений в боратах Ag со структурой солевого включения не является чем-то неожиданным. Кроме того, математический анализ позволяет сделать многие важные выводы из полученных данных о распределении функции плотности вероятности. Так, например, анализ асимметрии распределения и вектор кривизны

$$v^i = g_{jk} c^{ijk},$$

где g_{jk} – метрический тензор и c^{ijk} – ангармонические коэффициенты, могут дать сведения о направлении тепловых смещений атома при нагревании или в результате полиморфного перехода. Его величина может быть рассмотрена как количественный критерий ангармонизма тепловых смещений. Такой анализ был проведен в [38] (рис. 13).

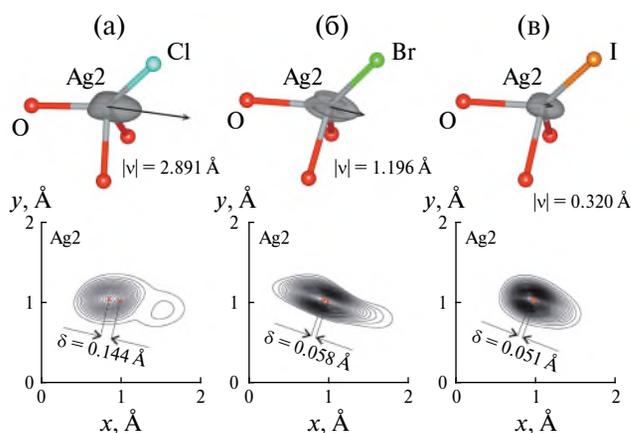


Рис. 13. Ангармонизм тепловых смещений атомов в позиции Ag₂ в структурах Ag₄B₇O₁₂X, X = (а) Cl, (б) Br, (в) I [38]. Сверху показан вектор асимметрии *v* и его длина; внизу – соответствующая 2D-карта. Крестиками указано положение максимума распределения, положение атомов, δ – расстояние между ними.

3.2. Кристаллохимия высокотемпературных модификаций $Ag_3B_6O_{10}I$ с ионопроводящими свойствами

Исследование высокотемпературных полиморфных модификаций γ -, β -, α - $Ag_3B_6O_{10}I$ было проведено вследствие их высокой ионной проводимости [11]. Эти фазы образуются в каскаде изосимметричных суперионных фазовых переходов $\delta \leftrightarrow (81^\circ C) \gamma \leftrightarrow (99^\circ C) \beta \leftrightarrow (120^\circ C) \alpha$ (где δ - $Ag_3B_6O_{10}I$ – модификация, стабильная при комнатной температуре). Особенностью кристаллохимии этих фаз является ступенчатое “плавление” серебряной подрешетки, в результате которого катионы серебра распределяются по системам каналов внутри борокислородного каркаса и резко возрастает ионная проводимость (рис. 14). Хотя суперионные фазовые переходы обычны для галогенидов серебра, особенно для иодидов, это первый пример, когда такое поведение наследует “гостевая” металл-галогенная подрешетка в боратном каркасе “хозяина”. В этом каскаде переходов катионы Ag^+ распределяются вдоль оси b по каналам в боратном каркасе (рис. 15, 16). Таким образом, в сущности, ионная подрешетка при нагревании увеличивает свою размерность с нульмерной до трехмерной. Пути ионной диффузии можно визуализировать с помощью совместной функции плотности вероятности. Эти каналы миграции могут быть описаны пятью частично заселенными позициями серебра в структурах γ -, β -, α - $Ag_3B_6O_{10}I$ и шестью частично заселенными позициями серебра в структуре α - $Ag_3B_6O_{10}I$ выше $400^\circ C$ (рис. 16). Корректно описать сильные ангармонические колебания атомов Ag_2 при комнатной температуре можно с учетом

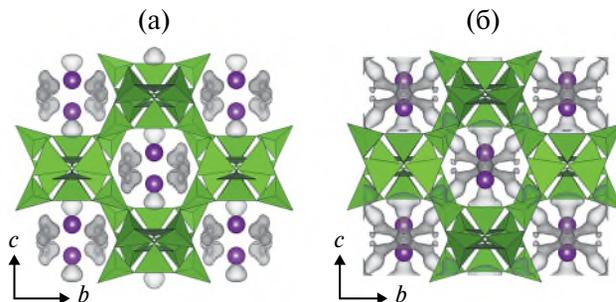


Рис. 15. Кристаллические структуры δ - $Ag_3B_6O_{10}I$ (а) и α - $Ag_3B_6O_{10}I$ (б): атомы иода (кружки), треугольники $[BO_3]$ и тетраэдры $[BO_4]$. Для атомов серебра представлена функция плотности вероятности, которая показывает пути их миграции [11].

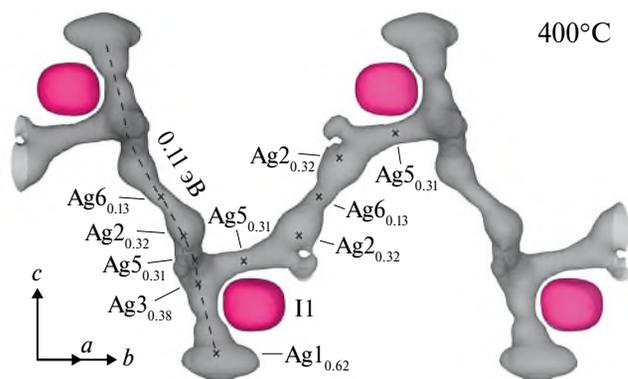


Рис. 16. Ангармоническая функция плотности вероятности атомов серебра и иода в кристаллической структуре $Ag_3B_6O_{10}I$ при $400^\circ C$ [11].

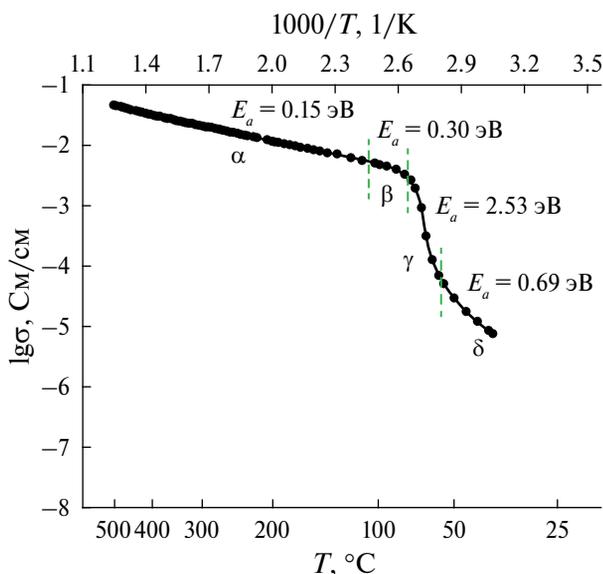


Рис. 14. Температурная зависимость удельной электропроводности $Ag_3B_6O_{10}I$ [11].

коэффициентов вплоть до пятого порядка, что приводит к сложной треугольной выпукло-вогнутой форме тепловых смещений этого атома. Анализ с помощью полиэдров Вороного–Дирихле топологии путей миграции Ag^+ показывает, что они имеют форму “ведра”, окружающую атом иода. Комплексный топологический анализ всей структуры выявил сплошную, преимущественно двумерную сетку каналов в плоскости bc , что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

3.3. О нестабильности хлорсодержащих боратов серебра

Несмотря на многочисленные попытки, не удалось получить достоверные сведения о Cl -содержащих представителях семейств $Ag_4B_4O_7X_2$ и $Ag_3B_6O_{10}X$, $X = Br, I$ [37, 38]. Признаки присутствия фазы $Ag_4B_4O_7Cl_2$ были заметны лишь при нагревании смеси $Ag_3B_6O_{10}(NO_3)$ и $AgCl$. Фазу $Ag_3B_6O_{10}Cl$ получить не удалось. Успешно были получены лишь $Ag_8B_8O_{15}Cl_2$ [43] и $Ag_4B_7O_{12}Cl$ в семействе $Ag_4B_7O_{12}X$ [38]. Сравнение членов этого семейства косвенно

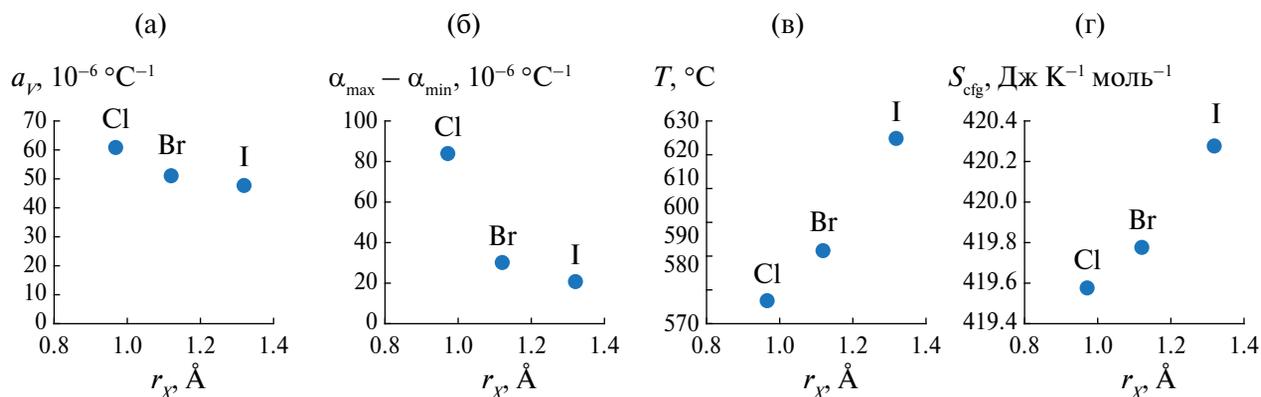


Рис. 17. Зависимость объемного теплового расширения, степени его анизотропии, температуры плавления и конфигурационной энтропии от ионного радиуса галоген-иона (X) в структурах семейства $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$, X = Cl, Br, I [38].

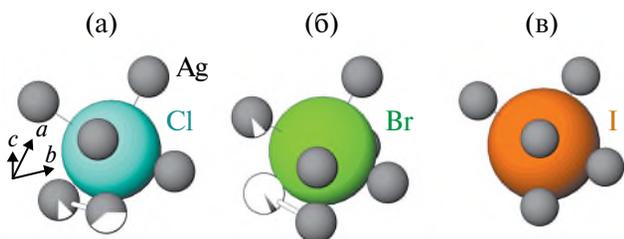


Рис. 18. Полиэдры XAg_n ($n = 5-6$) в структурах семейства $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ [38]. Размер атомов соответствует соотношению между их ионными радиусами. Частично закрашенные атомы серебра показывают заселенность их позиций.

указывало на уменьшение стабильности с уменьшением радиуса иона галогена. Наблюдается большее тепловое расширение, более сильная его анизотропия, меньшая температура плавления и более резкий ангармонизм тепловых смещений (рис. 17). Анализ геометрии структуры и энтропийных факторов на примере семейства $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ позволяет сделать некоторые предположения о причинах неустойчивости или низкой стабильности хлорсодержащих боратов серебра.

Поскольку движущей силой формирования кристаллической структуры при $p, T = \text{const}$ является минимизация свободной энергии Гиббса $G = H - TS$, то более предпочтительны высокие значения энтропии. Термодинамическая энтропия кристаллического твердого тела кроме конфигурационной энтропии (S_{cfg}) включает в себя колебательную энтропию (S_{vib}) и энтропию, возникающую из других источников (S_{other}) (например, магнитный беспорядок, хиральность): $S = S_{\text{cfg}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{other}}$. Анализируя различие в энтропии исследованных фаз, можно сделать выводы об их стабильности друг относительно друга [62]. В исследованных структурах S_{cfg} отчетливо увеличивается в ряду X = Cl \rightarrow Br \rightarrow I (рис. 17г), что вызвано уменьшением структурной сложности из-за

уменьшения степени разупорядочения атомов серебра в этом ряду [63, 64]. Это обусловлено размерными эффектами в координационной сфере галогена и, возможно, возникающими аргентофильными взаимодействиями. Изоструктурными, или изоформульными, аналогами $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ являются $\text{Na}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$, X = Cl, Br, I, NO_3 , $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$, X = Cl, Br, NO_3 , где кратчайшие расстояния Na–Na и K–K составляют 3.55–3.76 и 3.84–4.17 Å соответственно, что исключает возможность взаимодействий, аналогичных аргентофильным с контактами Ag–Ag менее 3 Å. Возникновение аргентофильных взаимодействий, скорее всего, и дестабилизирует структуру. Количество коротких контактов Ag–Ag зависит от геометрии полиэдра AgX_n . Атомам серебра ($R_{\text{ion}} = 1.02$ Å) легко группироваться около крупного атома иода ($R_{\text{ion}} = 2.2$ Å), но трудно группироваться около атома хлора ($R_{\text{ion}} = 1.81$ Å), который имеет меньший радиус (рис. 18). В этом случае атомы серебра сближаются настолько, что появляются контакты $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 2.543(2) Å (соответствующая заселенность позиций серебра 0.61/0.87), а в $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{Br}$ – 2.590(9) Å (заселенность 0.05/1.00). В результате возникающего структурного беспорядка конфигурационная энтропия хлорсодержащих боратов серебра становится самой низкой, и эти соединения менее стабильны.

Скорее всего, в структурах $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ в ряду $\text{NO}_3 \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{Cl}$ структурные напряжения также растут, что ведет к усилению степени ангармонизма в этом ряду. В структуре $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{NO}_3)$ атомы серебра могут быть удовлетворительно описаны в гармоническом приближении, в то время как в структурах I- и Br-представителя наблюдается резкий ангармонизм тепловых смещений подрешетки серебро–галоген.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные структурные исследования боратов серебра стали хорошей моделью для

определения критериев для введения ангармонического описания, последующей методологии его использования, а также возможности применения этого метода для анализа миграции ионов в кристаллической структуре. В работе показана низкая стабильность хлорсодержащих боратов серебра по сравнению с иодсодержащими, что отражается на структурной сложности, а также изменении температуры плавления, теплового расширения и степени ангармонизма тепловых смещений.

Дальнейшее развитие кристаллохимии боратов серебра может позволить обнаружить новые соединения с ионопроводящими и оптическими свойствами. Как было показано, иодсодержащие бораты серебра, по-видимому, наиболее стабильны, поэтому поиск новых функциональных материалов следует вести именно среди них. В этой связи представляет значительный интерес дальнейшее изучение их оптических и ионопроводящих свойств. Наибольший интерес вызывает $\text{Ag}_3\text{V}_6\text{O}_{10}\text{I}$ и разработка материалов с ионопроводящими свойствами на его основе.

Авторы выражают благодарность В.А. Фирсовой за помощь в обработке данных порошковой терморентгенографии и анализе параметров тепловых смещений атомов в ангармоническом приближении, М.Г. Кржижановской за проведение исследований методом порошковой терморентгенографии, В.Л. Уголкуву за комплексный термический анализ, О.Ю. Синельщиковой за измерения электронной проводимости, А.В. Поволоцкому за спектроскопические исследования. Также авторы выражают благодарность Ресурсному центру “Рентгенодифракционные методы исследований” за проведение дифракционных исследований и ресурсному центру “Оптические и лазерные методы исследования веществ” за проведение спектроскопических исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-10078).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2013. V. 228 P. 395.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
2. *Bubnova R., Volkov S., Albert B. et al.* // *Crystals (Basel)*. 2017. V. 7. P. 93.
<https://doi.org/10.3390/cryst7030093>
3. *Topnikova A.P., Belokoneva E.L.* // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. P. 204.
<https://doi.org/10.1070/RCR4835>
4. *Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A.* // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 2450.
<https://doi.org/10.3390/molecules25102450>
5. *Mutailipu M., Poepelmeier K.R., Pan S.* // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 1130.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796>
6. *Huang C., Mutailipu M., Zhang F. et al.* // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2597.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22835-4>
7. *Пятницкий И.В., Сухан В.В.* Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975. 264 с.
8. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
9. *Hyman A., Perloff A., Mauer F. et al.* // *Acta Cryst.* 1967. V. 22. P. 815.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X6700163X>
10. *Krogh-Moe J.* // *Acta Cryst.* 1965. V. 18. P. 77.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X65000142>
11. *Volkov S.N., Charkin D.O., Arsentev M.Yu. et al.* // *CrystEngComm*. 2022. V. 24. P. 4174.
<https://doi.org/10.1039/D2CE00307D>
12. *Volkov S.N., Charkin D.O., Kireev V.E. et al.* // *Solid State Sci.* 2023. V. 145. P. 107311.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences>
13. *Chen Z., Pan S., Dong X. et al.* // *Inorg. Chim. Acta*. 2023. V. 406. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.046>
14. *Yakubovich O.V., Perevoznikova I.V., Dimitrova O.V. et al.* // *Doklady Physics*. 2002. V. 47. P. 791.
<https://doi.org/10.1134/1.1526424>
15. *Corazza E., Menchetti S., Sabelli C.* // *Am. Mineral.* 1974. V. 59. P. 1005.
16. *Volkov S., Aksenov S., Charkin D. et al.* // *Solid State Sci.* 2024. V. 148. P. 107414.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107414>
17. *Touboul M., Penin N., Nowogrocki G.* // *Solid State Sci.* 2004. V. 5. P. 1327.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00173-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00173-0)
18. *Sennova N.A., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al.* // *Glass Phys. Chem.* 2007. V. 33. P. 217.
<https://doi.org/10.1134/S1087659607030054>
19. *Dong X., Wu H., Shi Y. et al.* // *Chem. A. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 7338.
<https://doi.org/10.1002/chem.201300902>
20. *Bürgi H.B., Capelli S.C., Birkedal H.* // *Acta Cryst. A*. 2000. V. 56. P. 425.
<https://doi.org/10.1107/S0108767300008734>
21. *Schulz H.* // *The Physics of Superionic Conductors and Electrode Materials*. Boston: Springer, 1983. P. 5.
https://doi.org/10.1007/978-1-4684-4490-2_2
22. *Perenthaler E., Schulz H., Beyeler H.U.* // *Solid State Ion.* 1981. V. 5. P. 493.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90300-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90300-3)
23. *Boucher F., Evain M., Brec R.* // *J. Solid State Chem.* 1993. V. 107. P. 332.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1356>
24. *Bindi L., Cooper M.A., McDonald A.M.* // *Can. Mineral.* 2015. V. 53. P. 159.
<https://doi.org/10.3749/canmin.1500009>
25. *Kuhs W.* // *Aust. J. Phys.* 1988. V. 41. P. 369.
<https://doi.org/10.1071/PH880369>

26. Volkov S.N., Charkin D.O., Firsova V.A. et al. // *Crystallogr. Rev.* 2023. V. 29. P. 147.
<https://doi.org/10.1080/0889311X.2023.2266400>
27. Kuhs W.F. // *International Tables for Crystallography*. Chester: International Union of Crystallography, 2006. P. 228.
<https://doi.org/10.1107/97809553602060000636>
28. Trueblood K.N., Bürgi H.B., Burzlaff H. et al. // *Acta Cryst. A.* 1996. V. 52. P. 770.
<https://doi.org/10.1107/S0108767396005697>
29. Morrison G., zur Loye H.-C. // *Cryst. Growth Des.* 2020. V. 20. P. 8071.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01317>
30. West J.P., Hwu S.-J. // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 195. P. 101.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.015>
31. Bai C., Han S., Pan S. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 12416.
<https://doi.org/10.1039/C4RA16639F>
32. Yan Y., Jiao J., Tu C. et al. // *J. Mater. Chem.* 2022. V. 10. P. 8584.
<https://doi.org/10.1039/D2TC01598F>
33. Plachinda P.A., Dolgikh V.A., Stefanovich S.Yu. et al. // *Solid State Sci.* 2005. V. 7. P. 1194.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.05.006>
34. Yakubovich O.V., Mochenova N.N., Dimitrova O.V. et al. // *Acta Cryst. E.* 2004. V. 60. P. i127.
<https://doi.org/10.1107/S1600536804023232>
35. Thornley F.R., Kennedy N.S.J., Nelmes R.J. // *J. Phys. C.* 1976. V. 9. P. 681.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/9/5/010>
36. Chiodelli G., Flor G., Magistris A. et al. // *J. Therm. Anal.* 1983. V. 28. P. 273.
<https://doi.org/10.1007/BF01983260>
37. Volkov S.N., Charkin D.O., Arsent'ev M.Yu. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 2655.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00306>
38. Volkov S.N., Charkin D.O., Firsova V.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 30.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03680>
39. Volkov S.N., Charkin D.O., Manelis L.S. et al. // *Solid State Sci.* 2022. V. 125. P. 106831.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106831>
40. Копылова Ю.О., Волков С.Н., Аксенов С.М. и др. // *Журн. структур. химии.* 2024. Т. 65. С. 132981.
https://doi.org/10.26902/JSC_id132981
41. Volkov S.N., Charkin D.O., Marsiy I.A. et al. // *J. Cryst. Growth.* 2024. V. 644. P. 127837.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127837>
42. Wang R., Zhong Y., Dong X. et al. // *Inorg. Chem.* 2023. V. 62. P. 4716.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c00233>
43. Huai L., Liu W., Zhang B.-B. et al. // *New J. Chem.* 2024. V. 48. P. 13805.
<https://doi.org/10.1039/D4NJ01687D>
44. Du Z.P., Zhou Y., Zhao S.G. // *Chin. J. Appl. Chem.* 2023. V. 40. P. 229.
<https://doi.org/10.19894/j.issn.1000-0518.220225>
45. Якубович О.В., Перевозникова И.В., Димитрова О.В. и др. // *Докл. РАН.* 2002. Т. 387. С. 54.
<https://doi.org/10.1134/1.1526424>
46. Chen Z., Pan S., Dong X. et al. // *Inorg. Chim Acta.* 2013. V. 406. P. 205.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.046>
47. Bai C., Yu H., Han S. et al. // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. P. 11213.
<https://doi.org/10.1021/ic501814q>
48. Wu H., Pan S., Poeppelmeier K.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 7786.
<https://doi.org/10.1021/ja111083x>
49. Brachtel G., Jansen M. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. V. 478. P. 13.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19814780703>
50. Jansen M., Brachte G. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982. V. 489. P. 42.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19824890106>
51. Jansen M., Scheld W. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1981. V. 477. P. 85.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19814770609>
52. Petříček V., Dušek M., Plášil J. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2016. V. 231. P. 583.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1956>
53. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2014. V. 229. P. 345.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
54. Petříček V., Palatinus L., Plášil J. et al. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2023. V. 238. P. 271.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
55. Gagné O.C., Hawthorne F.C. // *Acta Cryst. B.* 2017. V. 73. P. 956.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617010988>
56. Hawthorne F.C. // *Am. Mineral.* 2015. V. 100. P. 696.
<https://doi.org/10.2138/am-2015-5114>
57. Jansen M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987. V. 26. P. 1098.
<https://doi.org/10.1002/anie.198710981>
58. Schmidbauer H., Schier A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 746.
<https://doi.org/10.1002/anie.201405936>
59. Filatov S.K., Bubnova R.S. // *Phys. Chem. Glasses.* 2000. V. 41. P. 216.
60. Woller K.-H., Heller G. // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1981. V. 156. P. 151.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1981.156.1-2.151>
61. Giese R.F. // *Science.* 1966. V. 154. P. 1453.
<https://doi.org/10.1126/science.154.3755.1453>
62. Kaußler C., Kieslich G. // *J. Appl. Cryst.* 2021. V. 54. P. 306.
<https://doi.org/10.1107/S1600576720016386>
63. Hornfeck W. // *Acta Cryst.* 2020. V. 76. P. 534.
<https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
64. Krivovichev S.V. // *Acta Cryst. B.* 2016. V. 72. P. 274.
<https://doi.org/10.1107/S205252061501906X>

CRYSTAL CHEMISTRY OF SILVER BORATES WITH SALT-INCLUSION STRUCTURES

S. N. Volkov^{a,b,*}, D. O. Charkin^{c,b}, S. M. Aksenov^b, A. M. Banaru^{c,b},
Yu. O. Kopylova^{d,b}, R. S. Bubnova^e

^a*Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Urumqi, China*

^b*Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia*

^c*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

^d*Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia*

^e*Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Branch of the National Research Centre "Kurchatov Institute" –
Petersburg Nuclear Physics Institute (PNPI), St. Petersburg, Russia*

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

Abstract. A review of structural studies of silver borates with salt-inclusion structures is presented. Data on the first halogen-containing silver borates are provided, along with the structural and physicochemical characterization of the $\text{Ag}_4\text{B}_4\text{O}_7\text{X}_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$), $\text{Ag}_4\text{B}_7\text{O}_{12}\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) families, as well as $\text{Ag}_4(\text{B}_3\text{O}_6)(\text{NO}_3)$ and $\text{Ag}_3\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$. The crystal structures of these compounds are framework-type, layered, or composed of isolated boron-oxygen groups. In almost all cases, silver atoms exhibit pronounced anharmonicity in thermal displacements, which was investigated using X-ray structural analysis, including extensive temperature-dependent studies. The reasons for the low stability of chlorine-containing silver borates are discussed, along with the relationship between the anharmonicity of thermal displacements and other properties, such as the high ionic conductivity of $\text{Ag}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{I}$.