

УДК 548.32:546.273:546.16

ОСОБЕННОСТИ АНИОННОГО ИЗОМОРФИЗМА ВО ФТОРИДООРТОБОРАТАХ

С.В. Ращенко^{1,2}, В.В. Бакакин³, С.Г. Козлова^{2,3,5}, Т.Б. Беккер^{1,2}, П.П. Фёдоров⁴¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: rashchenko@igm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Россия³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия⁴Институт общей физики им. А.С. Прохорова РАН, Москва, Россия⁵Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Россия

Статья поступила 12 января 2014 г.

С доработки — 11 августа 2014 г.

В работе проанализированы структуры фторидортоборатов, демонстрирующие замещение со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, и выявлена специфическая роль тетраэдрических анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$ в этом замещении. Возможность не характерного для ионных кристаллов взаимодействия $\text{F}-\text{F}$ в группах $[\text{F}_4]^{4-}$ подтверждена квантово-химическим моделированием *ab initio* кристаллической структуры $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$.

Ключевые слова: анионный изоморфизм, ортобораты, фтор.

ВВЕДЕНИЕ

Многолетний интерес к фторидоборатам связан с тем, что они являются не имеющими альтернативы кристаллическими средами для преобразования излучения твердотельных лазерных систем в область вакуумного ультрафиолета (ниже 200 нм) [1]. Так, кристаллы $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (KBVF), впервые синтезированные и структурно изученные в Институте неорганической химии СО РАН [2, 3], обладают рекордным диапазоном прозрачности в коротковолновой области (150—3600 нм); при этом край диапазона генерации второй гармоники составляет 164 нм [4]. Другим достоинством KBVF является высокий порог лазерного разрушения, 60 ГВт/см² (390 нм, 200 фс), связанный с большой шириной запрещенной зоны (~8,3 эВ) и относительно высокой теплопроводностью. Тем не менее, KBVF имеет ряд свойств, существенно ограничивающих его практическое применение. К ним относятся совершенная спайность по (001) и низкая твердость — около 2,5 по шкале Мооса, причем в направлении оптической оси твердость существенно ниже. Слоистый характер структуры затрудняет получение кристаллов необходимых размеров, а также изготовление и полировку оптических элементов. Отмеченные недостатки справедливы и для кристаллов $\text{RbBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (RBVF) и $\text{CsBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (CBVF) [5—7].

Направленный поиск соединений со свойствами, близкими к свойствам KBVF, привел к открытию фторидобората $\text{BaAlVO}_3\text{F}_2$ (BAVF) [8]. Он также характеризуется широким диапазоном прозрачности (185—3000 нм) и относительно высокими значениями коэффициентов нелинейной восприимчивости $d_{22} = 1,24$ пм/В и порога лазерного разрушения, 6,26 ГВт/см² (1064 нм, 750 фс), обладая при этом хорошими механическими свойствами и химической устойчивостью. Объемные кристаллы BAVF были получены из высокотемпературных растворов относительно недавно; в них, однако, присутствует сильный абсорбционный пик на 230 нм, природа которого требует дополнительных исследований [9].

Привлек большое внимание и другой тип фторидоборатов — соединения с общей формулой BaMVO_3F , где М — двухвалентный катион (Mg, Ca, Zn) [10, 11]. Определенный интерес

для исследования представляют и centrosymmetric фторидобораты, например, новое соединение состава $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, характеризующееся перспективными свойствами для поляризационных применений в терагерцевом диапазоне [12, 13].

Учитывая практическую значимость фторидоборатов, представляется актуальным аспект анионного изоморфизма в них, в частности, возможность замещения $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, подобного, например, наблюдаемому в гранатах замещению $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow 4(\text{OH})^-$ [14]. Такой изоморфизм позволил бы варьировать свойства фторидоборатов в более широких пределах, осуществлять направленный дизайн соединений с переменным соотношением $\text{F}:(\text{BO}_3)$. Однако подробное освещение этой проблемы в литературе отсутствует.

Впервые замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ описано для соединения $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ [15] — синтетического аналога открытого позже минерала перцевита [16]. Позднее изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ был предложен для соединения $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ на основании данных спектроскопии [17]. Недавно нами были определены структуры твердых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ [18, 19], проявляющие аналогичный изоморфизм. Но кристаллохимического обоснования подобного замещения, объясняющего его проявление в перечисленных соединениях при отсутствии в других фторидоборатах, предложено не было. С целью выявления причин анионного изоморфизма со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ мы провели сравнительный анализ структур ряда фторидоборатных соединений. В результате был сделан вывод, что возможность данного замещения зависит от наличия в структуре специфических анионных групп с участием анионов F^- [20]. Анализ показал, что анионы F^- можно разделить на две группы: "изолированные" (т.е. имеющие связевые контакты только с катионами) и образующие анионные группы (т.е. контактирующие также и с другими анионами). Ниже рассматриваются структуры соединений, проявляющих изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, и выявляется роль в этом замещении анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$ с тетраэдрической конфигурацией. Методами квантово-химического моделирования *ab initio* показана возможность образования связей $\text{F}-\text{F}$ в тетраэдрических группах $[\text{F}_4]^{4-}$.

МЕХАНИЗМ ЗАМЕЩЕНИЯ $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ В СТРУКТУРАХ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ КАТИОНОВ

Структуры с крупными катионами M^{2+} : $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Твердые растворы $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ принадлежат к структурному типу $\text{M}_7(\text{BO}_3)_3[\text{X}_4]\text{Z}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $[\text{X}_4]^{4-} = [\text{F}_4]^{4-}, [(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}, [\text{SiO}_4]^{4-}$; $\text{Z}^- = \text{F}^-, \text{CN}^-$). Его характерная особенность — обязательное наличие, наряду с треугольными анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ и одноатомными анионами Z^- , тетраэдрических анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$. Удобнее всего этот структурный тип представляется в аспекте катионной подрешетки с расположением анионов в полостях соответствующей конфигурации [21, 22]. Поскольку координация крупных катионов ($\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) равна 9—10, номинальная величина валентного усилия каждой связи катион—анион соответствует $\sim 0,2$. Таким образом, для баланса валентных усилий каждому атому кислорода (BO_3) -аниона желательно иметь в координации помимо B^{3+} еще по пять катионов M^{2+} . Типичная реализация такой координации — расположение треугольного (BO_3) -аниона в катионной полости, имеющей форму трехшапочной тригональной призмы. Именно такие полости и созданы катионной подрешеткой для анионов $(\text{BO}_3)^{3-}$ (рис. 1). Анионы Z^- (F^- или CN^-) относятся к категории "изолированных" (см. выше). Для этих анионов в катионном каркасе образованы колонки октаэдрических полостей, в которых они располагаются в односторонней тригонально-пирамидальной координации (компенсация недостатка валентных усилий достигается за счет трех дополнительных дальних связей) (см. рис. 1).

Наибольший интерес, однако, представляют анионные группы $[\text{X}_4]^{4-}$, имеющие тетраэдрическую конфигурацию. Для них в катионном каркасе образованы крупные одиннадцативершинные полости (рис. 2). Каждая вершина вписанного анионного тетраэдра при этом координирована четырьмя катионами. В случае крайних членов с $y = 0$ — $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ (гипотетический) и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ (получен экспериментально) — все группы $[\text{X}_4]^{4-}$ представлены соче-

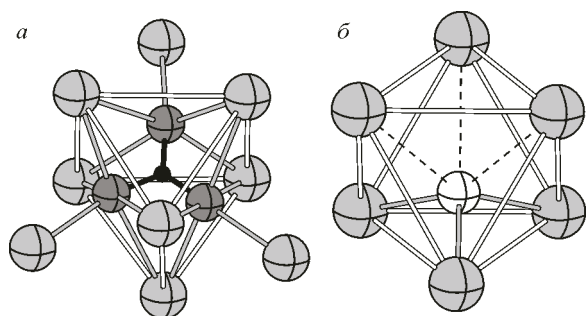


Рис. 1. Катионное окружение изолированных (BO_3) -групп (а) и фторид-анионов (б) в структуре $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$

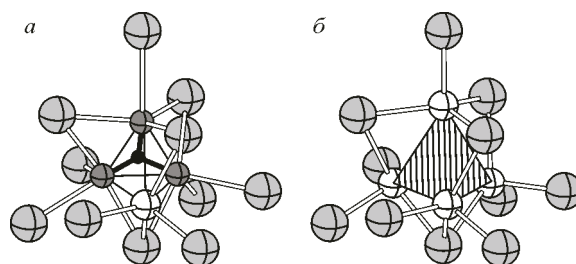


Рис. 2. Анионные группы $[\text{X}_4]^{4-}$ и их катионное окружение в структуре $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ (а), $[\text{F}_4]^{4-}$ (б))

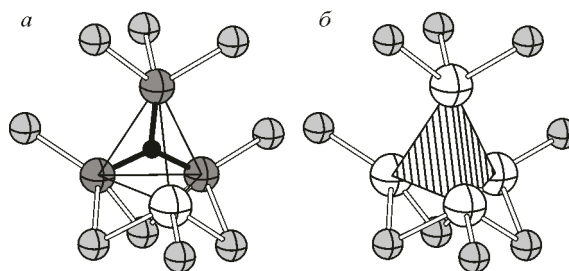
танием $(\text{BO}_3)^{3-}$ -треугольника с F^- -анионом. Именно в таких анионных группах $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и осуществляется изоморфное замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ с образованием локальных тетраэдров $[\text{F}_4]^{4-}$ (см. рис. 2). Полному замещению соответствовали бы крайние члены с $y = 1$ — $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$, экспериментально, однако, не полученные.

Кроме того, недавно описан Ва,Сs-фторидокарбонат $\text{Cs}_3\text{Ba}_4(\text{CO}_3)_3\text{F}_5$ [23], относящийся к тому же структурному типу $\text{M}_7(\text{BO}_3)_3[\text{X}_4]\text{Z}$ и являющийся максимально фтористым карбонатным аналогом Ва, Sr-фторидоортобората.

Формирование в крупной катионной полости "пустого" тетраэдра $[\text{F}_4]^{4-}$ ($\text{F}-\text{F} \geq 2,8 \text{ \AA}$) из одноименно заряженных ионов достаточно необычно с точки зрения кристаллохимии и допускает наличие стабилизирующего $\text{F}-\text{F}$ -взаимодействия. Слабое $\text{F}-\text{F}$ -взаимодействие хорошо известно для ряда молекулярных соединений [24, 25], однако ионные кристаллы в этом отношении остаются практически неизученными. Можно полагать, что взаимодействие между атомами фтора в тетраэдрической группе $[\text{F}_4]^{4-}$ делает ее функционально подобной четырехзарядным тетраэдрическим анионам типа $[\text{SiO}_4]^{4-}$, что подтверждается кристаллизацией соединений $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3[\text{SiO}_4](\text{CN})$ и $\text{Sr}_7(\text{BO}_3)_3[\text{SiO}_4](\text{CN})$, в которых на месте анионной группы $[\text{F}_4]^{4-}$ располагается $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр [26]. Любопытно, что в первоначальном эксперименте соединение $\text{Ba}_7[\text{BO}_3]_3[\text{SiO}_4]\text{CN}$ было незапланированно получено при высокотемпературном синтезе за счет миграции SiO_4 -тетраэдров из стенок стеклянного тигля [26].

Структуры с крупными катионами M^{2+} : $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ и минерал перцевит $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_{1-x}[\text{SiO}_4]_x(\text{F},\text{OH})_{1-x}$. Структура фазы переменного состава $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ ($x \leq 0,14$) была определена в 1975 г. [15]. Несоввершенство использованной методики (фотометод, $R1 = 0,10$) не позволило авторам убедительно определить позиции, в которых происходит замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$. Однако целенаправленный анализ структуры дает возможность выделить в ней тетраэдрические анионные группы $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, сходные с рассмотренными выше (рис. 3), но координированные девятью катионами Mg^{2+} . При октаэдрической координации последних величина валентного усилия связей $\text{Mg}-\text{O}$ равна 0,33, и соответственно каждый анион O^{2-} и F^- имеет по три связи пирамидальной конфигурации с катионами Mg^{2+} . Примечательно, что полиморфная модификация $\beta\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ [27], в которой такие группы отсутствуют, не про-

Рис. 3. Анионные группы $[\text{X}_4]^{4-}$ и их катионное окружение в структуре $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ ($[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ (а), $[\text{F}_4]^{4-}$ (б))



являет признаков анионного изоморфизма. Это служит дополнительным аргументом в пользу того, что замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ связано именно с анионной группой $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и происходит с образованием $[\text{F}_4]$ -тетраэдра (см. рис. 3).

Природный аналог соединения $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ — минерал перцевит, исследованные образцы которого соответствуют формуле $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_{1-x}[\text{SiO}_4]_x(\text{F,OH})_{1-x}$ ($x \leq 0,25$) [16, 28], также демонстрирует способность к комплексному анионному изоморфизму. При этом в перцевите проявляется изоморфное замещение $((\text{BO}_3)^{3-} + \text{F}^-) \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$. Очевидно, что наиболее благоприятной для такого замещения позицией в структуре является тетраэдрическая группа $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, что подтверждается структурными данными, обнаружившими статистически заселенный $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр, изоморфно замещающий группу $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ [16, 28].

Структуры с крупными катионами M^{3+} : $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ и изоструктурные фазы. Соединение $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ принадлежит к группе изоструктурных фторидоортоборатов $\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) [29]. Мы дополняем ее рядом галогенидосиликатов и выделяем в структурный тип с общей формулой $\text{Ln}_3[\text{X}_4]_2\text{Z}$, где Ln^{3+} = катион РЗЭ; $[\text{X}_4]^{4-} = [\text{F}_4]^{4-}, [(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}, [\text{SiO}_4]^{4-}$; $\text{Z} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$. Помимо фторидоборатов самария, европия и гадолиния в этом структурном типе с пространственной группой $C2/c$ также кристаллизуются хлоридосиликаты лантана, церия, празеодима и неодима, а также бромидосиликаты лантана и церия [30]. Отметим, что во фторидоборатах $\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$), как и в структурном типе $\text{M}_7(\text{BO}_3)_3[\text{X}_4]\text{Z}$ (см. выше), анионы F^- подразделяются на "изолированные" (Z^-) и "групповые" (в составе анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$).

Ограниченный изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, обнаруженный в соединении $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ на основании данных спектроскопии [17], также объясняется наличием в структуре анионных групп $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, изоморфных с $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдрами. Специфика состава — крупные катионы Ln^{3+} в девятикратной координации, дающие для валентного усилия связей $\text{Ln}-\text{X}$ номинальную величину 0,33, приводит к соответствующей конфигурации катионных полостей. Это семивершинники, имеющие форму одношапочной тригональной призмы, в которые $[\text{X}_4]$ -тетраэдр вписывается, имея по три связи $\text{X}-\text{Ln}$ (рис. 4). Как и в рассмотренных выше примерах, функциональное сходство анионных групп $[\text{F}_4]^{4-}$ и $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ с четырехзарядными тетраэдрическими анионами подтверждается существованием в структурном типе $\text{Ln}_3[\text{X}_4]_2\text{Z}$ ряда галогенидосиликатов с $[\text{SiO}_4]$ -реализацией $[\text{X}_4]$ -группы [30].

Ряд фторидоборатов с крупными катионами M^{2+} и M^{3+} , в структуре которых наряду с анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ и "изолированными" анионами F^- имеются "групповые" анионы $[\text{X}_4]$, можно дополнить фторидооксидоортоборатом празеодима $\text{Pr}_4(\text{BO}_3)_3\text{OF}$ [31], структурная формула которого записывается в виде $\text{Ln}_4(\text{BO}_3)_2[\text{X}_4]\text{Z}$ (Ln^{3+} = катион РЗЭ; $[\text{X}_4] = [(\text{BO}_3)\text{O}]^{5-}$; $\text{Z}^- = \text{F}^-$). В данной $[(\text{BO}_3)\text{O}]^{5-}$ -реализации анионной группы $[\text{X}_4]$, подобной группе $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, примечательно сохранение атомом бора плоской треугольной координации.

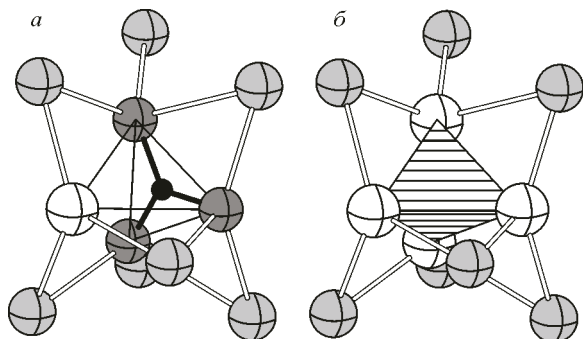


Рис. 4. Анионные группы $[\text{X}_4]^{4-}$ и их катионное окружение в структуре $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ ($[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ (а), $[\text{F}_4]^{4-}$ (б))

МОДЕЛИРОВАНИЕ *AB INITIO* АНИОННОЙ ГРУППЫ $[F_4]^{4-}$ В СТРУКТУРАХ С КРУПНЫМИ КАТИОНАМИ M^{2+}

Теоретические подходы и детали расчетов. В качестве модельных систем были взяты анионные группы $[F_4]^{4-}$ в окружении первой координационной сферы из структур $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. Для анализа электронной плотности в системах $[Ba_3Sr_8F_4]^{18+}$ и $[Ba_{11}F_4]^{18+}$ использовался топологический метод квантовой химии "Атомы в молекулах" (AIM) [32]. Согласно квантовой теории метода AIM, структура многоэлектронной системы полностью определяется набором и типами критических точек электронной плотности $\rho(r,R)$ (r и R — координаты электронов и ядер), в которых градиент электронной плотности $\nabla^2\rho(r,R)$ равен нулю. Вторые производные, вычисленные в этих точках, образуют действительную симметричную матрицу размером 3×3 . Главные компоненты этой матрицы определяют ранг p и признак q критической точки $\{p,q\}$, где ранг есть число ненулевых собственных значений, а признак — алгебраическая сумма их знаков. Для невырожденных состояний с $p = 3$ возможны всего четыре типа критических точек электронной плотности: $(3, -3)$ или nsp — локальный максимум, соответствует позициям ядер; $(3, -1)$ или bcp — связующая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда к точке в двух направлениях и уменьшением заряда в одном направлении; $(3, 1)$ — rcp — круговая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда к точке только в одном направлении и уменьшением в двух других; $(3, 3)$ — scp — локальный минимум электронной плотности. Число и тип критических точек в молекуле или молекулярном комплексе определяется соотношением Пуанкаре—Хопфа: $n - b + r - c = 1$, где n — число ядерных критических точек; b — число связующих критических точек; r — число круговых критических точек и c — число клеточных критических точек. Численные значения параметров критических точек, таких как электронная плотность ρ , лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$, соотношение плотностей кинетической G и потенциальной U энергии электронов в критической точке определяют характер межатомных взаимодействий (ковалентность, ионность, металличность и др.) [32].

Расчеты электронной плотности и ее топологический анализ для комплексных ионов $[Ba_3Sr_8F_4]^{18+}$ и $[Ba_{11}F_4]^{18+}$ были проведены при использовании теории функционала плотности и метода AIM, реализованных в программном комплексе ADF2012 [33]. В качестве координат атомов комплексных ионов $[Ba_3Sr_8F_4]^{18+}$ и $[Ba_{11}F_4]^{18+}$ были использованы результаты рентгеноструктурного исследования, и оптимизацию координат не проводили. Полноэлектронные базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слэтеровского типа, дополненных двукратными наборами поляризованных функций (TZ2P, [34]) для всех атомов исследуемых систем. В качестве части LDA функционала плотности (учитывающей только локальную электронную плотность) использовался функционал VWN [35], а в качестве части GGA (нелокальной коррекции LDA, учитывающей градиент электронной плотности) использовали функционал с обменной частью в форме Бекке [36] и корреляционной в форме Пердю [37].

Процедура самосогласованного поля (SCF) для обеих систем прошла нормально и сконвергировалась, что дало нам основание провести топологический анализ электронной плотности.

Результаты моделирования *ab initio*. Результаты топологического анализа методом AIM показали, что на атомах эффективные средние значения зарядов равны $+1,924e$ (Ba) и $-0,807e$ (F) в комплексе $[Ba_{11}F_4]^{18+}$; $+1,980e$ (Ba), $+1,921e$ (Sr) и $-0,876e$ (F) в комплексе $[Ba_3Sr_8F_4]^{18+}$. Полученные значения зарядов близки к ожидаемым зарядам атомов Sr и Ba в степени окисления $2+$ и атома F в степени окисления $1-$. Этот результат является дополнительным подтверждением корректности выбора модельных систем.

Топологические графы и локализация критических точек в комплексных катионах $[Ba_3Sr_8F_4]^{18+}$ и $[Ba_{11}F_4]^{18+}$ представлены на рис. 5. Можно видеть, что связующие точки типа bcp в комплексе $[Ba_{11}F_4]^{18+}$ присутствуют только между атомами бария и фтора, тогда как в ком-

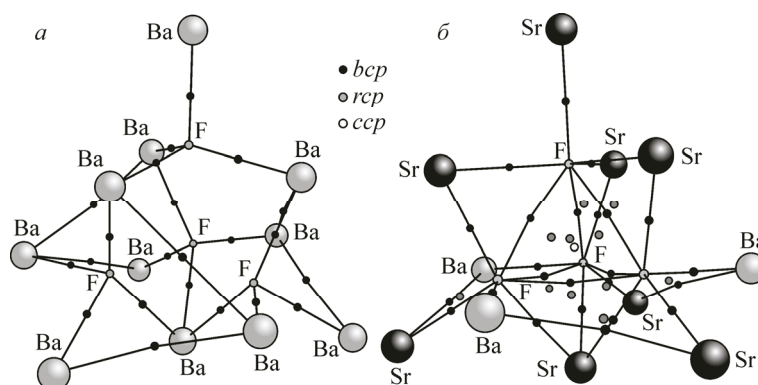


Рис. 5. Топологические графы и локализация критических точек в $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$ (а) и $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ (б)

Межатомные расстояния R (Å), электронная плотность (ρ), лапласиан $\Delta\rho$, кинетическая G , потенциальная U и полная E плотность энергии (ат. ед.)

Комплекс	Взаимодействие	R	ρ	$\Delta\rho$	G	U	E
$[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$	F—Ba	2,516 (min)	0,0430	0,1904	0,0469	-0,0462	0,0007
		2,759 (max)	0,0272	0,1120	0,0257	-0,0235	0,0023
	F—F	3,193 (min)	—	—	—	—	—
		3,387 (max)	—	—	—	—	—
$[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$	F—Ba	2,460 (min)	0,0359	0,1812	0,0414	-0,0375	0,0039
		2,779 (max)	0,0252	0,1036	0,0235	-0,0211	0,0024
	F—Sr	2,492 (min)	0,0316	0,1608	0,0359	-0,0315	0,0043
		2,746 (max)	0,0186	0,0880	0,0184	-0,0148	0,0036
	F—F	2,771 (min)	0,0908	0,3976	0,1189	-0,1385	-0,0195
		2,872 (max)	0,0109	0,0500	0,0099	-0,0072	0,0026

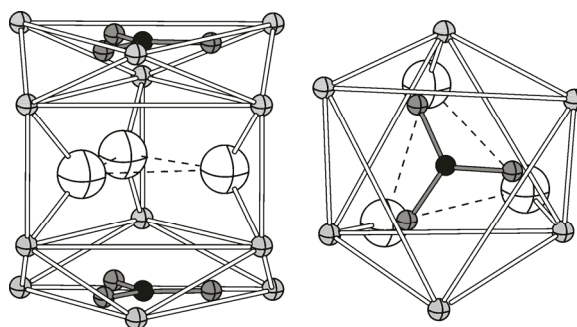
плексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ связующие точки типа bcp появляются и между атомами фтора. Кроме этого, в комплексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ появляются критические точки типа rcp и scp , что указывает на возникновение более сложных взаимодействий по сравнению с комплексом $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$. Характеристики критических точек bcp при минимальных и максимальных межатомных контактах представлены в таблице.

Характеристики критических точек показывают, что практически все обнаруженные связующие взаимодействия относятся к взаимодействиям типа между атомами с закрытыми оболочками (*closed shell interaction*), так как значения плотности полной энергии положительны. Исключение представляет ковалентное взаимодействие F—F при расстоянии 2,771 Å в комплексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$, где значение плотности полной энергии становится отрицательным (*shared interaction*). Следует отметить, что связующие взаимодействия Ba—F практически не изменяются при переходе от комплекса $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$ к $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$, что можно связывать с практически близкими межатомными взаимодействиями Ba—F. Таким образом, можно полагать, что в исследуемых комплексах связующее взаимодействие между атомами фтора может возникать только при межатомных взаимодействиях F—F менее 2,9 Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Класс фторидоортоборатов — соединений с анионами F^- и $(\text{BO}_3)^{3-}$ — включает более сорока представителей с различной катионно-анионной стехиометрией при соотношении $\text{F}:(\text{BO}_3)$ в диапазоне 0,3—15,0. Все известные фторидобораты, проявляющие изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, имеют характерную общую структурную особенность — тетраэдрические

Рис. 6. Суперпозиция групп $(F_3)^{3-}$ и $(BO_3)^{3-}$ в структуре $Al_6(BO_3)_5F_3$ (профиль и план)



анионные группы $[(BO_3)F]^{4-}$, функционально идентичные группам $[F_4]^{4-}$. Можно полагать, что изоморфизм $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-}$ является основным механизмом замещения аниона $(BO_3)^{3-}$ анионами фтора. Так, например, несмотря на наличие в структуре фторидоортобората алюминия $Al_6(BO_3)_5F_3$ (минерал еремеевит) [38] суперпозиции $(BO_3)^{3-}$ -треугольников и треугольных групп $(F_3)^{3-}$ ($F-F = 2,93 \text{ \AA}$) (рис. 6), не наблюдается даже следов их взаимозамещения.

Предложенный подход объясняет тот факт, что замещение $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ проявляется лишь во фторидоортоборатах, а также позволяет прогнозировать возможность изоморфизма $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-}$ в соединениях с $[(BO_3)F]$ -группами в структуре. К таким соединениям, в частности, относятся $Gd_2(BO_3)F_3$ [39] и $Yb_5(BO_3)_2F_9$ [40], содержащие $[(BO_3)F]$ -группы в координации, аналогичной изображенной на рис. 3. Возможность вариации анионной составляющей в рамках одной структуры видится весьма перспективным инструментом для управления свойствами фторидоортоборатных материалов.

Другое важное следствие — функциональное сходство анионных групп $[(BO_3)F]^{4-}$, $[F_4]^{4-}$ и четырехзарядных тетраэдрических анионов, которое проявляется не только в существовании силикатных аналогов фторидоортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ (минерал перцевит). Использование этого сходства видится весьма перспективным для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

Возможность нехарактерного для ионных кристаллов взаимодействия $F-F$ в группах $[F_4]^{4-}$, подтвержденная квантово-химическим моделированием, привлекает дополнительное внимание к фторидоортоборатам, проявляющим сложный анионный изоморфизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12158).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen C., Sasaki T., Li R. et al. Nonlinear Optical Borate Crystals: Principals and Applications. – Germany, Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2012.
2. Бацанова Л.П., Егоров В.А., Николаев А.В. // Докл. АН СССР. – 1968. – **176**, № 6. – С. 1317.
3. Соловьева Л.П., Бакакин В.В. // Кристаллография. – 1970. – **15**. – С. 922.
4. Mei L., Huang X., Wang Y. et al. // Z. Kristallogr. – 1995. – **210**. – P. 93.
5. Бакакин В.В., Байдина И.А., Бацанова Л.П. и др. // Журн. структур. химии. – 1975. – **16**, № 6. – С. 1050.
6. Chen C., Luo S., Wang X. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. – 2009. – **26**. – P. 1519.
7. Huang H., Chen C., Wang X. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. – 2011. – **28**. – P. 2186.
8. Hu Z., Yue Y., Chen X. et al. // Solid State Sci. – 2011. – **13**. – P. 875.
9. Yue Y., Hu Z., Zhou Y. et al. // J. Opt. Soc. Amer. B. – 2011. – **28**. – P. 861.
10. Li R.K., Chen P. // Inorg. Chem. – 2010. – **49**. – P. 1561.
11. Zhao W., Zhou W., Song M. et al. // Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.) – 2011. – **33**. – P. 647.
12. Kokh A.E., Kononova N.G., Bekker T.B. et al. // Crystallogr. Rep. – 2009. – **54**. – P. 146.
13. Antsygin V.D., Mamrashev A.A., Nikolaev N.A. et al. // Opt. Commun. – 2013. – **309**. – P. 333.
14. Lager G.A., Armbruster T., Rotella F.J., Rossman G.R. // Amer. Mineral. – 1989. – **74**. – P. 840.
15. Brovkin A.A., Nikishova L.V. // Sov. Phys. Crystallogr. – 1975. – **20**. – P. 452.

16. Schreyer W., Armbruster T., Bernhardt H.-J., Medenbach O. // Eur. J. Mineral. – 2003. – **15**. – P. 1007.
17. Antic-Fidancev E., Corbel G., Mercier N., Leblanc M. // J. Solid State Chem. – 2000. – **153**. – P. 270.
18. Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al. // Cryst. Growth Des. – 2012. – **12**. – P. 2955.
19. Bekker T.B., Rashchenko S.V., Bakakin V.V. et al. // CrystEngComm. – 2012. – **14**. – P. 6910.
20. Rashchenko S.V., Bekker T.B., Bakakin V.V. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2013. – **46**. – P. 1081.
21. Vegas A. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1985. – **41**. – P. 1689.
22. Borisov S.V. // J. Struct. Chem. – 1996. – **37**. – P. 773.
23. Zou G., Ye N., Huang L., Lin X. // J. Amer. Chem. Soc. – 2011. – **133**. – P. 20001.
24. Alkorta I., Elguero J. // Struct. Chem. – 2004. – **15**. – P. 117.
25. Drews T., Supel J., Hagenbach A., Seppelt K. // Inorg. Chem. – 2006. – **45**. – P. 3782.
26. Schmid S., Senker J., Schnick W. // J. Solid State Chem. – 2003. – **174**. – P. 221.
27. Nikishova L.V., Brovkin A.A., Kuz'min E.A., Pyatkin S.L. // J. Struct. Chem. – 1971. – **12**. – P. 164.
28. Galuskina I.O., Kadiyski M., Armbruster T. et al. // Eur. J. Mineral. – 2008. – **20**. – P. 951.
29. Corbel G., Retoux R., Leblanc M. // J. Solid State Chem. – 1998. – **139**. – P. 52.
30. Gravereau P., Es-Sakhi B., Fouassier C. // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1988. – **44**. – P. 1884.
31. Haberer A., Kaindl R., Huppertz H. // Solid State Sci. – 2010. – **12**. – P. 515.
32. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: a Quantum Theory. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1990.
33. Amsterdam Density Functional (ADF) program, release 2012.02. – Netherlands: Vrije Universteit, 2012.
34. Van Lenthe E., Baerends E.J. // J. Comput. Chem. – 2003. – **24**. – P. 1142.
35. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200.
36. Becke A.D. // Phys. Rev. [Sect.] A. – 1988. – **38**. – P. 3098.
37. Perdew J.P. // Phys. Rev. [Sect.] B. – 1986. – **33**. – P. 8822.
38. Sokolova E.V., Egorov-Tismenko Yu.K., Kargal'tsev S.V. et al. // Vestnik Moskovskogo Universiteta, Geologiya. – 1987. – **42**. – P. 82.
39. Muller-Bunz H., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2002. – **628**. – P. 2750.
40. Haberer A., Huppertz H. // J. Solid State Chem. – 2009. – **182**. – P. 888.