

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

ШВАНСКАЯ ЛАРИСА ВИКТОРОВНА

**КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ БОРА, ФОСФОРА, АЛЮМИНИЯ
С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ:
КРИСТАЛЛОХИМИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография
(химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научные консультанты:

Васильев Александр Николаевич
доктор физико-математических наук,

Якубович Ольга Всеволодовна
доктор геолого-минералогических наук

Москва-2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1. Общие сведения по кристаллохимии и физическим свойствам кислородных солей переходных металлов, производных от минеральных архетипов	13
ГЛАВА 2. Структурное состояние меди и магнитное поведение медьсодержащих кислородных соединений	44
2.1. Низкоразмерные магнитные свойства цеолитоподобного алюмината цезия и меди, $Cs_2CuAl_4O_8$ в контексте кристаллической структуры.....	44
2.2. Композитная структура минералоподобной фазы $Na_6Cu_7BiO_4(PO_4)_4[Cl,(OH)]_3$ как основа проявления свойств спиновой жидкости.....	54
2.3. Особенности кристаллохимии и низкоразмерный магнетизм дифосфатов: β - $Rb_2CuP_2O_7$, $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ и $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$	68
2.3.1. Кристаллическая структура β - $Rb_2CuP_2O_7$, как представителя морфотропной серии дифосфатов меди и щелочных металлов.....	70
2.3.2. Кристаллическая структура и магнитное поведение $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$	78
2.3.3. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$	83
2.4. $Li_5Cu_2Al(PO_4)_4$ в ряду структурно-родственных фосфатов.....	93
ГЛАВА 3. Минералоподобные фосфаты переходных металлов первого ряда и их технологический потенциал	101
3. 1. Новые полиморфные разновидности тридимитоподобных фосфатов $KCoPO_4$ и $CsMnPO_4$: кристаллохимические факторы стабилизации и магнитное поведение.....	101
3.1.1. Ромбическая модификация δ - $KCoPO_4$	101
3.1.2. Моноклинная модификация β - $CsMnPO_4$	113
3.2. Новые Na, Ni/Co содержащие фосфаты – синтетические аналоги элленбергерита: низкоразмерные октаэдрические структурные фрагменты как источник нетривиального магнитного поведения.....	123
3.3. Диссимметризация кристаллических структур и парамагнитные свойства поллуцитоподобных алюмофосфатов, $Cs_2(M,Al)_3P_3O_{12}$, где $M=Cu, Mn$	138
3.4. Марганец содержащие фосфаты.....	147
3.4.1. Полиморфные модификации $Mn_3(PO_4)_2$: структурные взаимосвязи, классическое и низкоразмерное магнитное поведение.	147
3.4.2. Марганцевый синтетический аналог триплоидита, $Mn_2(PO_4)OH$: «зубчатые» цепочки полиэдров марганца, как источник магнитных фрустраций.....	162

3.4.3. Фосфат марганца и рубидия $RbMn_4(PO_4)_3$: реализация антиферромагнитного состояния со скошенными спинами на искаженной решетке кагомé; цепочечные фрагменты, как источник магнитных фрустраций.....	171
ГЛАВА 4. Особенности кристаллохимии и магнитные свойства борофосфатов с крупными щелочными катионами Cs^+ и Rb^+.....	178
4.1. Кристаллохимия и магнитные свойства борофосфатов цезия и марганца с цепочечными анионными фрагментами и соотношением В:Р=1:2.	178
4.2. Магнитное поведение представителей семейства борофосфатов $A_{2+2x}(H_2O)_yM_3[B_4P_6O_{24}(O_xH_{1-x})_2]$, где $A = Cs, Rb$; $M = Ni, Cu, (Ni, Fe), Mn$, обусловленное кластерными и цепочечными фрагментами из катионов переходных металлов их кристаллических структур.....	197
4.3. Кристаллохимическая уникальность борофосфатной анионной слоистой постройки в структуре $CsAl_2[BP_6O_{20}]$ с отношением В:Р=1:6.....	217
Заключение и основные результаты.....	227
Список основных статей автора по теме диссертации.....	236
Список литературы.....	238
Приложение.....	266

Введение

Актуальность исследований

Получение новых соединений с перспективными магнитными свойствами является приоритетной задачей различных областей естественных наук, в числе которых кристаллография, химия и физика твердого тела. Несмотря на интенсивное развитие методов математического моделирования кристаллических структур и свойств кристаллов, круг соединений, изучаемых теоретическими методами, ограничивается двух-, трехкомпонентными системами. Сложные кислородсодержащие соли классов фосфатов, ванадатов, боратов, борофосфатов и др. пока не являются объектами подобных расчетов в силу ограниченности компьютерных мощностей. В связи с этим комплексные кристаллохимические исследования и изучение физических свойств кислородных солей переходных и щелочных металлов на основе фосфора, бора и алюминия, полученных в среднетемпературных гидротермальных системах или высокотемпературными методами раствор-расплавного и твердофазного синтеза, остаются, по сути, единственными доступными методами выявления соединений с технологически важными свойствами и интересными для фундаментальных исследований основных квантовых магнитных состояний. Особое место среди неорганических соединений, демонстрирующих редкое магнитное поведение, занимают минеральные фазы [Inosov, 2018]. Среди них серия медьсодержащих минералов из разных классов с магнитными подрешетками типа кагоме: гербертсмитит, γ - $\text{ZnCu}_3(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ со спин-жидкостным поведением при низких температурах [Han et al. 2012]; фольбортит, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, испытывающий антиферромагнитное упорядочение при температуре около 1 К и переходы с формированием компланарной циклоидальной структуры, которая сменяется на коллинеарную ферромагнитно упорядоченную фазу при приложении магнитного поля [Yoshida et al., 2009; 2012]. Предметом интригующих дискуссий остается основное магнитное состояние атакамита, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ и его полиморфных модификаций [Zheng et al., 2005; Inosov, 2018]. Сложность интерпретации магнитных свойств атакамита, в частности, и других природных объектов бывает связана с отсутствием монокристаллов хорошего качества, содержанием нежелательных примесей, а также сложностью выделения необходимого для исследования количества индивидов, находящихся в тесном срастании с другими фазами. Исследование синтетических аналогов минералов способствует созданию новых соединений с топологией структур подобных кристаллическим постройкам природных фаз.

Цели и задачи работы

Основная цель работы – установление взаимосвязей между кристаллохимическими особенностями, условиями образования и проявляемыми (или прогнозируемыми) физическими свойствами новых кислородсодержащих соединений переходных и щелочных металлов. Для достижения поставленных целей решались следующие задачи:

- поисковый синтез новых соединений в сложных многокомпонентных системах на основе фосфора, бора и алюминия с атомами переходных (Cu, Mn, Ni, V) и щелочных (Li, Na, Rb, Cs) металлов;
- рентгеноструктурные исследования полученных фаз и установление кристаллохимической функции катионов переходных и щелочных металлов при формировании кристаллических структур;
- сравнительный кристаллохимический анализ, выявление родственных структурных и топологических связей синтезированных соединений с известными (в том числе минеральными) фазами, и прогнозирование перспективных физических свойств кислородсодержащих солей с катионами *d*-элементов;
- экспериментальное исследование магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости;
- выявление взаимосвязей в цепочке «химический состав - кристаллическая структура - физические свойства» для оптимизации условий получения технологически перспективных соединений

Материалы и методы исследования

В настоящей работе впервые проведены систематические исследования кристаллических структур и физических свойств представительной серии кислородсодержащих соединений на основе фосфора, бора и алюминия с катионами переходных (V, Mn, Co, Ni, Cu) и щелочных металлов (Li, Na, Rb, Cs), многие из которых являются синтетическими аналогами минералов, либо содержат структурные фрагменты, характерные для природных фаз.

Работа основана на результатах экспериментальных и аналитических исследований, проводившихся автором в 2012-2021 годах на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета, и кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Синтез кристаллов осуществлялся высокотемпературными методами твердофазной реакции, раствор-расплавным и гидротермальным методами. Для характеристики полученных кристаллических фаз использовались следующие физико-химические методы:

1) Монокристалльные рентгеновские исследования осуществлялись на дифрактометрах Xcalibur-S-CCD кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ и ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, а также XtaLAB Synergy R, оснащенном детектором HyPix-Arc 150, на многоцелевом диффрактометре PILATUS@SNBL с детектором PILATUS 2M станции SNBL (BM01) Европейского синхротронного центра ESRF (Гренобль). Обработка полученных дифракционных данных с учетом коррекции фона, поглощения, эффектов Лоренца и поляризации проводилась с помощью программы CrysAlisPro [Agilent, 2015]. В большинстве случаев вводилась эмпирическая поправка на поглощение с учетом формы кристалла. Комплексы программ для решения и уточнения кристаллических структур: WinGX [Farrugia, 2012], SHELX [Sheldrick, 2015], SIR-92 [Altomare, 1994]. Для визуализации структур применялись программы DIAMOND [Brandenburg, 2014], VESTA [Momma, Izumi, 2008].

2) Порошковые рентгеновские исследования выполнялись на дифрактометрах АДП-2, STOE Stadi MP (кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ), Ultima-IV Rigaku (кафедр инженерной и экологической геологии Геологического факультета МГУ).

3) Электронно-зондовый микроанализ проводился на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (кафедры петрологии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова)

4) Магнитные свойства соединений и теплоемкость изучались с помощью системы измерения физических свойств PPMS-9T, Quantum Design (кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ).

При необходимости проводились дополнительные исследования синтезированных кристаллов в сотрудничестве со специалистами в областях инфракрасной и рамановской спектроскопии, калориметрии, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Экспериментально установленные особенности магнитного поведения для ряда соединений были подтверждены квантовомеханическими расчетами из первых принципов.

Научная новизна работы

Научная новизна представленных в диссертации материалов определяется отсутствием систематических знаний о взаимосвязях кристаллохимических особенностей кислородных солей переходных металлов, в частности фосфатов и борофосфатов, с реализуемыми в них при низких температурах обменными спиновыми взаимодействиями. Полученные экспериментальные данные являются основой направленного синтеза оригинальных соединений, а также прогноза и обоснования потенциала конкретного структурного типа в плане аккумуляции тех или иных компонентов: атомов, молекул, различных комплексов, что, несомненно, представляется новым.

Так, впервые:

- методами высокотемпературной кристаллизации или гидротермального синтеза получено 15 новых кислородсодержащих солей переходных и/или щелочных металлов (5 новых структурных типов), определены их кристаллические структуры, проанализированы особенности кристаллохимии. Выявлены закономерности в рядах структурнородственных соединений, а также установлена кристаллохимическая функция катионов металлов при формировании фосфатов: $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$, $(\text{Na},\text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$, $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$, $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\delta\text{-KCoPO}_4$, $\beta\text{-CsMnPO}_4$, $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$, $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$; борофосфатов: $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$, $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$, $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$), $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$, $\text{CsAl}_2\text{B}_2\text{P}_6\text{O}_{10}$; алюмофосфатов $\text{Cs}_2(\text{M},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$, где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$ и оксида (алюмината) $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ (всего 23 соединения);

- экспериментально изучены магнитные свойства большинства соединений с магнитоактивными катионами, установлены их основные квантовые состояния и аргументированы выявленные корреляции «кристаллическая структура - магнитное поведение»;

- на примере исследованных борофосфатов щелочных и переходных металлов и дифосфатов меди предложены модели самоорганизации кристаллических структур на основе устойчивых структурных фрагментов, которые могут быть использованы для целенаправленного синтеза новых материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные результаты демонстрируют перспективность комплексного подхода к изучению сложных солей с катионами переходных металлов, когда выявленные корреляции между структурными особенностями, условиями образования и проявляемыми магнитными характеристиками могут быть основой кристаллохимического алгоритма конструирования новых материалов и их целенаправленного синтеза. Некоторые новые соединения, изученные в ходе работы, в частности, $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ и $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$, стали объектами теоретических расчетов их нетривиального магнитного поведения и оказались востребованными в фундаментальных исследованиях при сверхнизких температурах и в сверхсильных магнитных полях. Установленные кристаллохимические особенности для ряда новых борофосфатов переходных металлов семейства $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$) и $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, поллуцитоподобных алюмофосфатов $\text{Cs}_2(\text{M},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}$) позволяют рассматривать их в качестве перспективных объектов

для исследования каталитических свойств и матриц для иммобилизации радиоактивных отходов соответственно. Потенциальный интерес для изучения ионопроводящих свойств представляют фосфаты структурного типа элленбергерита, $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ и $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$, для которых была установлена возможность внедрения атомов натрия в трубчатые каналы кристаллической структуры.

Результаты определения и уточнения кристаллических структур включены в международную базу неорганических кристаллических структур ICSD и Кембриджскую структурную базу данных CSD для использования в качестве справочного материала.

Материалы диссертационной работы могут быть использованы в лекционных курсах по кристаллохимии и физике минералов и синтетических фаз для геологических, химических, физических, материаловедческих специальностей ВУЗов.

Защищаемые положения

На защиту выносятся результаты определения кристаллических структур 23 кислородных соединений (9 новых структурных типов), результаты исследований тепловых и магнитных свойств, а также интерпретация связей кристаллическая структура – физические свойства 20 фаз:

1. Низкоразмерное магнитное поведение $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ и $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ кристаллохимически обусловлено цепочечным и слоистым фрагментами из катионов Cu^{2+} в их кристаллических структурах. Цеолито- и композитоподобный характер построек $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ и $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ способствует реализации основного квантового состояния типа спиновой жидкости.

2. Определяющую роль в формировании кристаллических структур дифосфатов меди семейства $A_2^I\text{CuP}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Li}\rightarrow\text{Cs}$), $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и родственных им композитных фаз $\text{Cs}_2\text{Cu}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3\cdot 3\text{CsCl}$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4\cdot 6\text{CsCl}$ играют устойчивые кластеры $[(\text{Cu}/\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$. Степень полимеризации таких кластеров в цепочечные, слоистые или каркасные постройки определяется размером иона щелочного металла. Необычное замещение катионов меди Cu^{2+} на ванадил-ионы $(\text{VO})^{2+}$ в условиях высокотемпературного синтеза представляет интерес для целенаправленного дизайна новых соединений с анионными каркасами смешанного типа.

3. Образование соразмерных модулированных кристаллических структур новых полиморфных модификаций тримитоподобных фосфатов $\delta\text{-KCoPO}_4$ и $\beta\text{-CsMnPO}_4$ обусловлено разворотом тетраэдров в их каркасах. Фазовый переход второго рода $\alpha\text{-CsMnPO}_4 \rightarrow \beta\text{-CsMnPO}_4$ связан с позиционным упорядочением атомов кислорода, что приводит к пятикратному увеличению параметров a и b элементарной ячейки низкотемпературной β -фазы. Полиморфное превращение $\delta\text{-KCoPO}_4 \rightarrow \gamma\text{-KCoPO}_4$ интерпретировано как следствие сдвига Со-

P-O тетраэдрических цепочек вдоль оси *b* с образованием доменных стенок. Для δ -KCoPO₄ и β -CsMnPO₄ характерно магнитное упорядочение при низких температурах за счет обменных взаимодействий через фосфатные группы.

4. В кристаллических структурах минералоподобных фосфатов Na_{0.55}Ni₆(OH)₃(H_{0.61}PO₄)₄, (Na,Ni)_{0.64}Ni_{5.68}(OH)₃(H_{0.67}PO₄)₄, Mn₂(PO₄)OH, RbMn₄(PO₄)₃ и полиморфов α -, β -, γ -Mn₃(PO₄)₂ атомы переходного металла выполняют катионную функцию, формируя трехмерные постройки из октаэдров и/или пятивершинников. Эти соединения (за исключением α -Mn₃(PO₄)₂) демонстрируют антиферромагнитные свойства при низких температурах под влиянием фрустраций и анизотропии обменных взаимодействий между катионами переходных металлов.

5. Химическое и структурное разнообразие соединений $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ ($A = Cs, Rb; M = Ni, Cu, (Ni, Fe)$) и $Rb_{2.3}(H_2O)_{0.8}Mn_3[B_4P_6O_{24}(O,OH)_2]$ определяется стабильностью их борофосфатных слоистых фрагментов и типом атомов переходного металла. Связь между В-Р-О слоями осуществляется через цепочки из Mn-центрированных октаэдров и тетраэдров, либо тримеры из Cu/Ni/(Ni,Fe)-центрированных октаэдров. Это отличие влияет на их магнитное поведение: антиферромагнитное упорядочение характерно для Mn-борофосфата и парамагнитное состояние - для Ni, Cu, (Ni, Fe) - содержащих фаз. Особенности изученных борофосфатов, а именно: присутствие кластеров из катионов переходных металлов, координируемых в том числе молекулами воды, существенная изоморфная емкость, обуславливающая формирование новых фаз со смешанными позициями переходных металлов, высокая термическая стабильность, - определяют потенциал данных соединений как каталитически активных материалов.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в формулировке и постановке задач, определении направлений исследований, проведении части экспериментов по синтезу кристаллических фаз, в отборе образцов, их пробоподготовке, в определении и уточнении кристаллических структур большинства соединений, описанных в работе. Лично или при непосредственном участии автора получены экспериментальные данные по исследованию намагниченности и теплоемкости в интервале температур от 2 до 400 К и в магнитных полях до 9 Тл, проведена их обработка и интерпретация. Сравнительный кристаллохимический анализ, а также интерпретация зависимостей «кристаллическая структура-свойства» и оформление результатов в виде публикаций выполнены в соавторстве с сотрудниками Геологического и Физического факультетов МГУ, а также ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на международных и российских конференциях, в том числе: Национальных кристаллохимических конференциях (2011, 2013); 17-ой Международной Цеолитной конференции, Москва, Россия, 2013; III-Международной конференции "Кристаллогенезис и Минералогия -III", Новосибирск, Россия, 2013; Европейских Кристаллографических Конференциях, ЕСМ 28, Уорвик, Великобритания, 2013; ЕСМ-29, Ровини, Хорватия, 2015; ЕСМ-30, Базель, Швейцария 2016; ЕСМ-31, Овьедо, Испания, 2018; ЕСМ-32, Вена, Австрия, 2019; XVIII Международном совещании "Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов - 2014", Екатеринбург, Россия, 2014; XII съезде Российского Минералогического Общества "Минералогия во всем пространстве сего слова", Санкт-Петербург, Россия, 2015; VII Всероссийской цеолитной конференции, г. Звенигород, Россия, 2015; 15-th International conference on Flow Dynamics (ICFD2016), Сендай, Япония, 2016; Первом Российском Кристаллографическом Конгрессе, Москва, Россия, 2016; International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Material (SPSSM 2016), Нант, Франция, 2016; Юбилейном съезде Российского минералогического общества "200 лет РМО", Санкт-Петербург, Россия, 2017; Московском Международном Симпозиуме по Магнетизму (MISM-2017), Москва, Россия, 2017; Минералогическом семинаре с международным участием «Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии» (Юшкинские чтения-2018), Сыктывкар, Россия, 2018; Всероссийской конференции "Минералы: строение, свойства, методы исследования", Екатеринбург, Россия, 2018; XIX Международном Совещании по Кристаллохимии, Рентгеновской дифракции и спектроскопии минералов. Апатиты, Россия, 2019, Научных чтениях, посвященных 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, Москва, Россия, 2019.

Работа частично выполнена в соответствии с планами НИР по проекту «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии». Исследования поддержаны грантами РФФИ №№ 18-03-00908, 15-05-06742, РФФИ №19-42-02010 и Мегагрантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №075-15-2021-604.

Публикации

По теме диссертации опубликованы 47 работ, в том числе 20 статей в рецензируемых российских и международных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, 13 из них - в журналах 1 квартиля Q1; 1 статья в сборнике и 27 тезисов докладов.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и приложения. Общий объем работы составляет 298 стр., в том числе 145 рисунков, 60 таблиц в основном тексте и 53 таблицы и 1 рисунок, вынесенные в Приложение. В списке цитируемой литературы 348 наименований.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность всем коллегам, помогавшим при получении и обработке экспериментальных данных и участвовавшим в обсуждении полученных результатов: сотрудникам кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ к.г.-мин. наук доценту Е.В. Копорулиной, к.г.м.н. мнс Г.В. Кирюхиной, д.г.-м. н. внс В.В. Мальцеву, д.г.-м. н. профессору Н.В. Зубковой, к.х. н. внс Д.А. Ксенофонтову, к.г.м.н. снс А.Ю. Боровиковой, сотруднику кафедры геохимии д.г.-м.н. доценту А.Ю. Бычкову; сотруднице кафедры минералогии д.г.-м.н., внс Л.В. Мельчаковой; сотрудникам кафедры петрологии д.г.-м.н. зав.лаб. Н. Г. Зиновьевой, в.инж. Е. В. Гусевой, в.инж. Н.Н. Коротаевой, к.г.м.н. в.инж. Н. Н. Кошляковой, к.г.м.н. внс В.О. Япаскурту за зондовый анализ кристаллов, к.г.м.н. внс В. Д. Щербакову за съемку рамановских спектров.

Особо благодарна за научное сотрудничество в рентгеновских исследованиях монокристаллов д.ф.-м. н. внс Н.Б. Болотиной и А.И. Ивановой (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН); проф. А.А. Цирлину (Университет Аусбурга, Германия), проф. Т. Шаха-Дасгупта (Национальный Центр Естественных наук им. С.Н. Бозе, Калькутта Индия) за проведение первопринципных теоретических расчетов.

Сердечно благодарю сотрудников кафедры физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ, в сотрудничестве с которыми были получены результаты по исследованию физических свойств образцов: д.ф.-м.н. профессора О.С. Волкову, д.ф.-м.н. Е.А. Звереву. Особо признательна к.ф.-м.н. снс Е.А. Овченкову за измерение полевых зависимостей намагниченности в импульсных магнитных полях, к.ф.-м.н. нс Е.С. Козляковой, к.ф.-м.н. снс К.В. Захарову, А.С. Кошелеву за помощь при постановке экспериментов и всем сотрудникам кафедры физики низких температур и сверхпроводимости за доброжелательное отношение.

Благодарю соавторов д.г.-м.н. внс О.В. Димитрову и к.г.-м.н. нс А.С. Волкова за кристаллы, предоставленные для исследований кристаллохимии и магнитных характеристик и всех сотрудников родной кафедры за помощь в повседневной работе.

Искренне признательна д.г.-м.н., академику РАН Д.Ю. Пушаровскому; д.х.н., чл.-корреспонденту РАН Н.Н. Еремину и д.г.-м.н. чл.-корреспонденту РАН И.В. Пекову за полезные рекомендации при обсуждении работы.

Выражаю глубокую признательность моим наставникам д.г.-м.н. внс Ольге Всеволодовне Якубович и д.ф.-м.н. профессору Александру Николаевичу Васильеву за научное сотрудничество, консультации и огромную поддержку на всех этапах работы.

Спасибо моей семье: супругу, родителям и сыновьям за моральную поддержку при написании диссертации.

ГЛАВА 1. Общие сведения по кристаллохимии и физическим свойствам кислородных солей переходных металлов, производных от минеральных архетипов.

Синтетические аналоги минералов, в частности фосфатов с переходными металлами широко используются в качестве катализаторов, сорбентов, биоматериалов, молекулярных сит, ионообменников, матриц электродов литиевых и натриевых батарей, а также нелинейно-оптических и магнитных материалов. Использование информации о химическом составе, структурных особенностях и условиях образования и изменения минералов в земной коре помогает в интерпретации свойств их синтетических аналогов и дизайне новых соединений, позволяя определять пределы смешиваемости твердых растворов, находить способы управления упорядочением катионов, концентрацией дефектов и др. [Yakubovich et al., 2020]. На основе анализа химических формул более 200 минералов фосфора показано, что чаще всего в фосфатах встречаются катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} (95 соединений), Al^{3+} (60), Ca^{2+} (56), Mn^{2+} и Mn^{3+} (45) [Fisher, 1973]. Однако способность многих структурных типов к изоморфизму позволяет расширить круг синтетических аналогов минералов с нетипичными для природных фосфатов катионами переходных металлов, например Ni.

Далее рассмотрены кристаллохимические особенности минералоподобных фосфатов со структурами производными от элленбергерита, тридимита и поллукита, а также семейства с общей формулой $M_3(\text{PO}_4)_2$. Приведены данные о методах их получения и физических свойствах.

Элленбергеритоподобные соединения. Элленбергерит, $(\text{Mg}, \text{Ti}, \text{Zr}, \square)_2 \text{Mg}_6 (\text{Al}, \text{Mg})_6 (\text{Si}, \text{P})_2 \text{Si}_6 \text{O}_{28} (\text{OH})_{10}$, акцессорный минерал метаморфических пород, образующийся в условиях высоких давлений (25–30 кбар) при температурах 700–800°C (параметры элементарной ячейки $a = b = 12.255 \text{ \AA}$, $c = 4.932 \text{ \AA}$, пр. гр. $P6_3$) [Chopin et al., 1986]. Основой его кристаллической структуры является каркас из связанных вершинами сдвоенных цепочек октаэдров алюминия и магния, делящих общие ребра и грани [Chopin et al., 1986; Comodi and Zanazzi, 1993] (рисунки 1а, 1б). Каркас содержит каналы двух типов: узкие, ограниченные окнами треугольного сечения, и широкие, гексагонального типа. В узких каналах статистически располагаются тетраэдры PO_4 и SiO_4 . Тетраэдры SiO_4 находятся и в широких каналах. В центрах каналов гексагонального сечения вдоль оси c вытянуты цепочки из связанных гранями октаэдров, которые заселены атомами Mg, Ti и Zr и содержат 33% вакансий. В рамках данного структурного типа реализуются разновидности сложных составов: обогащенная фосфором фаза $(\text{Mg}_{0.61} \text{Ti}_{0.08} \square_{0.31})_2 (\text{Mg}_{0.52} \text{Al}_{0.43} \square_{0.05})_{12} [\text{SiO}_3 (\text{O}_{0.29} \text{OH}_{0.71})]_6 [(\text{P}_{0.71} \text{Si}_{0.20} \square_{0.09}) \text{O}_3 \text{OH}]_2 (\text{OH})_6$ [Зубкова и др., 2007] и фосфоэлленбергерит $(\text{Mg}, \text{Fe}, \square)_2 \text{Mg}_{12} (\text{PO}_4, \text{PO}_3 \text{OH}, \text{AsO}_4)_6 (\text{PO}_3 \text{OH}, \text{CO}_3) (\text{OH})_6$ [Raade et al., 1998]. Для них наблюдается гетеровалентный изоморфизм $\text{Si}^{4+} + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{P}^{5+} + \text{Mg}^{2+}$. Оба

минерала кристаллизуются в высокосимметричной пр. гр. $P6_3mc$, по сравнению с элленбергеритом, в структуре которого атомы алюминия и магния упорядочены в цепочках сдвоенных октаэдров. В структуре фосфоэлленбергерита тетраэдры $[HPO_4]$ на осях третьего порядка частично замещены треугольными группами $[CO_3]$; тетраэдрическая позиция внутри каналов шестиугольного сечения занята атомами фосфора и мышьяка в соотношении 1:1.

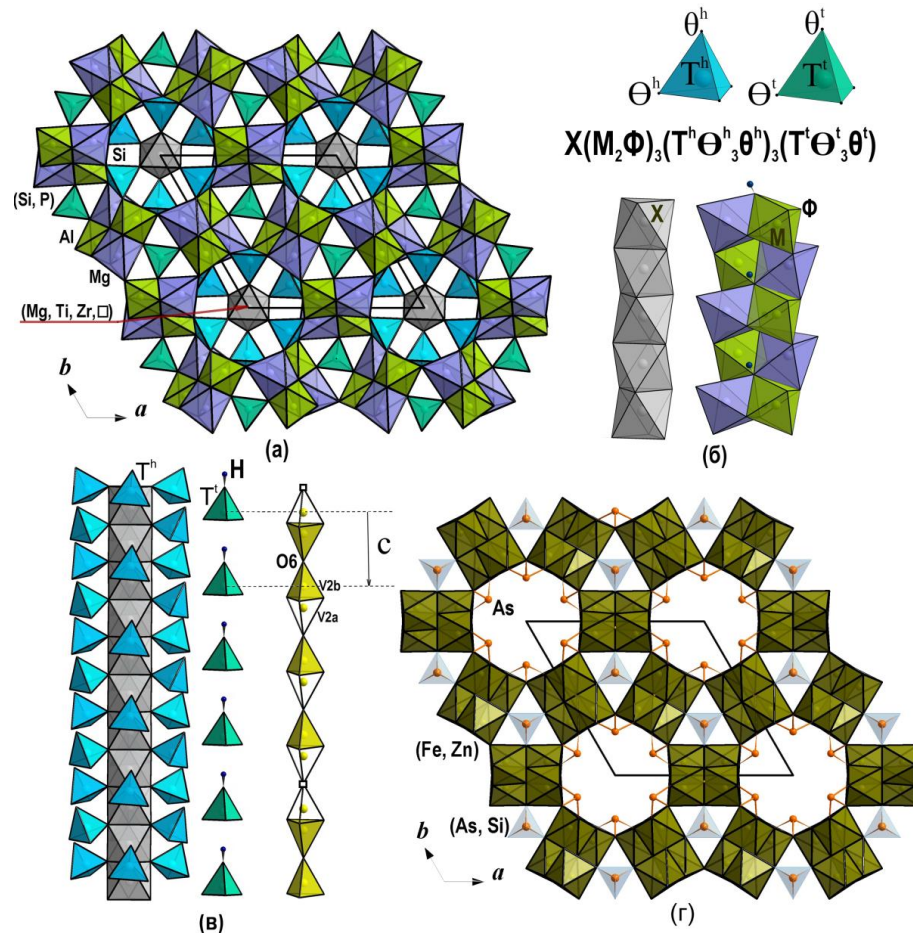


Рисунок 1. Кристаллические структуры: а – элленбергерита в проекции на плоскость ab ; б – основные структурные фрагменты и обобщенная формула элленбергерит-дюмортьеритоподобных соединений; в – ориентация тетраэдров гексагональных и тригональных каналов в структурах элленбергеритов (слева) и $Mn_{7-2/3z}(OH)_3(VO_4)_{4-2z}(V_2O_7)_z$ (справа), закрашенные тетраэдры соответствуют заселенным позициям, пустые – вакансии в позиции кислорода $O6$; г – экатита в проекции на плоскость ab .

К семейству элленбергерита относят также арсенат экатит, $(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn)_6(AsO_3)_3(AsO_3, SiO_3OH)(OH)_3$ [Keller, 2001], в структуре которого отсутствуют цепочки октаэдров в центре каналов шестиугольного сечения, а сдвоенные цепочки из полиэдров $(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn)O_4(OH)_2$ соединяются с зонтичными группировками AsO_3 . Такие арсенитные группы наряду с кремниевыми тетраэдрами располагаются и в узких каналах структуры (рисунок 1г). Было предложено называть минеральные и синтетические фазы групп

элленбергерита и дюмортьерита (ромбического боросиликата, $(Al, \square)Al_6BSi_3O_{16}(O, OH)_2$, пр. гр. *Pnma*) “дюмортьеритоподобными материалами” [Evans, Groat, 2012]. Однако различия между кристаллическими структурами минералов групп элленбергерита и дюмортьерита не позволяют объединить их в одну супергруппу [Keller, 2001; Ferraris et al., 1995; Pieczka et al., 2013]. Эти различия связаны не только с составом катионных позиций в кислородных октаэдрах, треугольниках и тетраэдрах. Отличаются также способы сочленения октаэдров в двойные цепочки, ориентация тетраэдров в широких каналах и ориентация сдвоенных цепочек, вытянутых вдоль [001]. Все перечисленное свидетельствует о малой вероятности перестройки ромбической структуры дюмортьерита в гексагональную структуру элленбергерита [Ferraris et al., 1995; Pieczka et al., 2013].

Наличие большого числа разновидностей внутри каждой минеральной группы (дюмортьерита и элленбергерита) означает высокую изоморфную емкость их каркасных структур, что определяет перспективность целенаправленного дизайна новых соединений на их основе. С точки зрения магнитных свойств, элленбергеритоподобная топология катионного каркаса представляет собой весьма интересный случай сочетания двух взаимопроникающих подструктур различной размерности, которые потенциально могут быть образованы атомами переходных металлов одного или нескольких сортов (рисунок 2).

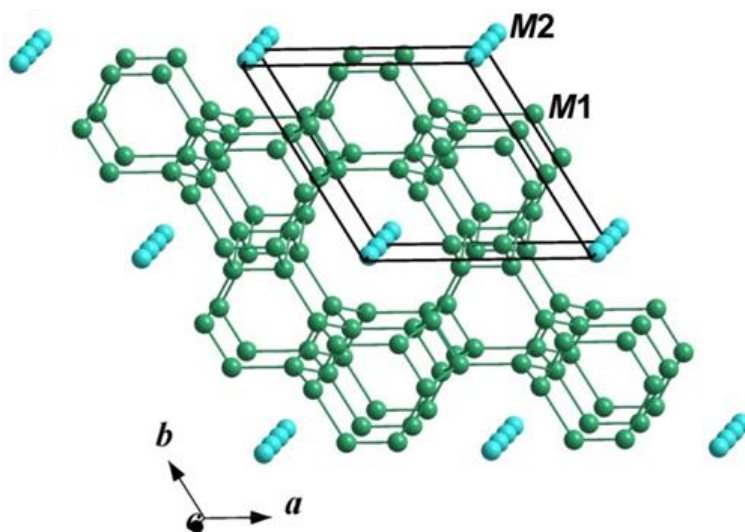


Рисунок 2. Система взаимопроникающих катионных подструктур в соединениях типа элленбергерита.

К настоящему моменту синтезированы аналоги обсуждаемых минералов из разных химических классов. Это арсенаты, фосфаты, фосфиты, ванадаты, сульфато-ванадаты и халькогениды, большинство из которых рассмотрено в обзоре [Evans, Groat, 2012]. Все соединения получены в гидротермальных условиях и кристаллизуются в пр. гр. *R63mc*. Их химические формулы различны, однако могут быть связаны обобщенной формулой [Hawthorne,

2011], которая релевантна для всех представителей семейств дюмортьерита и элленбергерита: $X(M_2\Phi)_3(T^h\Theta^h_3\theta^h)_3(T^t\Theta^t_3\theta^t)$ (катионы обозначены заглавными латинскими буквами, анионы – греческими) [Evans, Groat, 2012]. В этой формуле фактически фигурируют основные структурные элементы: $M_2\Phi$ – двойные цепочки октаэдров; $(T^h\Theta^h_3\theta^h)$ и $(T^t\Theta^t_3\theta^t)$ – тетраэдрические/пирамидальные/треугольные группировки в каналах гексагонального (h) и треугольного (t) сечения, X – катионы в широких каналах (рисунок 1б). Поскольку элленбергеритоподобные соединения различаются химическим составом и стехиометрией, изменение состава катионных позиций закономерно коррелирует с вариациями состава анионной части структуры. Это отсутствие или наличие апикальных атомов кислорода θ^h , θ^t и степень протонирования кислородных позиций. Полярный характер пр. гр. $R_3\theta c$ предполагает сонаправленную либо противоположно направленную ориентацию апикальных вершин групп $(T^t\Theta^t_3\theta^t)$ и $(T^h\Theta^h_3\theta^h)$. Первый случай реализуется в кристаллической структуре собственно элленбергерита [Comodi & Zanazzi, 1993] (рисунок 1а, 1в).

В таблице 1 представлены элленбергеритоподобные соединения на основе фосфора, ванадия и мышьяка с магнитоактивными катионами переходных металлов, особенности кристаллохимии и физических свойств которых рассмотрены ниже. Первые элленбергеритоподобные фосфаты были получены [Pizarro et al., 1993] при исследовании возможности синтеза Ni- и Co-аналогов вторичных минералов гомологической серии вивианита, $Fe_3(H_2O)_n(PO_4)_2$, формирующихся в низкотемпературных условиях зоны окисления месторождений металлов, в гранитных пегматитах, в глинах и глауконитах, а также в молодых аллювиальных отложениях, замещающих органический материал. В кристаллической структуре вивианита изолированные октаэдры и димеры из октаэдров железа связаны тетраэдрами фосфора и образуют слои, объединенные в трехмерную постройку водородными связями. Закономерно, что повышение температуры и давления в условиях эксперимента привело к образованию конденсированных фаз с трехмерным катионным каркасом, состоящим из связанных вершинами, ребрами и гранями октаэдров Co^{2+} или Ni^{2+} . Позднее были получены арсенаты этих металлов и фосфатные фазы, содержащие Mg (таблица 1).

Кристаллические структуры фосфатов и арсенатов различаются характером заполнения каналов с шестиугольными окнами, т.е. фактически особенностью заселения катионами позиции X в обобщенной формуле. Степень заселенности этой позиции имеет принципиальное значение, поскольку ее величина характеризует размерность катионной начинки каналов. Так, при факторе занятости (**ф.з.**) меньше 0.5 в широких каналах структуры, “центрированных” осью b_3 , располагаются изолированные октаэдры металла. В случае $\text{ф.з.} = 1$ формируются колонки октаэдров, делящих общие грани (рисунок 1б, слева) и, наконец, при $0.5 < \text{ф.з.} < 1$ каналы могут быть заполнены как изолированными октаэдрами, так и их димерами,

Таблица 1. Кристаллографические характеристики и физические свойства P-, V-, As-эллиенбергеритоподобных фаз с атомами переходных металлов

*Формула	Параметры эл. ячейки, Å $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			Физические свойства	Заселенность X	Лит.
	$a = b$	c	$V, \text{Å}^3$			
Фосфаты и арсенаты						
**($X_{y\Box_{1-y}}$)($M_2\text{OH}$) $_3$ [(TO_4) $_{1+vy}$ (TO_3OH) $_{2-vy}$](TO_3OH), y – заселенность, v – степень окисления M ; $X = \text{Na/Co/Ni/Mg}$, $M = \text{Co/Ni/(Mg, Ni)}$, $T = \text{As/P}$						
$\text{Na}_{2-x}\text{Co}_x(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$, $x = 1.1$	12.630(3)	5.0170(10)	693.1	$T_N = 44 \text{ K}$	0.9	Yakubovich et al., 2015
$\text{Co}_{12+x}\text{H}_{4-2x}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_6$, $x = 1.22$	12.580(2)	5.0305(5)	689.4	$T_N = 15 \text{ K}$, аномалии ~15, 50 K	0.61	Pizarro et al., 1993; Marcos et al., 1993a
$\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{4-2x}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_6$, $x = 0.78$	–	–	–	не наблюдалось упорядочения до 2 K	0.39	Pizarro et al., 1993
$\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$, $x = 0.76$	12.4697(3)	4.9531(1)	666.9	нет данных	0.38	Marcos et al., 1993a
$\text{Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$	12.450(3)	4.7491(4)	637.5	не наблюдалось упорядочения до 4.2 K	0	Rojo et al., 2002
$\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$, $x = 0.78$	12.678(4)	5.0259(4)	699.6	нет данных	0.39	Marcos et al., 1993a
$\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$, $x = 1.16$	12.7018(2)	5.03223(9)	703.11	нет данных	0.58	Marcos et al., 1995
$\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$, $x = 1.33$	12.6953(2)	5.0311(1)	702.23	нет данных	0.66	Marcos et al., 1995
$\text{Co}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_3(\text{AsO}_4)_{2x/3}(\text{HASO}_4)_3$, $x = 1/3$	12.8279(6)	5.0919(2)	725.64	$T_N = 51 \text{ K}$	0.66	Hughes et al., 2003
$\text{Ni}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_3(\text{AsO}_4)_{2x/3}(\text{HASO}_4)_3$, $x = 2/3$	12.7021(2)	4.9966(10)	698.2	$T_N = 42 \text{ K}$	0.33	Hughes et al., 2003
$\text{Mg}_{7.5}\text{Ni}_{0.5}\text{H}_3(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$	12.419(4)	4.974(2)	664.3	не наблюдалось упорядочения до 4.2 K	0.75	Rojo et al., 2002
Ванадаты						
$X^{3+}_{1-2/3z} \Box_{2/3z} (M_2\text{OH})_3(\text{VO}_4)_3[(\text{VO}_4)_{1-2z}(\text{V}_2\text{O}_7)_z]$, z – степень полимеризации, $X = \text{Mn}^{3+}$, $M = \text{Mn}^{2+}$ или $X^{2+}(M_2(\text{OH})_{3/2}(\text{H}_2\text{O})_{1/2})_3(\text{VO}_4)_3(\text{VO}_4)$, где $X = M = \text{Co, Mg}$						
$\text{Mn}_{7-2/3z}(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_{4-2z}(\text{V}_2\text{O}_7)_z$, $z = 0.2$	13.229(1)	5.255(1)		нет данных	0.8	Zhang et al., 1999; Pecharsky, Zavalij, 2009
$\text{Co}_7\text{V}_4\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$	12.917(2)	5.0944	736.12	$T_N = 71 \text{ K}$; метамагнитный переход	не уточнялас ь	Hu et al., 2008
Фосфиты						
$\Box[(M_{1-x}\Box_x)_2\text{OH}]_3(\text{HPO}_3)_3(\text{HPO}_3)$, $x = 1/12$, $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$						
$\text{Mn}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$	13.1957(6)	5.1770(3)	780.68		вакантна	Aitfield et al., 1994
$\text{Fe}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$	12.9994(8)	5.0932(3)	745.36		вакантна	[Marcos et al., 1993b]
$\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$	12.8244(4)	4.9734(2)	708.37	нет данных	вакантна	[Marcos et al., 1993b]
$\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$	12.6329(4)	4.9040(2)	677.77		вакантна	[Marcos et al., 1993b]
$\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$	12.4589(1)	4.9543(1)	665.77	$T_N = 67 \text{ K}$	вакантна	[Poienar et al., 2015]

По монокристалльным данным. *Формулы, приведенные в статьях.

**Общая формула согласно [Evans & Groat, 2012]

тримерами и другими группировками кластерного типа. Вследствие сочленения октаэдров по граням, расстояния между катионами в таких кластерах или колонках довольно короткие: Co–Co ~ 2.55 Å [Hughes et al., 2003], Ni–Ni ~ 2.51 Å [Marcos et al., 1995]. Как видно из таблицы 1, заселенность X для кобальтовых аналогов изменяется от 0.61 до 0.66. Для никель-содержащих аналогов наблюдаются два интервала: 0.33–0.39 и 0.58–0.66. Последние значения были реализованы только в структурах арсенатов. По данным, уточненным методом Ритвельда, в кристаллической структуре $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$ с максимальной концентрацией катионов Ni ($x = 0.66$) позиции всех тяжелых атомов расщеплены, и такое разупорядочение приводит к увеличению расстояний между катионами Ni–Ni до 3.14 Å [Marcos et al., 1995]. Попытки варьирования отношения Ni:(As/P) в исходных растворах с целью получения фосфатов и арсенатов с разным количеством катионов никеля в позиции X , в том числе и гипотетического состава с вакантной позицией X , не дали результатов [Marcos et al., 1993a и 1995].

Арсенаты $M_{1-x}M'_x(\text{OH})_3(\text{AsO}_4)_{2x/3}(\text{HAsO}_4)$, где $M = M' = \text{Co}, \text{Ni}$ [Hughes et al., 2003], с катионами переходных металлов в широких каналах демонстрировали парамагнитное поведение в области высоких температур; при $T_N = 51$ и 4 К, соответственно, Co- и Ni-арсенаты испытывают переход в антиферромагнитную фазу с небольшим ферромагнитным вкладом [Hughes et al., 2003]. Поведение фосфатных аналогов вышеуказанных арсенатов, $\text{Co}_{12+x}\text{H}_{4-2x}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 1.22$) и $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{4-2x}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)_2(\text{OH})_6$ ($x = 0.78$), с близким содержанием переходных металлов в тех же каналах (таблица 1) несколько отличалось. Кобальтовый фосфат демонстрировал антиферромагнитное упорядочение при 15 К, которому предшествовали две ферромагнитные аномалии при 50 К и в районе температуры упорядочения, видимые на кривой температурной зависимости $\chi(T)$. В случае фосфата Ni дальнейшее магнитное упорядочение вплоть до 2 К не было обнаружено [Pizarro et al., 1993].

Фосфат и арсенат смешанных составов, $\text{Mg}_{7.5}\text{Ni}_6\text{H}_3(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$ и $\text{Mg}_8\text{Ni}_4\text{H}_6(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$, были синтезированы в интервале температур 200–600°C при давлении 600 атм. [Rojo et al., 2002]. Наличие примесей не позволило провести уточнение структуры фосфатной фазы. В кристаллической структуре арсената был установлен статистический характер заселения октаэдров двойных цепочек катионами Mg^{2+} и Ni^{2+} в отношении 0.49:0.51, а широких каналов – катионами Mg^{2+} на 76%. При измерении магнитной восприимчивости обоих соединений не наблюдалось дальнего магнитного порядка в интервале 4.2–300 К. Отрицательная температура Кюри–Вейса, полученная в результате обработки температурной зависимости магнитной восприимчивости выше 80 К, свидетельствовала о наличии антиферромагнитных взаимодействий [Rojo et al., 2002].

С учетом того, что атомы металлов в октаэдрическом окружении, формирующие двойные цепочки и заселяющие широкие каналы структуры, могут быть разного сорта, общая

формула из [Evans & Groat, 2012] для всех фосфатов и арсенатов может быть модифицирована следующим образом:

$(X_y \square_{1-y})(M_2OH)_3[(TO_4)_{1+y}(TO_3OH)_{2-y}](TO_3OH)$, где y – заселенность позиции X и v – степень окисления атома в этой позиции, *т.е.* X . Кристаллические структуры ванадатов с элленбергеритоподобными каркасами не могут быть описаны вышеуказанной формулой, поскольку для них характерны полимеризованные конструкции из тетраэдров VO_4 .

Среди четырех структурно изученных на сегодняшний день элленбергеритоподобных ванадатов два являются Mg-содержащими ($Mg_7V_4O_{16}(OH)_2(H_2O)$ [Zhang et al., 2015], $Mg_{13.4}(OH)_6(HVO_4)_2(H_{0.2}VO_4)_6$ [Đorđević et al., 2008]) и два содержат магнитоактивные катионы: $Mn_{1-2/3z}Mn_6(OH)_3(VO_4)_{4-2z}(V_2O_7)_z$ ($z = 0.20$) [Zhang et al., 1999; Pecharsky & Zavalij, 2009] и $Co_7V_4O_{16}(OH)_2(H_2O)$ [Hu et al., 2008]. Ванадат диванадат марганца в состоянии с двумя степенями окисления, $Mn_{7-2/3z}(OH)_3(VO_4)_{4-2z}(V_2O_7)_z$ ($z = 0.20$), был получен в гидротермальных условиях при $165^\circ C$ в присутствии органического компонента – гидроксида тетраэтиламмония [Zhang et al., 1999; Pecharsky & Zavalij, 2009]. Элленбергеритоподобный каркас его кристаллической структуры образован Mn^{2+} -центрированными октаэдрами. На стенках широких каналов находятся VO_4 -тетраэдры, а в центрах каналов располагаются дефектные цепочки октаэдров $Mn^{3+}O_6$ (заселенность позиции 80%), связанных вершинами. Характер заполнения узких каналов уникален по сравнению с описанными выше фазами. Тетраэдрическая позиция катиона в этих каналах расщеплена на две подпозиции ($V2a$, $V2b$). Фактически реализуется статистическое распределение тетраэдров VO_4 (80%) и пированадатных групп V_2O_7 (20%), количество которых коррелирует с количеством кислородных вакансий в позиции Об (рисунок 1в, справа). Благодаря такому распределению в узких каналах присутствуют ванадиевые тетраэдры двух ориентаций: апикальные вершины изолированных тетраэдров сонаправлены с вершинами тетраэдров широких каналов, вершины тетраэдров пированадатных групп противоположны им (рисунок 1в, слева). Коэффициент z в химической формуле этого соединения характеризует степень полимеризации ванадиевых тетраэдров [Evans & Groat, 2012]. Как отмечено в [Zhang et al., 1999; Pecharsky & Zavalij, 2009], величина z может зависеть от условий синтеза: крайние значения 0 и $1/2$ могут быть реализованы в соединениях с изолированными тетраэдрами в узких каналах $Mn_7(OH)_3(VO_4)_4$ и с пированадатными группами $Mn_{7-1/3}(OH)_3(VO_4)_3(V_2O_7)_{1/2}$ соответственно.

При температуре $200^\circ C$ в гидротермальных условиях было синтезировано соединение $Co_7V_4O_{16}(OH)_2(H_2O)$ [Hu et al., 2008], изоструктурное $Mg_7V_4O_{16}(OH)_2(H_2O)$ [Zhang et al., 2015]. В обеих кристаллических постройках октаэдры в широких каналах не содержат вакансий, в отличие от структуры $Mn_{7-1/3}(OH)_3(VO_4)_3(V_2O_7)_{1/2}$. Тетраэдры в узких каналах имеют различную ориентацию

относительно оси c и не связаны между собой. Поскольку атомы водорода не были локализованы при расшифровке структуры, OH/H₂O-группы были “приписаны” атому кислорода, на котором сходятся четыре атома Co/Mg в двойных цепочках, в соответствии с данными расчета баланса валентных усилий и электронейтральности формулы. Нельзя исключить, что в структурах этих ванадатов возможно протонирование тетраэдров VO₄, как в структурах элленбергеритоподобных фосфатов, арсенатов [Evans & Groat, 2012] и ванадата Mg_{13.4}(OH)₆(HVO₄)₂(H_{0.2}VO₄)₆ [Đorđević et al., 2008].

Измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости Co₇V₄O₁₆(OH)₂(H₂O) [Hu et al., 2008] указывали на установление антиферромагнитного порядка со скошенными спинами при температуре $T_N \sim 71$ К, наибольшей по сравнению с температурами фазовых переходов в структурно близких фосфате и арсенате. Изотерма намагниченности при 2 К демонстрировала линейный рост до 1 Тл, затем намагниченность медленно увеличивалась и после 5 Тл становилась более полой, достигая 0.41 μ_B в поле с индукцией 8 Тл, что было далеко до значения намагниченности насыщения.

Еще одна группа синтетических соединений с элленбергеритоподобными каркасами и общей формулой $M_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$, $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ [Aitfield et al., 1994; Marcos et al., 1993b; Roienar et al., 2015], относится к химическому классу фосфитов – солей фосфористой кислоты. Анионная группа $[\text{HPO}_3]^{2-}$ представляет собой псевдотетраэдр, центрированный катионом P^{3+} , с тремя атомами O и атомом H в вершинах. В структурах фосфитов тетраэдрические группы широких и узких каналов являются фосфит-ионами, т.е. Θ^h ($\Theta^t = \text{O}^{2-}$) и θ^h ($\theta^t = \text{H}$). Фосфиты получены преимущественно из растворов фосфористой кислоты или гипофосфитов щелочных металлов при температурах от 170 до 212°C. В отличие от элленбергеритоподобных синтетических фосфатов, арсенатов и ванадатов, в кристаллических структурах фосфитов позиция в центре каналов шестиугольного сечения вакантна, как в структуре экатита. Кроме того, дефектной является позиция переходного металла, причем количество вакансий в этой позиции $\sim 1/12$. В зависимости от сорта двухвалентного металла фосфитные псевдотетраэдрические группы в узких каналах по-разному ориентированы относительно HPO₃-групп широких каналов. Так, в структурах Fe²⁺-, и Mn²⁺-содержащих аналогов [Aitfield et al., 1994] все фосфитные группы имеют одинаковую ориентацию, в случае Ni²⁺-фазы [Marcos et al., 1993b] HPO₃-группировки больших и малых каналов направлены в противоположные стороны. В Co-аналоге фосфитные группы в тригональных каналах присутствуют в обеих ориентациях ввиду разупорядочения позиций T^t и θ^t [Marcos et al., 1993b; Evans & Groat, 2012]. Хотя целенаправленному синтезу этих соединений посвящено много работ, ориентированных на получение наноматериалов различной морфологии (стержни, гантели, сферы, крестообразные звезды и другие) [Gu et al., 2007; Jin et al., 2010; Ni et al., 2009],

практически отсутствует информация об их термодинамические свойствах, таких как магнитная восприимчивость и теплоемкость. В [Poienar et al., 2015] сообщалось о сложном магнитном поведении $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$, отличном от поведения обычного трехмерного антиферромагнетика. Соединение демонстрировало переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние при 67 К с дополнительным ферромагнитным вкладом. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 5 К, имели S-образную форму, что подтверждало наличие ферромагнитных взаимодействий. В поле с индукцией 5 Тл намагниченность приближалась к $2.5\mu\text{B}$, что значительно ниже ожидаемого значения намагниченности насыщения для 11 ионов Ni^{2+} на формулу $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$. Следует заметить, что параметр гексагональной элементарной ячейки $a = 12.4589 \text{ \AA}$ этой фазы, синтезированной в виде порошка в присутствии фосфорной кислоты, меньше соответствующих значений для ранее полученных фосфитов Ni ($a \sim 12.63 \text{ \AA}$) [Marcos et al., 1993b] и близок к параметру ячейки фосфата никеля, $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-2x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$, $x = 0.76$ ($a = 12.4697(3) \text{ \AA}$) [Marcos et al., 1993]. В [Gu et al., 2007] измерения магнитной восприимчивости порошкового образца $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ($a = 12.70$, $b = 4.94 \text{ \AA}$) в температурном интервале от 5 до 300 К указывали на парамагнитное поведение материала.

Двойные цепочки связанных ребрами и гранями октаэдров переходного металла, являющиеся основными структурными фрагментами элленбергеритоподобного каркаса, характеризуют кристаллическую структуру полиморфной разновидности фосфата кобальта $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ [Cui et al., 2019]. Это соединение кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P31m$). Параметры его элементарной ячейки $a = 11.2514(4)$, $b = 4.9967(4)$, $c = 547.81(5) \text{ \AA}$, $V = 547.81(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, близки к параметрам структур элленбергеритового типа. Сравнение кристаллических построек $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ и $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ показывает, что в обоих структурных типах атомы фосфора образуют гексагональную сетку (рисунок 3). Топологически идентичные ленточные фрагменты, состоящие из октаэдров кобальта, располагаются в центре “фосфорных” гексагональных колец. В структуре элленбергеритоподобного фосфата двойные цепочки кобальта чередуются с дефектными цепочками натриевых полиэдров в соотношении 3:1 (рисунок 3а), в то время как в структуре $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ каждое гексагональное кольцо содержит двойные цепочки CoO_6 -октаэдров (рисунок 3б). Связанные вершинами двойные кобальтовые цепочки образуют в структуре элленбергерита в проекции на ось c одну из 11 архимедовых мозаик, описываемую символикой (4, 6, 12) согласно [Grünbaum & Shephard, 1987]. Цифры в скобках отражают типы многоугольников, встречающихся в одной вершине. Интересно, что топология сетки из атомов Co фазы $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ уникальна (рисунок 3). Она имеет вершины двух видов: в одной сходятся трех-, шести-, четырех- и шестиугольники; в другой – четырехугольник и два

шестиугольника, так что символ может быть записан как $(3, 6, 4, 6)$ $(4, 6^2)$ [Cui et al., 2019]. Такой мотив расположения магнитоактивных катионов, как показали исследования физических свойств $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, не приводит к установлению дальнего магнитного порядка. Было показано, что на кривых температурных зависимостей теплоемкости, измеренных в нулевом поле и поле с индукцией 5 Тл, отсутствуют пики λ -типа вплоть до 2 К, а совпадение кривых свидетельствует об отсутствии каких-либо индуцированных полем магнитных переходов. Измерения магнитной восприимчивости при переменном и постоянном токе указывали на поведение спинового стекла при температурах ниже 10 К [Cui et al., 2019].

Оценивая современное состояние исследований кристаллохимических особенностей и свойств элленбергеритоподобных соединений, можно сказать, что в этих областях еще достаточно пробелов. В частности, остается открытым вопрос о магнитном поведении никель-содержащих фосфатов. Практически отсутствует структурная информация о характере водородных связей, о причинах различной ориентации

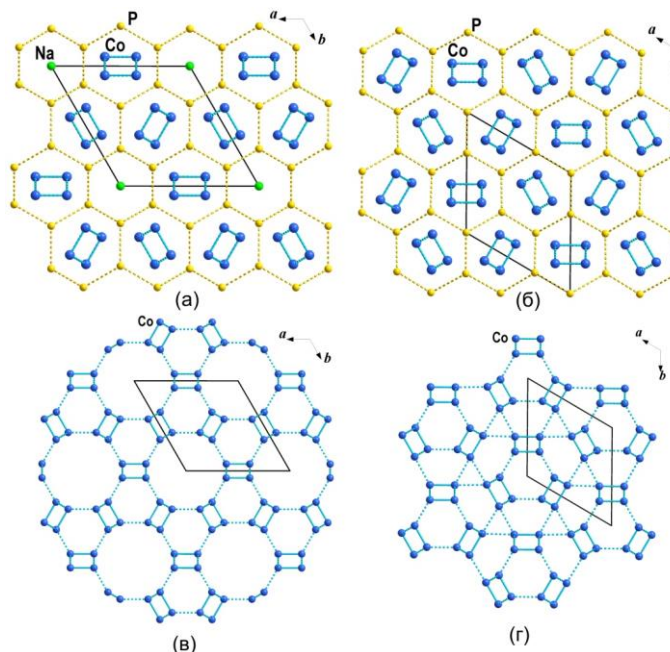


Рисунок 3. Топология решеток на основе расположения атомов P и Co в структурах элленбергеритоподобного фосфата кобальта $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{x/3}\text{PO}_4]_3$ (а, в) и $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (б, г).

тетраэдрических/пирамидальных групп в узких каналах, о способах контроля степени заполнения широких каналов структуры катионами переходных и/или щелочных металлов, о возможности их упорядочения. Как отмечено в [Poienar et al., 2015; Poupon et al., 2019], отличная от “классических” антиферромагнетиков картина магнитного поведения и полярный характер структуры элленбергеритоподобных соединений требуют изучения их диэлектрических характеристик с целью установления возможных взаимосвязей между магнитной и электрической подсистемами.

Производные от β -тридимита. На примере анализа силикатов было установлено, что замещение атомов кремния в тетраэдрах на атомы меньшей валентности в структурах, производных от кварца, тридимита или кристобалита, необходимо компенсировать вхождением дополнительных атомов, радиус которых должен соответствовать размеру пустот конкретной кристаллической постройки. Такие модифицированные структуры (например, минералов кальсилита $KAlSiO_4$ и нефелина $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$) были названы “производными внедрения”, а дополнительные атомы в пустотах и полостях тетраэдрических каркасов – “внедренными атомами” [Buerger, 1947]. В кристаллической структуре β -тридимита и его силикатах, “производных внедрения”, тетраэдры в шестичленных кольцах развернуты (относительно плоскости колец) через один вершинами вверх (up – *U*) и вниз (down – *D*) по схеме *UDUDUD* (рисунок 4а).

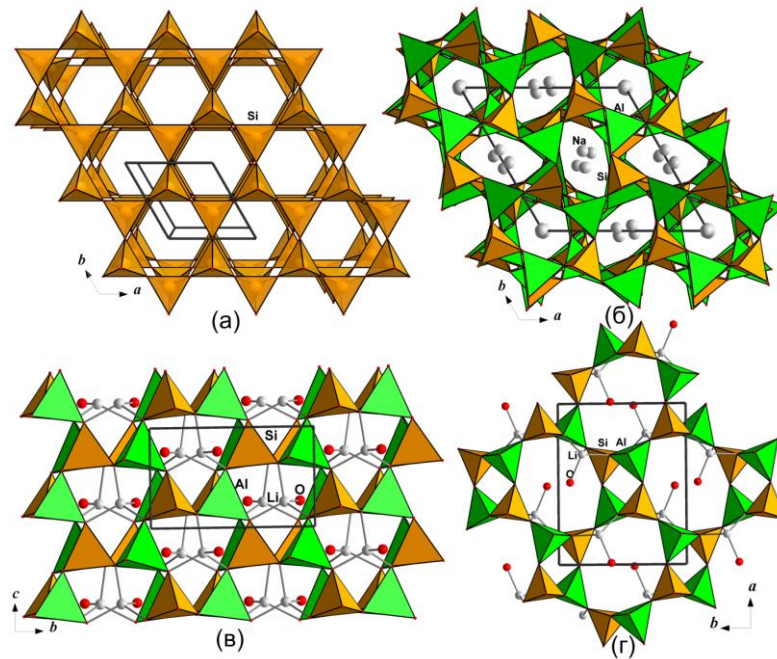


Рисунок 4. Шестичленные кольца в кристаллической структуре, конформация: *UDUDUDU*, β -тридимит SiO_2 (а); тринефелин $NaAlSiO_4$ (б); *UUUDDD*, цеолит $Li-A(BW)$ $LiAlSiO_4 \cdot 2H_2O$ (в); восьми- и четырехчленные кольца, образованные тетраэдрами (наряду с шестичленными), – отличительная особенность *ABW*-структур (г).

Альтернативная конформация шестичленных колец из тетраэдров была обнаружена в цеолитоподобных анионных 3D постройках смешанного типа *ABW* [Kerr, 1974; Anderson & Ploug-Sorensen, 1986; Vaerlocker et al., 2007]. В таких структурах разворот тетраэдров в шестичленных кольцах в слое описывается последовательностью *UUUDDD* (рисунок 4б). Изменение расположения апикальных вершин тетраэдров относительно плоскости сеток из шестичленных колец по сравнению с вершинами в структурах производных внедрения на основе β -тридимита приводит к формированию каркаса с каналами, ограниченными четырех-

шести- и восьмичленными окнами, в которых размещаются ионы A^+ (рисунок 4в). Любопытно, что ABW -структуры могут различаться химическим составом позиций (сортом атомов) в тетраэдрической координации и внекаркасных, а также симметрией. Взаимоотношения восьми пространственных групп, характерных для структур этого семейства, в аспекте группа–подгруппа при понижении от максимально возможной топологической симметрии $Imam$ были проанализированы в [Kahlenberg et al., 2001].

Кристаллические структуры семейства фосфатов с общей формулой $A[MPO_4]$, где $M = Be, Zn, Co, Mn, Cu, Mg$ и $A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, NH_4^+$, также основаны на трехмерных постройках P - и M -центрированных тетраэдров, в которых выделяются слои шестичленных колец. Тетраэдры MO_4 и PO_4 чередуются в шестичленных кольцах, составляющих основу анионного тетраэдрического каркаса смешанного типа. Было показано [Сандомирский & Белов, 1984; Feng et al., 1997b], что в рамках этого семейства реализуются структурные типы, различающиеся ориентацией тетраэдров в шестичленных кольцах относительно плоских сеток из этих колец. В качестве примеров соединений с анионными каркасами смешанного типа, образованными шестичленными кольцами тетраэдров, рассмотрим фосфаты с магнитоактивными ионами Co^{2+} и Mn^{2+} (таблица 2).

Наибольшее разнообразие структурных типов в этом ряду описано для фосфата Cs и Co , характеризующегося четырьмя модификациями. Полиморфные превращения соединения $CsCoPO_4$ были зафиксированы при изменении температуры: трем эндотермическим пикам на кривой нагревания отвечали три экзотермических максимума при охлаждении при $T = 311, 481$ и 512 К, свидетельствующие о необратимых фазовых переходах [Blum et al., 1984; Kawaji et al., 2008]. Синхротронный экспериментальный материал, полученный на порошке при четырех температурах (530, 495, 350 и 250 К), позволил уточнить кристаллические структуры модификаций $CsCoPO_4$ методом Ритвельда, используя в качестве стартовых координаты базисных атомов изотипных Cs, Zn -фосфатов. Как отмечено выше, основа кристаллических структур всех четырех модификаций $CsCoPO_4$ – 3D постройка из делящих кислородные вершины чередующихся тетраэдров CoO_4 и PO_4 . В структурах выделяются сетки-слои, образованные шестичленными кольцами тетраэдров, в которых разворот апикальных вершин относительно плоскости слоев подчиняется закону $UUUDDD$. Объединение таких слоев вдоль третьей кристаллографической оси приводит к образованию широких каналов с окнами, образованными восьмичленными кольцами, в которых размещаются атомы Cs .

Однако при сохранении одной и той же конформации тетраэдров в шестичленных кольцах кристаллические структуры различаются симметрией: они реализуются в рамках ромбических (структурный тип $RbAlSiO_4$), (рисунок 5) и моноклинных (структурный тип $RbZnPO_4$) модификаций. Согласно [Henry et al., 2000], крупные катионы Cs^+ выполняют

Таблица 2. Состав, кристаллографические характеристики, структурный тип и физические свойства силикатов и производных фосфатов морфотропной серии $A[MPO_4]$ ($A^+ = Cs, Rb, K, (NH_4), Na$ в каналах тетраэдрического каркаса; $M^{2+} = Co$ или Mn в кислородных тетраэдрах)

Формула/ минерал	$a, b, c, \text{Å}$ $\beta(\gamma)$, град	Пр. гр. $V, \text{Å}^3, Z$	Конформация тетраэдров в шестиленных кольцах	Генезис/физические свойства/ структурные особенности	Литература
Примеры производных внедрения на основе высокотемпературной гексагональной модификации SiO_2 – β -тридимита (пр. гр. $P6_3/mmc$) и конформация тетраэдров в шестиленных кольцах $UDUDUD$					
$KAlSiO_4$ / кальсилит	5.157(1), 8.706(3)	$P31c$ 200.52 2	$UDUDUD$	Метасоматический минерал из гнейсов гранулитовой фации	[Cellai et al., 1997]
$NaAlSiO_4$ / тринефелин	9.995(2), 24.797(4)	$P6_1 (P6_5)$ 2145.3, 24	$UDUDUD$	Метаморфический минерал на основе жадеита; по мере прохождения реакции заменяет нефелин	[Ferraris et al., 2014; Kahlenberg V., Böhm, 1998]
Архетип – цеолит $Li-A(BW)$, $(Li \cdot 2H_2O)AlSiO_4$ и конформация тетраэдров в шестиленных кольцах $UUUDDD$					
Ромбические фосфаты кобальта со структурным типом $RbAlSiO_4 (ABW)$					
$CsCoPO_4$ 530 К	9.1572(2), 5.4973(1), 9.4360(2)	$Pnma$ 475.01 2	$UUUDDD$	Фазовый переход в ацентричную ромбическую модификацию при $T = 512$ К	[Kawaji et al., 2008]
$CsCoPO_4$ 495 К	9.2027(2), 5.4763(1), 9.4007(2)	$Pn2_1a$ 473.76 4	$UUUDDD$	Фазовый переход в моноклинную модификацию при $T = 481$ К	[Kawaji et al., 2008]
Моноклинные фосфаты Co структурного типа $RbZnPO_4 (ABW)$					
$CsCoPO_4$	18.4281(2), 5.47254(5), 9.2897(2) 90.365(1)	$P12_1/a1$ 936.83 8	$UUUDDD$	Существует в температурном интервале 481–311 К, фазовый переход первого рода при $T = 311$ К в стабильную ацентричную модификацию	[Henry et al., 2000]
$CsCoPO_4$ 250 К	9.2063(2), 5.4734(1), 9.2738(2) 90.394(1)	$P12_1$ 467.30 4	$UUUDDD$	Диэлектрическая аномалия около $T = 245^\circ C$, сегнетоэлектрик (спонтанная поляризация)	[Kawaji et al., 2008; Blum et al., 1984]

Таблица 2 (продолжение)

RbCoPO ₄	8.8377(8), 5.4150(5), 8.9723(8), 90.212(2)	<i>P</i> 12 ₁ 429.38 4	<i>UUUDDD</i>	Синтез из водного раствора (при изменении pH в интервале 5.7–8.9 и при <i>T</i> = 150 и 180°C)	[Feng et al., 1997b]
NH ₄ CoPO ₄	8.7968(7), 5.4621(4), 9.0105(7) 89.983(2)	<i>P</i> 12 ₁ 432.95 4	<i>UUUDDD</i>	Парамагнитное поведение в интервале температур 12–300 К, θ отрицательная, $s = 3/2$, ферромагнитное упорядочение при $T_C = 3$ К, $g = 2.43$	[Feng et al., 1997b]
Гексагональные фосфаты Со и конформация тетраэдров в шестичленных кольцах <i>UDUDUD</i> и <i>UUUDDD</i>					
Структурный тип NH ₄ ZnPO ₄					
NH ₄ CoPO ₄	10.7189(6), 8.7096(6)	<i>P</i> 6 ₃ 866.62 8	<i>UDUDUD</i> и <i>UUUDDD</i> в соотношении 1:3	Парамагнитное поведение в интервале температур 12–300 К, θ отрицательная, $s = 3/2$, ферромагнитное упорядочение при $T_C = 3$ К, $g = 2.32$	[Feng et al., 1997b]
Структурный аналог минерала мегакальсилита KAlSiO ₄					
KCoPO ₄	18.230(1), 8.5208(7)	<i>P</i> 6 ₃ 2452.4 24	<i>UDUDUD</i> и <i>UUUDDD</i> в соотношении 1:3	Парамагнитное поведение в интервале температур 12–300 К, θ отрицательная, $s = 3/2$, ферромагнитное упорядочение при $T_C = 3$ К, $g = 2.44$	[Feng et al., 1997b]
Структурный тип NaCoPO ₄					
NaCoPO ₄	10.166(1), 23.881(5)	<i>P</i> 6 ₅ 2137.4 24	<i>UDUDUD</i> и <i>UUUDDD</i> в соотношении 1:3	Парамагнитное поведение в интервале температур 12–300 К, θ – отрицательная, $s = 3/2$, антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 3$ К, $g = 2.17$, фрустрированный и антиферромагнетик	[Hammond & Barbier, 1996; Feng et al., 1997b; Raju & Greedan, 1995; Kimura, 2015]
Структурный тип NaZnPO ₄ и конформация тетраэдров в шестичленных кольцах <i>UDUDDD</i> и <i>UDDDDD</i>					
NaCoPO ₄	5.221(1), 9.983(1), 7.388(1), 90.210(4)	<i>P</i> 12 ₁ / <i>n</i> 1 385.07 4	<i>UDUDDD</i> и <i>UDDDDD</i> в соотношении 1:1; NaZnPO ₄	Получен сольвоотермальным методом при $T = 413$ – 433 К	[Chippindale et al., 1999, Feng et al., 1997b]
Высокотемпературная модификация CsMnPO ₄ (<i>ABW</i>)					
CsMnPO ₄	9.128(3), 9.575(2), 5.595(1)	<i>Pna</i> 2 ₁ 489.01 4	<i>UUUDDD</i>	Высокотемпературная модификация, три из четырех симметрично независимых атома О расщеплены	[Якубович и др., 1990]

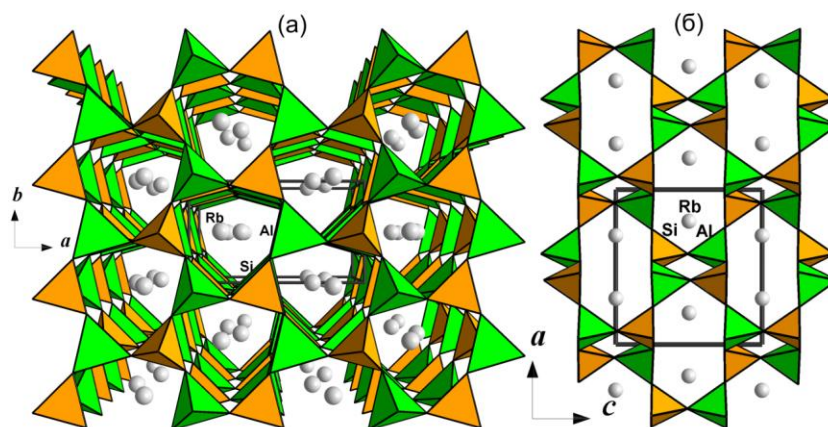


Рисунок 5. Кристаллическая структура RbAlSiO_4 в проекции на плоскости ab (а) и ac (б).

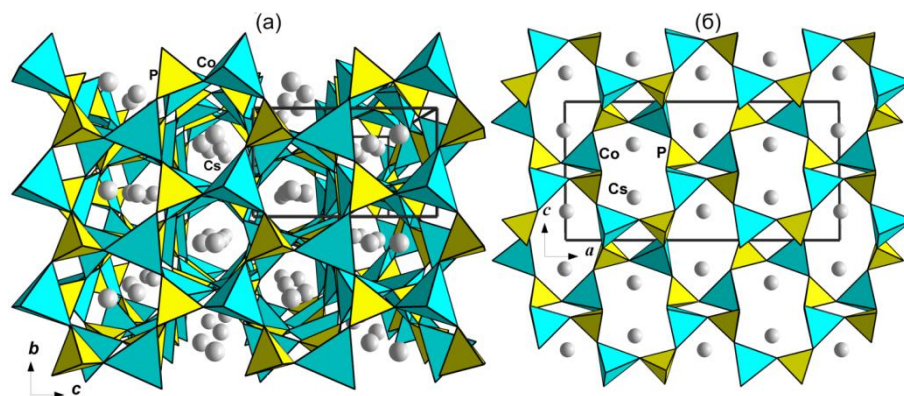


Рисунок 6. Кристаллическая структура моноклинной центросимметричной (пр. гр. $P2_1/a$) модификации CsCoPO_4 в аксонометрии вдоль оси a (а) и в проекции на плоскость ac (б).

функцию темплата, вокруг которого “собираются” анионные тетраэдрические $[\text{CoPO}_4]^-$ ABW -каркасы, не содержащие молекул H_2O (рисунок 6), в отличие от “водных” ABW -фосфатов $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Harrison et al., 1995; Jansen, 1998] с внекаркасными мелкими атомами лития, дополнительно координированными молекулами H_2O в каналах. Тем не менее, сильное искажение Co -центрированных тетраэдров в цеолитоподобных фосфатах в сочетании с высокой гибкостью ABW -каркаса допускает участие катионов меньшего размера (Rb , K , NH_4) в формировании таких структур [Henry et al., 2000].

Методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии была измерена теплоемкость кристаллов CsCoPO_4 для расчета стандартных термодинамических функций в диапазоне температур от 0 до 650 К и стандартной энтропии образования при 298.15 К, которая оказалась равной $-386.40 \pm 1.38 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [Korchemkin et al., 2016]. На кривой емкости образца CsCoPO_4 как функции температуры в диапазоне 20–600°C была зафиксирована диэлектрическая аномалия при $T = 245^\circ\text{C}$, связанная с фазовым переходом соединения в ацентричную модификацию (таблица 2), для которой были установлены спонтанная поляризация и пьезоэлектрические свойства [Blum et al., 1984].

Рубидевый аналог RbCoPO_4 , изоструктурный этой модификации Cs,Co -фосфата, был получен в “мягких” гидротермальных условиях при $T = 180^\circ\text{C}$ [Feng et al., 1997b]. Закономерное изменение параметров элементарной ячейки Rb-фазы по сравнению с параметрами Cs-изотипа (таблица 2) обусловлено существенным уменьшением ионного радиуса щелочного катиона Rb^+ (1.60 Å) относительно ионного радиуса Cs^+ (1.74 Å). Аналогично, для изоструктурной разновидности NH_4CoPO_4 характерны значительно меньшие параметры моноклинной элементарной ячейки по сравнению с CsCoPO_4 ; соответственно, эти параметры сопоставимы с параметрами соединений RbCoPO_4 и NH_4CoPO_4 .

Заметим, что содержащий аммоний фосфат кобальта обладает диморфизмом. Второй формульной разновидности присуща гексагональная симметрия и более сложный тип конформации шестичленных колец из тетраэдров, аналогичный конформации в структуре природного силикатного аналога – минерала мегакальсилита KAlSiO_4 [Khomyakov et al., 2002]. Гексагональные кристаллические структуры мегакальсилита и NH_4CoPO_4 “собранны” из шестичленных колец двух типов, а именно $UDUDUD$ и $UUUDDD$ в соотношении 1:3 (рисунок 7). Аналогичная конформация шестичленных колец характерна для всех гексагональных фосфатов кобальта этого семейства, хотя параметры их элементарных ячеек могут меняться в зависимости от типа внекаркасного катиона щелочного металла в каналах тетраэдрического каркаса (таблица 2). Так, мегакальсилиту KAlSiO_4 изоструктурен фосфат KCoPO_4 , а также KGeAlO_4 [Sandomirskii et al., 1986; Lampert & Boehme, 1986] и фосфаты Zn, содержащие в составе щелочные катионы K^+ [Andratschke et al., 1992; Якубович, Мельников, 1989].

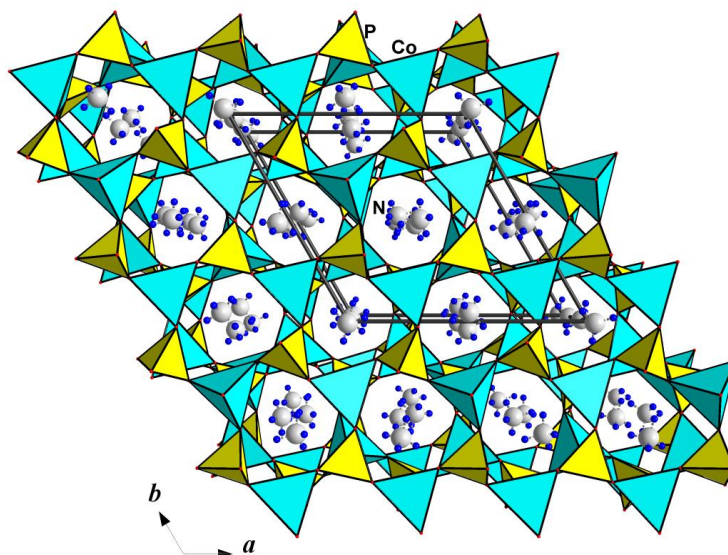


Рисунок 7. Аксонометрическая проекция гексагональной модификации кристаллической структуры NH_4CoPO_4 . Параллельные плоскости ab слои образованы шестичленными кольцами двух типов: $UDUDUD$ и $UUUDDD$.

Аналогично, в гексагональной кристаллической структуре $\beta\text{-NaCoPO}_4$ четвертая часть шестерных колец $UDUDUD$ из чередующихся Co- и P-центрированных тетраэдров и три четверти колец $UUUDDD$ типа заселены атомами Na; причем кольца обеих конформаций характеризуются дитригональным искажением [Hammond & Barbier, 1966]. Атомы Na сдвинуты из центра колец $UUUDDD$ на 0.45–0.65 Å, что свидетельствует об их недостаточном размере для симметричной координации в сравнении с атомами K. Эта формальная замена (K на Na) приводит также к сильному искажению тетраэдров CoO_4 , наклону тетраэдров каркаса обоих типов и формированию гофрированных сеток из шестичленных колец, перпендикулярных оси гексагональности. Результирующая хиральная кристаллическая структура оказывается менее симметричной и к тому же полярной (пр. гр. $P6_1$ либо $P6_5$), нежели аналоги с ионами K^+ или NH_4^+ , а параметр $c = 23.88$ Å $\beta\text{-NaCoPO}_4$ приблизительно отвечает утроенному соответствующему параметру элементарной ячейки β -тридимита. Измерения намагниченности и удельной теплоемкости $\beta\text{-NaCoPO}_4$ показали дальнейшее антиферромагнитное упорядочение с небольшим ферромагнитным вкладом при $T_N \approx 3.2$ К. Корреляции спинов ближнего порядка обнаружены при температуре около 15 К, что указывает на магнитную фрустрацию из-за псевдотреугольной геометрии спиновой системы (рисунок 8) [Raju & Greedan, 1995]. Существенно, что изменение электрической поляризации индуцируется дальним и ближним магнитным упорядочением, а также приложением внешнего магнитного поля. Показано, что $\beta\text{-NaCoPO}_4$ является редким примером полярного и хирального магнитоэлектрического антиферромагнетика. Чувствительное к коротким спиновым корреляциям внутреннее магнитоэлектричество может быть использовано для исследования таких систем [Kimura, 2015].

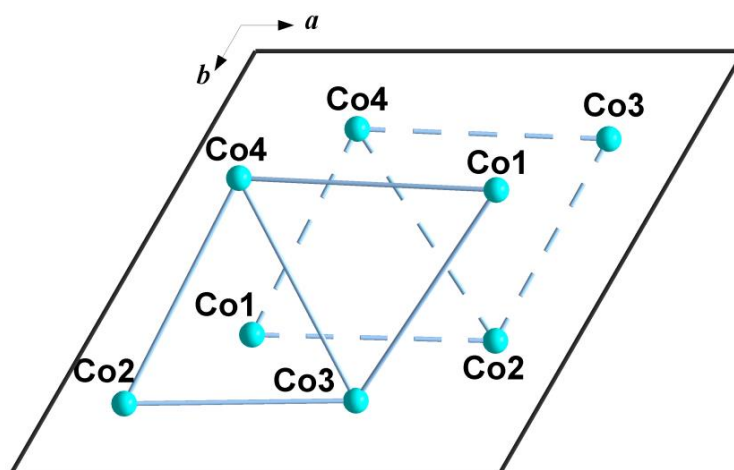


Рисунок 8. Два уровня треугольной сетки из магнитных ионов Co^{2+} , размножающейся осью b_5 , в проекции на плоскость ab кристаллической структуры $\beta\text{-NaCoPO}_4$.

Еще одна полиморфная разновидность соединения NaCoPO_4 , в кристаллической структуре которой атомы Co имеют тетраэдрическую координацию, описана в [Chippindale et al., 1999]. Эта фаза изотипна цинковому формульному аналогу NaZnPO_4 [Ng, Harrison, 1998]. Как и в случае $\beta\text{-NaCoPO}_4$, участие мелкого атома Na в формировании моноклинной кристаллической постройки приводит к искажению тетраэдрического каркаса, вплоть до изменения в данной структуре разворота тетраэдров в шестичленных кольцах в сетках, перпендикулярных оси моноклинности (рисунок 9а). В результате в структурах этих двух изотипных фосфатов реализуется еще одна конформация шестичленных колец, а именно структуры “собранные” из колец двух типов: $UDUDDD$ и $UDDDDD$ в соотношении 1:1. Окна эллипсоидальной формы из восьмичленных колец, ограничивающие каналы, вытянуты параллельно направлениям диагоналей грани (100) (рисунок 9б). В каналах тетраэдрического каркаса размещаются атомы Na . Интересно, что для рассматриваемой моноклинной модификации NaCoPO_4 характерны вытянутые в двух направлениях пересекающиеся лестничные конструкции катионной подструктуры (рисунок 9в), описанные впервые в связи с минералом цельзианом $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [Taylor, 1933].

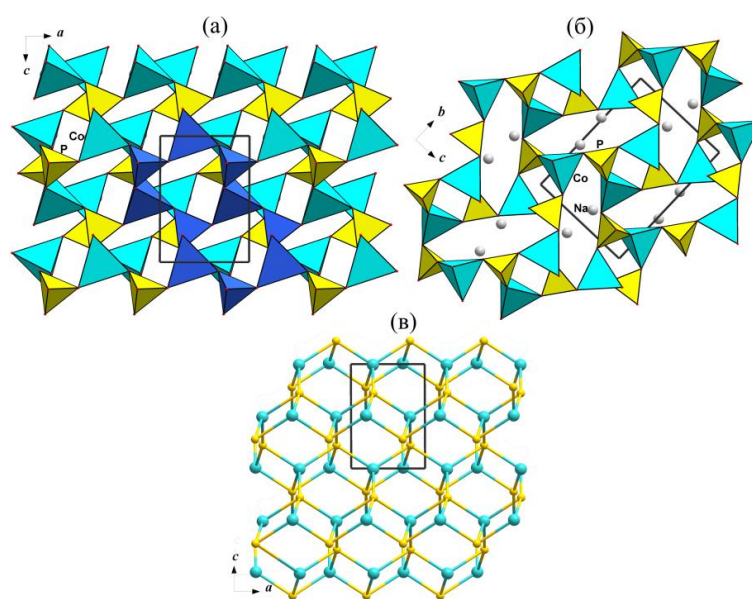


Рисунок 9. Кристаллическая структура моноклинной модификации NaCoPO_4 в проекции на плоскости *ac* (а) и *bc* (б). Выделены шестичленные кольца двух типов, формирующие 3D постройку. Лестничная конструкция катионной подструктуры каркаса (в): крупными шарами показаны атомы Co , мелкими – P .

Ромбическая фаза CsMnPO_4 была получена в гидротермальных условиях при $T = 623$ К и $P = 100$ МПа. Ее ацентричная кристаллическая структура образована шестичленными кольцами чередующихся тетраэдров MnO_4 и PO_4 (конформация $UUUDDD$) [Якубович и др., 1990], однако

она отличается от структуры рассмотренного ранее фосфата CsCoPO_4 с близкими параметрами элементарной ячейки и той же пространственной группой [Kawaji et al., 2008] (таблица 2). Особенностью структуры CsMnPO_4 является расщепление позиций трех из четырех независимых атомов кислорода, которое сопровождается разворотом Mn- и P-центрированных тетраэдров каркаса приблизительно на 30° вокруг одной кислородной вершины (рисунок 10). Расщепление атомных позиций и связанные с ним колебания тетраэдров каркаса в структуре $\alpha\text{-CsMnPO}_4$ в отличие от структуры также высокотемпературного Co-аналога обусловлено значительным увеличением размера катиона переходного металла Mn^{2+} (0.83 \AA) по сравнению с радиусом Co^{2+} (0.74 \AA). Колебания тетраэдров вызваны стремлением атомов Mn оказаться в более привычной для него пятивершинной или октаэдрической координации.

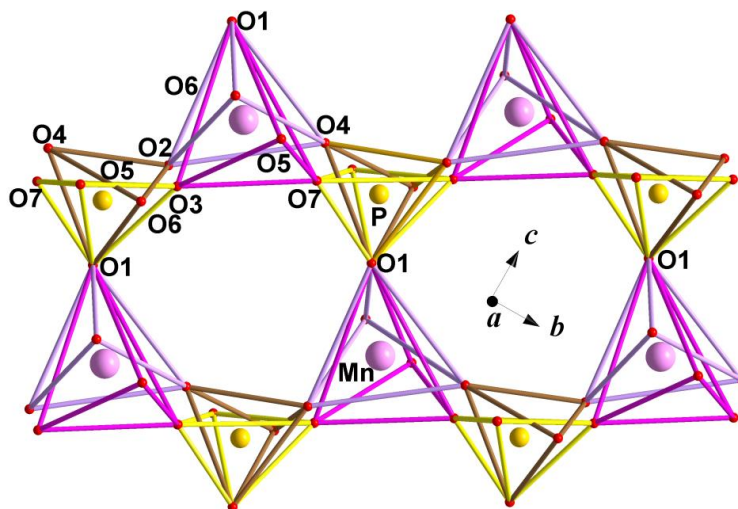


Рисунок 10. Разворот шестичленных колец вокруг вершины O1, образованных тетраэдрами MnO_4 и PO_4 в кристаллической структуре $\alpha\text{-CsMnPO}_4$. Ребра альтернативных тетраэдров показаны цветом разной интенсивности.

По данным [Borovikova et al., 2012] кристаллические CsMnPO_4 и CsCoPO_4 могут служить контейнерами для захоронения радиоактивного цезия при комнатной температуре. Термодинамические свойства высокотемпературной ромбической модификации CsMnPO_4 были исследованы в температурном интервале 5–650 К. Согласно данным [Korchemkin et al., 2014] соединение претерпевает два фазовых перехода при температурах 6.9 и 127 К. На кривой магнитной восприимчивости $\alpha\text{-CsMnPO}_4$ при изменении температуры от 2 до 300 К были выявлены два пика, которым отвечают два максимума на кривой теплоемкости. Соединение демонстрирует парамагнитное поведение ниже $T = 150 \text{ К}$. Магнитная восприимчивость выше $T = 150 \text{ К}$ следует закону Кюри–Вейса с $\Theta = -(16.0 \pm 0.5) \text{ К}$ и $C = (4.528 \pm 0.009) \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^3$. Эффективный магнитный момент, рассчитанный по константе Кюри, равен 5.96 мкБ; это значение отвечает высокоспиновому состоянию иона Mn^{2+} . По данным экспериментальных

исследований α -модификации были рассчитаны стандартные термодинамические функции и энтропия образования при $T = 298.15$ К [Korchemkin et al., 2014].

Интересно, что для рубидиевого формульного аналога RbMnPO_4 были зафиксированы мультиферроэлектрические свойства при низких температурах [Néret et al., 2013]. На основе нейтронного дифракционного эксперимента и термодинамических измерений показано, что эта фаза представляет собой пример слабоферромагнитного полярного соединения с температурой Нееля $T_N = 4.7$ К. При $T < T_N$ RbMnPO_4 демонстрирует свойства скошенного антиферромагнетика с ферромагнитным компонентом в плоскости ac . Вследствие эффектов магнитной фрустрации образуется промежуточная магнитная фаза в температурном диапазоне 4.7–5.1 К, что позволяет характеризовать соединение как мультиферроик.

Поллуцитоподобные соединения. Поллуцит, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, является природным цеолитом, топология смешанного анионного каркаса которого относится к структурному типу анальцима (ANA) [Baerlocher et al., 2001], объединяющему ряд других минеральных фаз: собственно, анальцим ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), лейцит (KAlSi_2O_6), вайрацит ($\text{Ca}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$). Причем в природе существует ряд твердых растворов анальцим-поллуцит, анальцим-вайрацит.

Каркасная кристаллическая структура поллуцита образована тетраэдрами алюминия и кремния, связанными в 4-х, 6-ти и 8-ми членные кольца; каркас обладает каналами двух типов (W , S): один тип каналов – крупные (*wide*), ограниченные шестичленными кольцами, и заняты катионами цезия (рисунок 11), эти же позиции занимают и молекулы воды. Второй тип пустот (*small*), межканальные, ограничены восьмичленными кольцами. Эти пустоты являются не заполненными в поллуците, а в структурах анальцима эту позицию занимают катионы Na^+ , Ca^{2+} в вайраците. Максимальная симметрия такого каркаса $Ia\bar{3}d$. Первые структуры природных поллуцитов описывались именно в этой пространственной группе [Náray-Szabó, 1938; Beger, 1969; Newnham 1967; Gatta et al. 2009]. Позднее было показано [Mazzi & Galli, 1978], что представители «анальцимового» семейства могут кристаллизоваться в более низких группах симметрии. И диссимметризация их структур может быть связана с упорядочением тетраэдрических и/или внекаркасных катионов, вакансий. Так установлено, например, что Na-содержащие поллуциты характеризуются тетрагональной (пр.гр. $I4_1/acd$) [Frank-Kamenetskaya, 1995] и моноклинной (пр.гр. $C2/c$) [Kamiya, 2008] симметрией, благодаря упорядочению натриевых вакансий и смещению позиций цезия и воды из центра занимаемых ими пустот, соответственно.

Множество синтетических поллуцитоподобных аналогов с различными замещениями в катионном каркасе получены гидротермальным и твердофазным методами. Эти фазы привлекательны, как основа для материалов для иммобилизации и длительного хранения

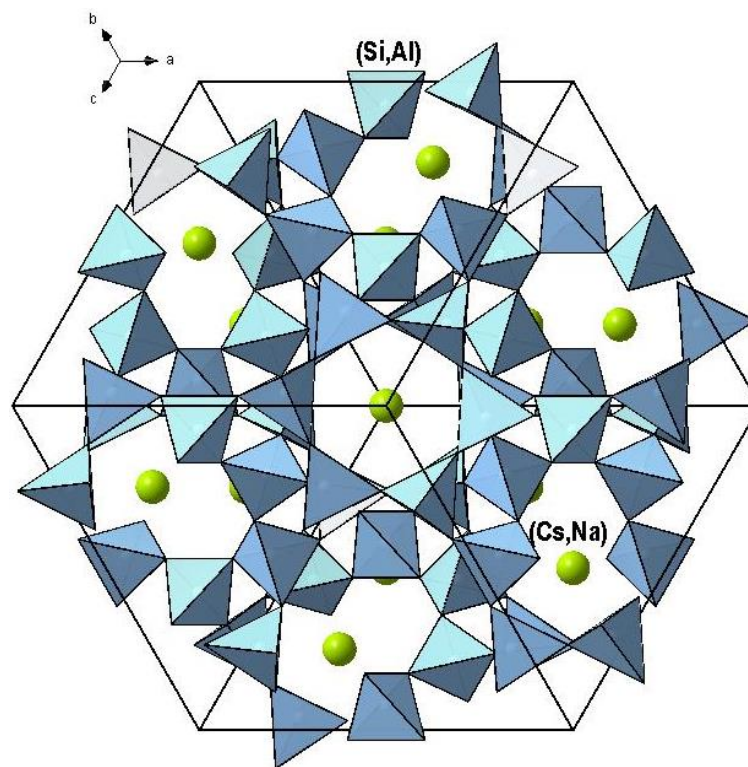


Рисунок 11. Кристаллическая структура поллуцита вдоль оси z кубической ячейки, пр.гр. $Ia\bar{3}d$ [Newnham, 1967]

радиоактивного цезия, вследствие их высокой термической и химической стабильности [Gatta et al. 2009; Strachan & Schulz 1979; Loginova et al., 2011]. Однако высокая температура, используемая для приготовления поллуцитоподобных керамик, способствует испарению Cs и провоцирует коррозию технологического оборудования. Алюмофосфатные поллуцитоподобные фазы в качестве матриц для удерживания Cs представляются технологически предпочтительными вследствие более низких температур кристаллизации, по сравнению с высокотемпературными алюмосиликатными аналогами. Внедрение катионов переходных металлов в кристаллические структуры типа поллуцита представляют интерес, поскольку радиоактивные отходы могут содержать ряд других катионов (например, Mn, Cu) помимо цезия. Кроме того, цеолитоподобные материалы, в кристаллических каркасах которых катионы Al замещены на катионы переходных металлов, являются перспективными для использования в промышленности, благодаря их каталитическим свойствам [Ratnasamy and Kumar 1993; Zamanian & Kharat 2015] и возможному появлению редких магнитных состояний [Néner et al. 2013].

Несмотря на химическое разнообразие полученных на сегодняшний день в лабораторных условиях поллуцитоподобных аналогов, их кристаллохимия в большинстве случаев остается малоизученной. По нашим данным, только один поллуцитоподобный алюмофосфат, а именно $Cs_2Co_2Al(PO_4)_3$, был структурно исследован. Данное соединение было

синтезировано гидротермальным методом [Feng et al. 1997a] и твердофазным [Hirst et al. 2003]. Полученная в низкотемпературных гидротермальных условиях фаза кристаллизовалась в «обычной» для поллуцитов пр. гр. $Ia\bar{3}d$ и характеризовалась разупорядоченным каркасом. Неожиданно, кристаллическая структура фазы, синтезированной при высоких температурах методом твердофазной реакции, демонстрировала упорядоченное распределение атомов фосфора и металла по тетраэдрическим позициям, кристаллизуясь в пр. гр. $I4_132$. Такая же симметрия была установлена для серии порошковых образцов с общей формулой $Cs_2[BAIP_3O_{12}]$, где $B = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ [Loginova et al. 2011]. Причина диссиметризации их кристаллических структур не обсуждалась, возможно, из-за отсутствия монокристаллических рентгеновских данных.

Семейство соединений с общей формулой $M_3(PO_4)_2$. Фосфаты этого семейства демонстрируют широкий спектр технологически и фундаментально важных свойств. Например, любимый фиолетовый пигмент Клода Моне (серии работ «Кувшинки», «Лилии», с 1987 г.) с химической точки зрения представляет собой либо безводный, либо содержащий различное количество молекул воды, ортофосфат кобальта, $Co_3(PO_4)_2$ [Corbeil et al., 2002]. Ортофосфат железа, $Fe_3(PO_4)_2$, играет важную роль в сельском хозяйстве для высвобождения и удержания фосфора в водно-болотных почвах и отложениях, в то время как ортофосфат марганца, $Mn_3(PO_4)_3$, имеет промышленное значение в качестве компонента антикоррозийных покрытий, широко используемых в нефтегазовой промышленности, огнестрельном оружии и боеприпасах, аэрокосмической и морской технике [Duszczuk et al., 2018]. Ортофосфат никеля, $Ni_3(PO_4)_2$, помимо того, что он является термочувствительным пигментом, используется в качестве катализатора при крекинге и дегидрировании алифатических углеводородов [Correcher et al., 2014]. Ортофосфат меди, $Cu_3(PO_4)_2$, находит применение в борьбе с загрязнением окружающей среды [Rong et al., 2017], в то время как ортофосфат цинка, $Zn_3(PO_4)_2$, используется в стоматологии в качестве компонента зубных пломб [Servais, Cartz, 1971]. Являясь технологически востребованными, ортофосфаты двухвалентных $3d$ элементов представляют интерес из-за их богатой кристаллохимии и своеобразного низкотемпературного магнетизма.

На сегодняшний день, семейство фосфатов переходных металлов с общей формулой $M_3(PO_4)_2$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) насчитывает 14 соединений, перечисленных в Таблице 3. Многие из них, в частности Mn- и Zn-содержащие представители, проявляют богатый полиморфизм и в целом демонстрируют восемь различных структурных типов. Среди них широко известны структурные типы минералов: саркопсида- $Fe_3(PO_4)_2$ [Moore, 1972], фаррингтонита - $Mg_3(PO_4)_2$ [Nord & Ericsson, 1985] и графтонита – беуссита, являющихся Fe - и Mn-конечными членами ряда твердых растворов состава $(Ca, Mn, Fe)_3(PO_4)_2$ [Kostiner & Rea, 1974]. Все эти фазы кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$.

Кристаллическая структура саркопсиды может быть описана [Moore, 1972], как связанная со структурой оливина ($\text{Mg, Fe})_2(\text{SiO}_4)$, основного компонента верхней мантии Земли. Обе кристаллические постройки основаны на гексагональной плотнейшей упаковке атомов кислорода с атомами Si/P, занимающими 1/8 часть тетраэдрических пустот. Тетраэдры кремния и фосфора имеют одинаковую ориентацию в этих кристаллических структурах, как показано на рисунке 12. Разница заключается в способе заполнения октаэдрических пустот. В структуре оливина катионы металла двух кристаллографически независимых позиций, $M1$ и $M2$, заполняют 1/2 октаэдрических пустот и образуют зубчатые цепочки, вытянутые вдоль оси c , как показано на Рисунке 12. В кристаллической структуре саркопсиды позиция $M1$ "оливинового" типа расщепляется на две подпозиции, одна из которых является вакантной

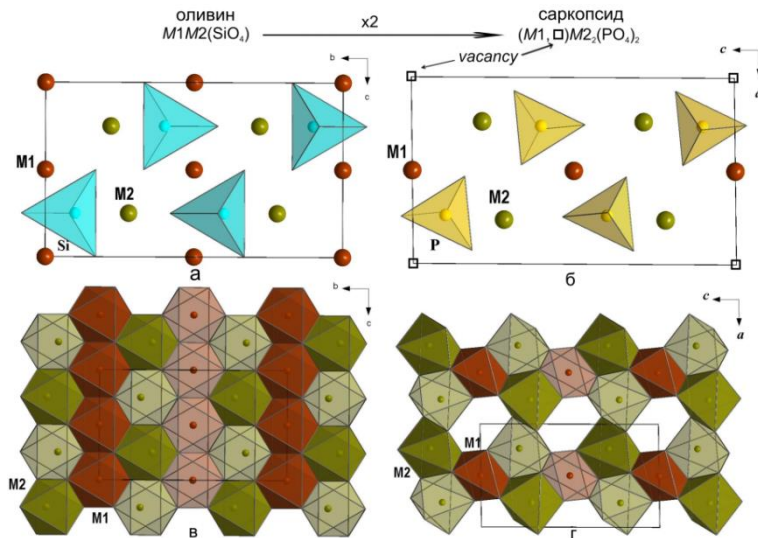


Рисунок 12. Кристаллические структуры оливина (а) и саркопсиды (б) в проекциях bc и ac , соответственно; (в) зубчатые цепочки оливинового типа из связанных ребрами октаэдров MO_6 ; (г) каркас, образованный тримерами из связанных ребрами октаэдров MO_6 в структуре саркопсиды.

Упорядочение вакансий приводит к образованию тримеров из связанных ребрами октаэдров, и сопровождается понижением симметрии до моноклинной по сравнению с ромбической в структуре оливина с зубчатыми цепочками из октаэдров MO_6 . Каждый тример в структуре саркопсиды окружен восемью другими тримерами, делящими с ним общие вершины. Полученный трехмерный каркас дополнительно укрепляется изолированными фосфатными тетраэдрами PO_4 .

Независимый фрагмент кристаллической структуры графтонита $(\text{Fe, Mn, Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ содержит три независимых позиции двухвалентных металлов: $M1$, $M2$ и $M3$ с координационными числами по кислороду 8, 5 и 6, соответственно [Stephens & Calvo, 1969; Tait

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, сведения об условиях получения и особенностях магнитного упорядочения для соединений семейства $M_3(PO_4)_2$ ($M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$).

Соединение	Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å) и α, β, γ (°)	Симметрия, пространственная группа	V (Å ³), Z / V/Z (Å ³)	Структурный тип	Метод и условия синтеза	Температура магнитного упорядочения, T_N (К)	Ссылка
α -Cr ₃ (PO ₄) ₂	8.4849, 10.3317, 14.206	ромбическая $P2_12_12_1$	1245.35, 8 155.67	α -Cr ₃ (PO ₄) ₂	твёрдофазный 1050°C (кварцевая ампула)	29	Glaum, Schmidt, 1997; Vasiliev et al., 2012
β -Cr ₃ (PO ₄) ₂	4.9653, 9.4951, 6.4839 91.382	моноклинная $P2_1/n$	305.60, 2 152.8	<i>фаррингтонит</i>	твёрдофазный 1300°C (кварцевая ампула)	36	Glaum et al., 2011
α -Mn ₃ (PO ₄) ₂	*8.817, 11.455, 6.244 98.96	моноклинная $P2_1/c$	622.8, 4 155.7	<i>графтонит</i>	из расплава 1119°C (кварцевая ампула) /твёрдофазный 750°C (в атмосфере H ₂ +Ar)	нет данных	Yan et al., 2015; Stephens, Calvo, 1969
β' -Mn ₃ (PO ₄) ₂	8.948, 10.050, 24.084 120.50	моноклинная $P2_1/c$	1866.1, 12 156	связан с β -Zn ₃ (PO ₄) ₂	твёрдофазный 800°C (кварцевая ампула)	нет данных	Stephens & Calvo, 1969; El-Bali et al., 2000
γ -Mn ₃ (PO ₄) ₂	5.2344, 6.6739, 8.9688 95.276	моноклинная $P2_1/n$	312.0, 2 156.0	γ -Mn ₃ (PO ₄) ₂ , связан с <i>фаррингтонитом</i>	гидротермальный 270°C, 10 МПа	нет данных	Massa et al., 2005
δ -Mn ₃ (PO ₄) ₂	8.9234, 9.1526, 8.6587 111.67	моноклинная $P2_1/c$	657.21, 4 164.3	δ -Mn ₃ (PO ₄) ₂ ,	гидротермальный 275°C /твёрдофазный 900-1000°C (кварцевая ампула)	нет данных	Neher & Salguero, 2017
Fe ₃ (PO ₄) ₂	8.881, 11.169, 6.145 99.36(3)	моноклинная $P2_1/c$	601.42, 4 150.35	<i>графтонит</i>	твёрдофазный 1025°C (кварцевая ампула)	нет данных	Kostiner, Rea, 1974
Fe ₃ (PO ₄) ₂	6.033, 4.782, 10.450 90.96	моноклинная $P2_1/c$	301.44, 2 150.72	<i>саркопсид</i>	гидротермальный 297°C, 800 бар	44	Якубович и др., 1991; Ericsson & Khangi, 1988
Co ₃ (PO ₄) ₂	5.063, 8.361, 8.788 121.00	моноклинная $P2_1/c$	318.88, 2 159.44	<i>фаррингтонит</i>	раствор-расплав 960°C	30	Nord & Kierkegaard, 1968; Forsyth et al., 1988
Ni ₃ (PO ₄) ₂	5.830, 4.700, 10.107 91.22	моноклинная $P2_1/c$	276.88, 2 138.44	<i>саркопсид</i>	расплав 1350°C	17	Calvo & Faggiani, 1975; Escobal et al., 2005
Cu ₃ (PO ₄) ₂	4.855, 5.288, 6.184, 72.34, 86.99, 68.54	триклинная $P\bar{1}$	140.35, 1 140.35	Cu ₃ (PO ₄) ₂	гидротермальный 450°C	23	Shoemaker et al., 1977; Forsyth et al., 1990
α -Zn ₃ (PO ₄) ₂	8.14, 5.63, 15.04 105.13	моноклинная $P2_1/c$	665.36, 4 166.34	α -Zn ₃ (PO ₄) ₂	раствор-расплав 650°C	не магнитоактивен	Calvo, 1965
β -Zn ₃ (PO ₄) ₂	9.393, 9.170, 8.686 125.73	моноклинная $P2_1/c$	607.34, 4 151.84	β -Zn ₃ (PO ₄) ₂	расплав 1062°C	не магнитоактивен	Stephens, Calvo, 1967
γ -Zn ₃ (PO ₄) ₂	5.074, 8.469, 8.766 120.85	моноклинная $P2_1/c$	323.39, 2 161.70	<i>фаррингтонит</i>	раствор-расплав 900°C (кварцевая ампула)	не магнитоактивен	Calvo, 1963

* Данные порошкового эксперимента

et al., 2013; Hawthorne & Pieczka, 2018]. В структуре можно выделить цепочки, параллельные оси c , из бипирамид M_3O_6 , имеющих общие ребра (рисунок 13а). Димеры из связанных по ребру восьмивершинников M_1O_8 , делят общие вершины и образуют слои в плоскости bc . M_2O_5 полиэдры объединяют вышеупомянутые слои и цепочки в каркас, как показано на рисунке 13а. Каркас дополнительно укрепляется фосфорными тетраэдрами.

В отличие от кристаллических структур саркопсида и графтонита с каркасными катионными постройками, в структуре фаррингтонита $Mg_3(PO_4)_2$ [Nord & Ericsson, 1985] полиэдры двухвалентного металла: искаженные полуоктаэдры M_1O_5 и октаэдры M_2O_6 , связанные ребрами и вершинами образуют двумерные фрагменты (рисунок 13б). Такие слои параллельны плоскости (101) и объединяются в каркас тетраэдрами фосфора.

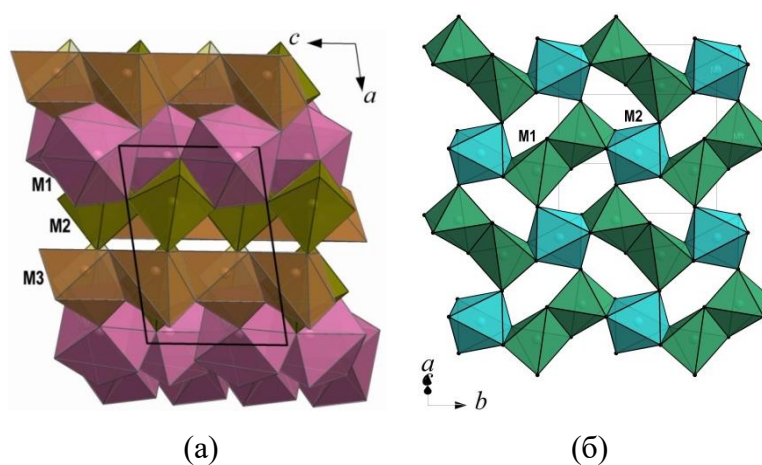


Рисунок 13. Катионные фрагменты, образованные из связанных ребрами и вершинами MO_n полиэдров в кристаллических структурах: графтонита, каркас в проекции ac (а); фаррингтонита, слой в проекции bc (б).

Ромбическая кристаллическая структура α - $Cr_3(PO_4)_2$ фазы является единственной ацентричной (пр. гр. $P2_12_12_1$) среди ортофосфатов $3d$ переходных металлов (II) [Glaum & Schmidt, 1997]. Эта хромовая модификация кристаллизуется в узком диапазоне температур 1100-1250°C и может быть получена при закалке расплава стехиометричного состава до комнатной температуры. При охлаждении расплав разлагается на CrP , Cr_2O_3 и $Cr_2P_2O_7$. Довольно сложная кристаллическая структура α - $Cr_3(PO_4)_2$ может быть описана, как гексагональная упаковка трубчатых фрагментов, параллельных оси b кристаллической структуры (рисунок 14а). Внутренняя часть таких трубок содержит полиэдры хрома, внешняя часть и центр трубчатых фрагментов инкрустированы тетраэдрами фосфора. Атомы каждого трубчатого фрагмента связаны с атомами соседних «трубок» псевдо-осью 3_1 (рисунок 14а). Атомы хрома $Cr(II)$ занимают 6 шесть независимых позиций, при этом атомы позиций Cr1 - Cr5

координируются 4-мя ближайшими атомами кислорода, образующими квадратную координацию; атомы хрома позиции Cr6 имеют пять атомов кислорода в ближайшем окружении. Каждая из описанных координаций хрома дополнена 2 или 3 атомами кислорода на удаленных расстояниях. Внутри каждого трубчатого фрагмента катионы Cr^{2+} располагаются подобно двойной спирали (рисунок 14б). Одна цепочка такой двойной спирали состоит из связанных вершинами и чередующихся фосфорных тетраэдров и хром (Cr1 , Cr2 и Cr3)-центрированных полиэдров. Путем обобществления ребер между полиэдрами Cr2O_4 и Cr5O_4 , обозначенная на рисунке 14б «синим» цветом, цепочка связана с «красной» цепочкой. Последняя образована димерами из Cr4 и Cr6 -центрированных полиэдров, связанных по ребру, которые в свою очередь объединяются посредством вершин с Cr5O_4 и PO_4 группами.

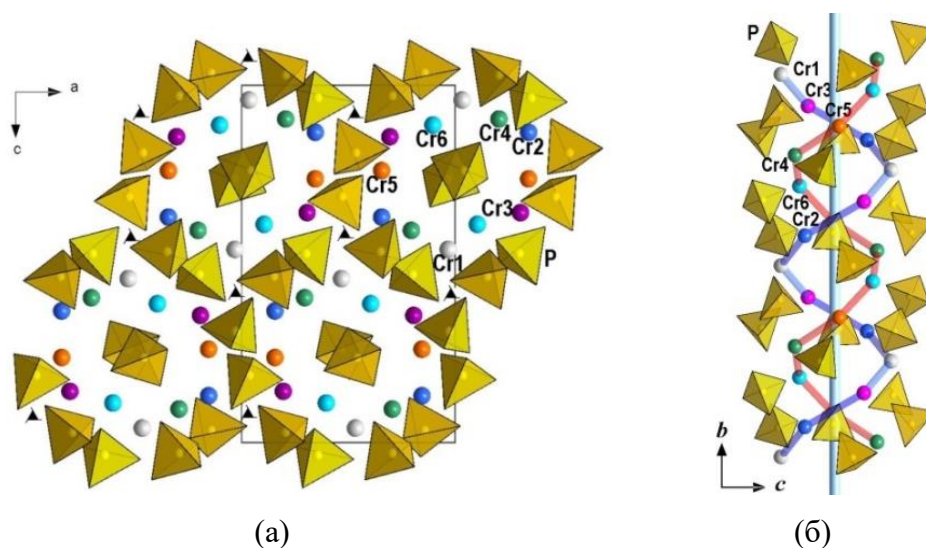


Рисунок 14. Кристаллическая структура α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$. Гексагональная упаковка из трубчатых фрагментов из фосфорных тетраэдров и катионов Cr^{2+} (слева). Строение трубчатого фрагмента: спиральные цепочки из катионов хрома (показаны шариками) и фосфатные группы (желтые тетраэдры) (справа).

Исследование магнитных свойств показало, что $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ является слабым ферримагнетиком и претерпевает переход в магнитоупорядоченное состояние при $T_C = 29$ К, о чем свидетельствует пик λ - типа на кривой температурной зависимости теплоемкости. Кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости для α - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ испытывает плавный подъем при охлаждении, который сменяется резким скачком при $T_C = 29$ К в полном согласии с измерениями теплоемкости. При $T < T_C$ соединение демонстрирует последовательность обращения намагниченности, чувствительную к режиму измерений: при охлаждении в поле (FC) и в нулевом поле (ZFC). Нетривиальное поведение $\alpha\text{-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, наличие ферримагнетизма, основанного на катионах одного переходного металла Cr^{2+} и несколько обращений намагниченности, авторы [Vasiliev et al., 2012] связывали с неполной компенсацией и

искажением парциальных функций намагничивания ионов двухвалентного хрома шести независимых кристаллографических позиций.

Другая полиморфная разновидность, β - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$, кристаллизуется в структурном типе фаррингтонита (рисунок 13б), с катионной подрешеткой из связанных ребрами и вершинами Cr_2O_5 и Cr_2O_6 полиэдров. Эта фаза стабильна в температурном диапазоне от 1250°C и до точки ее плавления 1350°C . β - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ демонстрирует магнитное упорядочение при $T_C = 36$ К, которое наступает при охлаждении после корреляционного максимума при $T \sim 60$ К. Определенная экспериментально отрицательная температура Вейса $\Theta = -165$ К, указывает на преобладание антиферромагнитных взаимодействий, однако намагниченность в β - $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ при $T < T_C$ возрастает при охлаждении. Такое поведение может быть связано либо с неполным размагничиванием подрешеток, либо с неколлинеарностью их спинов [Glaum et al., 2011]. Очевидно, что специфическое поведение полиморфных разновидностей фосфата хрома требует дальнейшего изучения методами нейтронографии.

Ортофосфат марганца $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ выделяется исключительным многообразием полиморфных модификаций, кристаллизующихся в одной и той же пространственной группе, $P2_1/c$ ($P2_1/n$). Основные характеристики полиморфов α , β' , γ и δ , представлены в таблице 3. Они характеризуются соотношением объемов элементарных ячеек как 2:6:1:2, соответственно. α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (тип графтонита) и β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (сверхструктура от β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) были получены впервые, как сокристаллизующиеся фазы путем плавления обезвоженного $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \times 7\text{H}_2\text{O}$ в запаянной кварцевой ампуле при температуре 1119°C [Stephens & Calvo, 1969]. Однофазный β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ может быть синтезирован твердофазным методом при 800°C в вакууме [El-Bali et al., 2000]. Кристаллы γ -фазы, с кристаллической структурой топологически связанной с $(\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_3(\text{PO}_4)_2$ структурного типа фаррингтонита, получены в гидротермальных условиях при температуре 270°C [Massa et al., 2005]. Обнаруженная недавно δ -фаза может быть получена двумя методами: гидротермальным при 250°C и твердофазным, как результат реакции LiMnPO_4 и β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, взятых в молярном соотношении 1:2 и нагретых до 1000°C без доступа воздуха [Neher & Salguero, 2017]. При этом описана трансформация $\delta\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \rightarrow \beta'\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, наблюдаемая при температуре выше 735°C и 250°C в «сухих» и водных системах, соответственно.

Надо отметить, что кристаллическая структура α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ не была изучена вплоть до 2015 года, хотя первое упоминание о ней, как похожей на структуру графтонита относится к 1969 году [Calvo, 1969]. На протяжении нескольких десятилетий, считалось, что наиболее устойчивой является β' модификация, переходящая в α - фазу при давлении 2.5 GPa и температуре 600°C [Nord & Annersten, 1987]. Методом твердофазного синтеза были получены и исследованы твердые растворы типа графтонита различных составов $(\text{Me}_{1-x}, \text{Mn}_x)_3(\text{PO}_4)_2$

(Me=Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ca) [Nord & Ericsson, 1982; Nord, 1982]. При этом отмечалось, что чистый $Mn_3(PO_4)_2$ не образует структуру типа графтонита, а кристаллизуется β' -модификация. В 2015 году были опубликованы структурные данные исследования порошкового образца α - $Mn_3(PO_4)_2$ методом Ритвельда [Yan et al., 2015]. Образец был получен твердофазным методом при температуре 700°C в атмосфере Ar/H. Авторы полагали, что атмосфера может быть важным фактором, вызывающим образование α -фазы – фазы высокого давления – в условиях обычной твердофазной реакции. Нами в том же году были получены монокристаллы и уточнена кристаллическая структура α - $Mn_3(PO_4)_2$, что позволило получить более точные данные о геометрии кислородного окружения катионов, значения расстояний катион-анион с малыми стандартными отклонениями, по сравнению с полученными ранее данными. А также впервые изучены физические свойства трех полиморфных разновидностей: α -, β' и γ - $Mn_3(PO_4)_2$. Результаты этих исследований представлены далее в главе 3.4.1. вместе со сравнительным описанием кристаллических структур полиморфов фосфата марганца.

Фосфат $Fe_3(PO_4)_2$ кристаллизуется в структурных типах графтонита и саркопсида. Первый получен твердофазным методом при 1025°C без доступа кислорода [Kostiner & Rea, 1974]. В его кристаллической структуре атомы железа трех независимых позиций Fe1, Fe2 и Fe3 координируются 6 (сильно искаженный октаэдр), 5 и 5 атомами кислорода, соответственно. Магнитные свойства этой модификации до сих пор не изучены.

Соединение $Fe_3(PO_4)_2$ структурного типа саркопсида может быть получен путем трансформации графтонит-подобной модификации при ее обработке в гидротермальных условиях: давлении 800 бар и температуре 297°C [Yakubovich et al., 1991]. Измерения магнитной восприимчивости саркопсид-подобного $Fe_3(PO_4)_2$ показали переход в антиферромагнитно упорядоченное состояние при $T_N = 44$ К. Дифракционные данные рассеяния на нейтронах при низких температурах, позволили описать магнитную структуру в рамках модели с антиферромагнитно упорядоченными спиновыми моментами позиции Fe2 вдоль направления [100] и без определенного положения спина в позиции Fe1 вследствие фрустрации.

Кристаллическая структура $Co_3(PO_4)_2$ [Nord & Kierkegaard, 1968] относится к типу фаррингтонита (рисунок 13б) и состоит из слоевых фрагментов, образованных связанными вершинами и ребрами CoO_5 и CoO_6 полиэдрами. Слои объединяются в каркас тетраэдрами фосфора. Измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют об установлении дальнего антиферромагнитного порядка при $T_N = 30$ К [Forsyth et al., 1988]. То же самое следует из температурной зависимости интенсивности магнитных $(1/2\ 0\ -1)$, $(1/2\ 0\ 0)$ и $(1/2\ 0\ 1)$ отражений, наблюдаемых при нейтронографических исследованиях. По порошковым и монокристалльным данным [Warner et al., 1992], магнитная структура $Co_3(PO_4)_2$ соизмерима с кристаллической с

удвоенным параметром a элементарной ячейки. Магнитные моменты ионов кобальта Co^{2+} , в тетрагонально-пирамидальной ($\text{Co1 M1} = 3.77\mu_B$) координации по кислороду и октаэдрической ($\text{Co2 M2} = 3.49(7)\mu_B$), лежат близко к направлению оси b элементарной ячейки и в более общем положении, соответственно. Ориентация магнитных моментов связана со спин-орбитальными взаимодействиями ионов Co^{2+} и обменными путями в структуре $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ [Forsyth et al., 1988].

Ортофосфат никеля был получен из расплава при температуре 1350°C и кристаллизуется в структурном типе саркопсида. Соединение испытывает переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние при более низкой температуре $T_N = 17\text{ K}$, по сравнению с железосодержащим аналогом. Магнитный переход подтвержден в измерениях магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости. Температура Дебая $\Theta = -33.3\text{ K}$ в два раза больше температуры магнитного упорядочения, что указывает на отсутствие заметных фрустраций в системе [Escobal et al., 2005]. Дифракционный спектр рассеяния на нейтронах $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ содержит дополнительные магнитные пики при $T < T_N$, которые индексируются в удвоенной магнитной элементарной ячейке с волновым вектором $[1/2; 1/2; 1/2]$. Неколлинеарная магнитная структура $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, предполагает, что магнитные моменты никеля вытянуты фактически вдоль оси c с небольшими компонентами вдоль оси b . В магнитной структуре $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ферромагнитные тримеры никеля ориентированы друг к другу вдоль оси b так, что суммарный момент в решетке скомпенсирован [Escobal et al., 2005].

Ортофосфат меди, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ синтезированный в гидротермальных условиях (Таблица 3), является изоструктурным с минералом странскиитом, $\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2$. Кристаллическая структура $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ относится к триклинной сингонии пр. гр. $P\bar{1}$ [Shoemaker et al., 1977] и состоит из слоевых фрагментов, образованных Cu1O_4 квадратами и CuO_5 тетрагональными пирамидами, делящими общие вершины или ребра (рисунок 15). Слои, лежащие в плоскости $(-1\ 0\ 1)$ связаны тетраэдрами PO_4 в каркас.

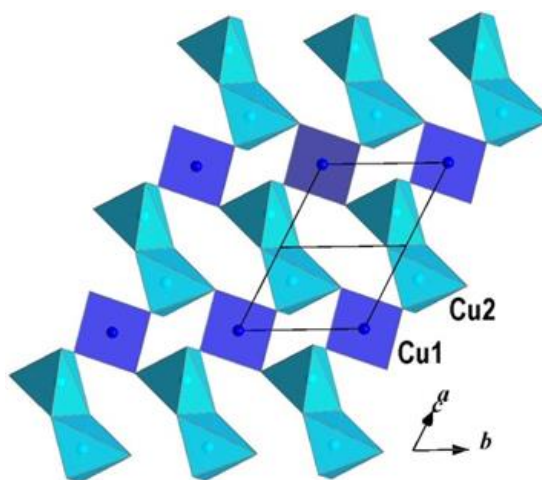


Рисунок 15. Слои, образованные CuO_5 - CuO_5 димерами и CuO_4 квадратами в кристаллической структуре $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$.

Фосфат меди, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, упорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 22$ К. Его магнитная структура была уточнена нейтронографически при температуре 2 К [Forsyth et al., 1990]. Волновой вектор равен $(0\ 0\ 1/2)$, магнитная структура коллинеарна с одинаковыми магнитными моментами $0.68\ \mu_B$ на каждом из двух независимых катионов Cu^{2+} . Катион меди позиции Cu1 находится в центре инверсии, который сохраняется и в магнитной пространственной группе $P2c\bar{1}$. Магнитные моменты Cu1 ориентированы в направлении $\theta = 72(2)^\circ$, $\varphi = 135(2)^\circ$ антипараллельно с расположением моментов позиции Cu2 (θ и φ полярные углы, относящиеся к направлению $[001]$ элементарной ячейки как полярной оси (z), и x вдоль a^* ; углы φ откладываются от (101) плоскости [Forsyth et al., 1990].

Ортофосфат цинка, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, кристаллизуется в двух стабильных модификациях, α - и β (Таблица 3). Монокристаллы α - фазы получены при охлаждении раствора-расплава на основе ZnCl_2 от 650°C до комнатной температуры [Calvo, 1965]. Высокотемпературная β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ модификация получена из собственного расплава при 1062°C путем закалки до комнатной температуры [Stephens & Calvo, 1967]. Показано, что α -фаза стабильна до 942°C . При более высоких температурах наблюдается обратимый переход в β -модификацию. При температурах выше 900°C β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ образует ограниченные твердые растворы с Cd, Mn и Mg. Ниже 900°C присутствие «примесных» катионов (до 1%), таких как Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} , стабилизирует γ -фазу, изоструктурную фаррингтониту [Calvo, 1963].

Кристаллические структуры полиморфов $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ демонстрируют различную размерность катионных подрешеток: цепочки, слои и каркас. Основной структурной особенностью α - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ является наличие гофрированных цепочек из пар тетраэдров Zn_2O_4 , связанных общим ребром, которые чередуются с тетраэдрами Zn_2O_4 , соединяясь вершинами. Такие цепочки вытянуты параллельно направлению $[101]$ и объединяются тетраэдрами фосфора, как показано на рисунке 16а.

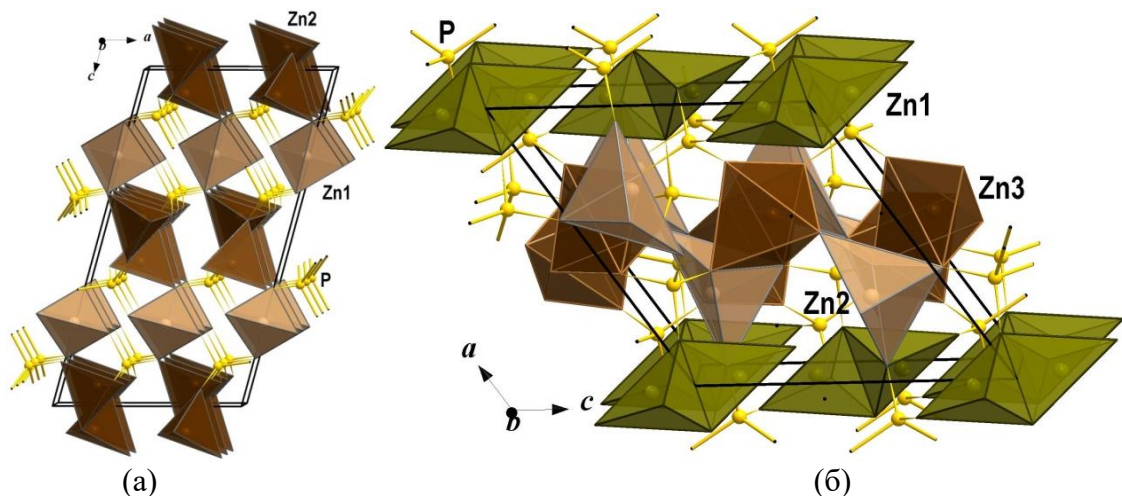


Рисунок 16. Кристаллические структуры α - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (а) и β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (б) модификаций. Тетраэдры PO_4 показаны, как атомы фосфора (желтым цветом) со связями P-O.

Кристаллическая структура β - $Zn_3(PO_4)_2$ имеет три независимых позиции атомов цинка. $Zn1$ находится в тетраэдрической координации по кислороду, $Zn2$ и $Zn3$ связываются с пятью ближайшими атомами кислорода [Stephens & Calvo, 1967]. Пары связанных ребрами полиэдров, $Zn2O_5$ и $Zn3O_5$, в свою очередь соединяются посредством вершин, образуя волнистые слои из четырех- и восьмичленных колец. Эти двумерные фрагменты параллельны плоскости bc и объединяются димерами из тетраэдров $Zn1O_4$ в каркас, дополнительно укрепленный PO_4 тетраэдрами (рисунок 16б). Кристаллическая структура γ - $Zn_3(PO_4)_2$ [Calvo, 1963] модификации отличается от фаррингтонита $Mg_3(PO_4)_2$ [Nord & Kierkegaard, 1968] координацией катионов переходного металла. $Zn2$ в тетраэдрическом кислородном окружении, в то время как соответствующая позиция $Mg1$ характеризуется КЧ=5, координация $Zn1$ и $Mg2$ по кислороду является октаэдрической.

Несмотря на простую химическую формулу, $M_3(PO_4)_2$, семейство ортофосфатов переходных металлов, поражает исключительным разнообразием кристаллических структур, что делает это семейство идеальной площадкой для изучения низкотемпературного магнетизма и многих других физических свойств. Наличие полиморфных модификаций ортофосфатов одного и того же переходного металла особенно важно для выявления взаимосвязей между структурой и физическими свойствами. Обменные взаимодействия двухвалентных металлов M^{2+} в этих соединениях осуществляются через ионы кислорода O^{2-} и/или фосфатные группы $(PO_4)^{3-}$. Это позволяет надежно задавать параметры этих сверхобменных взаимодействий и устанавливать их иерархию. Важно, что внутри одних и тех же или сходных структурных типов можно размещать и комбинировать различные переходные и непереходные металлы, что открывает возможность создания материалов с заданными магнитными свойствами.

Отметим еще раз, что марганцевые представители семейства соединений $M_3(PO_4)_2$ оказались наименее изученными, как с точки зрения кристаллохимических связей между полиморфными модификациями, так и с точки зрения исследования физических свойств. Этот пробел был восполнен результатами, полученными в настоящей работе.

ГЛАВА 2. Структурное состояние меди и магнитное поведение медьсодержащих кислородных соединений.

2.1. Низкоразмерные магнитные свойства цеолитоподобного алюмината цезия и меди, $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ в контексте кристаллической структуры

Получение и рентгеноструктурный анализ. Монокристаллы $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ были получены как побочная фаза в системе Cs—Cu—Zn—P—O в результате взаимодействия расплава с материалом алунового тигля. После определения состава и параметров элементарной ячейки, были предприняты попытки целенаправленного синтеза $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ методом твердофазной реакции. Получить соединение из шихты стехиометричного состава оказалось проблематичным. Так при использовании Cs_2CO_3 , CuO и Al_2O_3 , взятых в соотношениях 2:1:4 выход кристаллической фазы был минимальный. Серия экспериментов с увеличением количества карбоната цезия с 2 до 6 мольных долей, не привела к положительному результату. Нужная фаза не была получена и при замене карбоната цезия на фосфат. Тогда заменили часть карбоната, источника цезия, на CsH_2PO_4 . В итоге при варьировании соотношения Cs_2CO_3 и CsH_2PO_4 и подбора температуры синтеза был найден оптимальный вариант получения однофазного продукта. Мольные соотношения компонентов CsH_2PO_4 , Cs_2CO_3 , CuO и Al_2O_3 составили 2:7:3:6. Смесь тщательно перетирала и нагревали в алуновом тигле до температуры 1000°C. Отжиг осуществлялся при этой температуре в течение 20 ч, затем тигель медленно охлаждали до комнатной температуры. Серо-фиолетовые, полупрозрачные кристаллы игольчатого габитуса (рисунок 17) размером до 0.5 мм отмывали в теплой дистиллированной воде. Рентгеноспектральный анализ кристаллов (Jeol JSM-6480LV, энергодисперсионный дифракционный спектрометр INCA 350) показал присутствие Cs, Cu, Al и O; атомное соотношение Cs:Cu:Al было близко к 2:1:4).

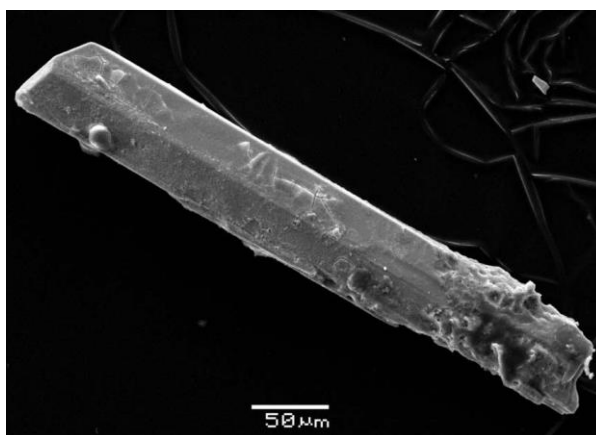


Рисунок 17. Игольчатые монокристаллы $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$.

Рентгенофазовый анализ (дифрактометр STOE STADI MP, излучение $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) показал хорошее соответствие экспериментального дифракционного спектра с теоретическим, рассчитанным по монокристалльным данным (рисунок 18). Несколько очень слабых примесных пиков с интенсивностью менее 2% присутствует на дифрактограмме, что может быть связано с наличием остатков флюса на поверхности кристаллов.

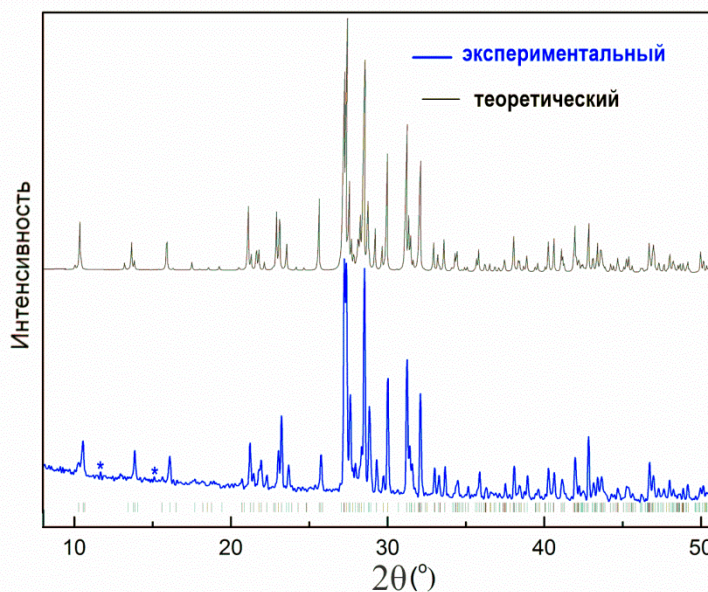


Рисунок 18. Теоретическая и экспериментальная дифрактограммы для $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$. Знаком * обозначены непроиндексированные пики с $I/I_0 \leq 2\%$.

Экспериментальный материал, необходимый для расшифровки кристаллической структуры был получен с монокристалла размером $0.42 \times 0.06 \times 0.06 \text{ мм}^3$. Основные кристаллографические характеристики нового алюмината цезия и меди, а также данные эксперимента и уточнения представлены в Таблице 4. Результирующие значения атомных координат с эквивалентными изотропными параметрами, межатомные расстояния и расчет локального баланса валентностей приведены в таблицах П1, 5 и П2, соответственно.

Таблица 4. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$

Кристаллографические характеристики	
Химическая формула	$\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$
M_r	565.29
Симметрия, пространственная группа	Моноклинная, $P2_1/c$
Температура (К)	293
a, b, c (Å)	8.4551 (7), 10.012 (1), 17.073 (2)
β (°)	101.643 (9)

$V (\text{Å}^3)$	1415.5 (3)
Z	6
Излучение	Mo $K\alpha$
$\mu (\text{mm}^{-1})$	10.31
Размер кристалла (mm)	$0.42 \times 0.06 \times 0.06$
Параметры эксперимента	
Диффрактометр	Xcalibur, Sapphire3
Учет поглощения	По форме кристалла
T_{\min}, T_{\max}	0.136, 0.557
Число измеренных отражений, независимых, наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$	29656, 4117, 3868
R_{int}	0.039
$(\sin \theta/\lambda)_{\max} (\text{Å}^{-1})$	0.703
Результаты уточнения	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.027, 0.058, 1.23
Число отражений	4117
Число уточняемых параметров	206
Число ограничений	0
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e Å}^{-3})$	1.82, -1.27
Учет экстинции	SHELXL 2014/7 ($F_c^* = kF_c[1 + 0.001\varepsilon F_c^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$)
Коэффициент экстинции	$\varepsilon = 0.00073(5)$

Таблица 5. Межатомные расстояния для $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ (Å)

Cs1—O1	2.966 (3)	Cu2—O12 ⁱⁱ	1.889 (3)
Cs1—O6 ⁱ	3.043 (3)	Cu2—O11	1.906 (3)
Cs1—O9 ⁱ	3.089(3)	Cu2—O11 ^{vi}	1.917(3)
Cs1—O8	3.124(3)	Cu2—O1	1.925(3)
Cs1—O9 ⁱⁱ	3.155(3)	Al1—O10	1.704(3)
Cs1—O5	3.420(3)	Al1—O1	1.746(3)
Cs2—O8 ⁱⁱⁱ	3.040(3)	Al1—O4	1.811(3)
Cs2—O5 ⁱⁱⁱ	3.131(3)	Al1—O2	1.814(3)
Cs2—O7 ⁱⁱⁱ	3.166(3)	Al2—O8	1.733(3)
Cs2—O3 ^{iv}	3.200(3)	Al2—O12	1.741(3)
Cs2—O2 ⁱⁱⁱ	3.291(3)	Al2—O3	1.805(3)
Cs2—O4 ⁱⁱⁱ	3.510(3)	Al2—O2	1.815(3)
Cs2—O4	3.546(3)	Al3—O10	1.722(3)
Cs2—O9 ^{iv}	3.581(3)	Al3—O9	1.739(3)
Cs2—O11	3.614(3)	Al3—O6	1.745(3)
Cs2—O2 ^{iv}	3.674(3)	Al3—O3 ^{vii}	1.833(3)
Cs3—O6	2.853(3)	Al4—O9 ^{viii}	1.730(3)
Cs3—O7 ^v	2.902(3)	Al4—O8 ^{vii}	1.737(3)

Cs3—O10	3.150(3)	Al4—O7	1.746(3)
Cs3—Cu2	3.1655(7)	Al4—O2	1.831(3)
Cs3—O11 ^{vi}	3.195(3)	Al5—O5	1.716(3)
Cs3—O5 ^{vi}	3.472(3)	Al5—O11	1.745(3)
Cs3—O12 ⁱⁱ	3.512(3)	Al5—O4	1.799(3)
Cs3—O11	3.716(3)	Al5—O3 ^{iv}	1.816(3)
Cs3—O7 ⁱⁱⁱ	3.789(3)	Al6—O5 ⁱⁱⁱ	1.728(3)
Cu1—O1 ⁱⁱ	1.920(3)	Al6—O6 ^{ix}	1.732(3)
Cu1—O1	1.920(3)	Al6—O7	1.748(3)
Cu1—O12 ⁱⁱ	1.920(3)	Al6—O4	1.818(3)
Cu1—O12	1.920(3)		

Коды операций симметрии: (i) $x, y+1, z$; (ii) $-x, -y+1, -z$; (iii) $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; (iv) $x+1, y, z$; (v) $x, -y+1/2, z-1/2$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$; (vii) $-x, y-1/2, -z+1/2$; (viii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (ix) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (x) $-x+1, -y, -z+1$.

Описание кристаллической структуры. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ включает два атома Cu(II), оба демонстрируют плоско-квадратную координацию по кислороду (рисунок 19) в соответствии с эффектом Яна-Теллера. Cu1O_4 и Cu2O_4 квадраты, связываясь по ребру, образуют цепочку Cu1-Cu2-Cu2-Cu1 , вытянутую вдоль направления $[100]$. Атом Cu1 в центре симметрии характеризуется полиэдром с четырьмя равными расстояниями $\text{Cu1-O} = 1.920(3)$ Å. Квадрат Cu2 слегка искажен, расстояния Cu2-O варьируют от 1.889(3) до 1.925(3) Å. Среднее расстояние Cu-O составляет 1.915 Å, что намного короче, чем в аналогичной цепочке соединения CuSiO_3 [Otto & Meibohm, 1999] с расстоянием 1.941(6) Å. Это может быть объяснено тем фактом, что мостиковый атом кислорода $[\text{CuO}_2]^{2-}$ цепочек имеет более сильную дополнительную связь с катионами Si в CuSiO_3 по сравнению с Al в $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$. Кроме того, в нашем соединении реализуется редкий случай, когда перпендикулярно плоскости квадратов CuO_4 не расположены дополнительные слабо связанные электроотрицательные атомы лиганда. В случае CuSiO_3 квадратная координация атомов Cu дополнена до сильно искаженного октаэдра двумя апикальными атомами кислорода соседних силикатных цепочек выше и ниже медь-кислородного квадрата ($\text{Cu-O} 2.93$ Å). В алюминате меди и цезия следующими ближайшими соседями Cu (перпендикулярно плоскости квадратов) являются катионы Cs^+ (рисунок 20). В то время как для CuSiO_3 разрыхляющая орбиталь dz^2 ослабляет связь $\text{Cu-O}_{\text{апикальный}}$, эта, вероятно, полностью занятая орбиталь ослабляет в случае $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ отталкивание катион-катион (т.е. фактически создает взаимодействие неподеленной электронной пары с катионом), таким образом, допуская самое короткое известное до сих пор расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cs}$, равное 3.1655(7) Å ($\text{Cu2}\cdots\text{Cs3}$). Иначе говоря, наблюдаемое сокращение контактов катион-катион в кристаллической структуре $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ является еще одним менее заметным следствием эффекта Яна-Теллера. Закономерно, оба CuO_4 квадрата показывают

значительные угловые искажения, чтобы избежать слишком близкого $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ контакта вдоль цепочки. При Cu1 углы $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ составляют 85.035° , при Cu2 - $85.742(3)^\circ$ и $84.322(3)^\circ$. Отклонения этих значений от 90° несколько более выражены, чем в структуре CuSiO_3 ($86.265(3)^\circ$) из-за более коротких расстояний $\text{Cu}-\text{O}$.

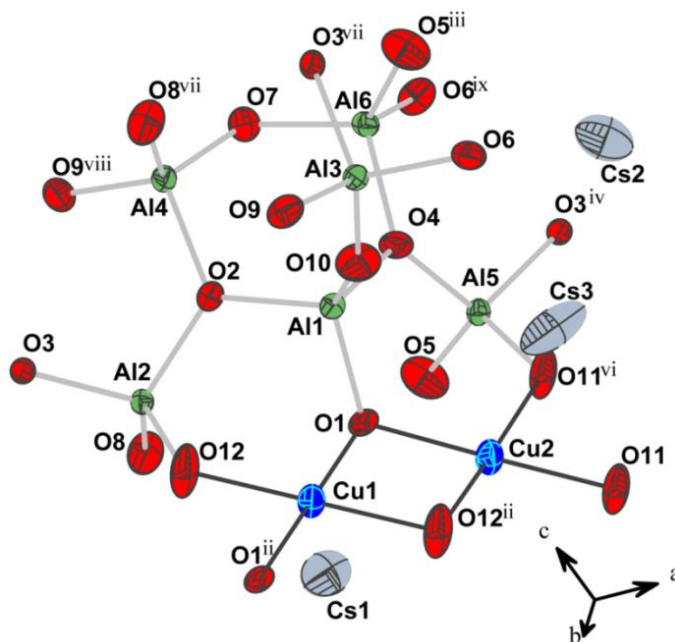


Рисунок 19. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 90%.

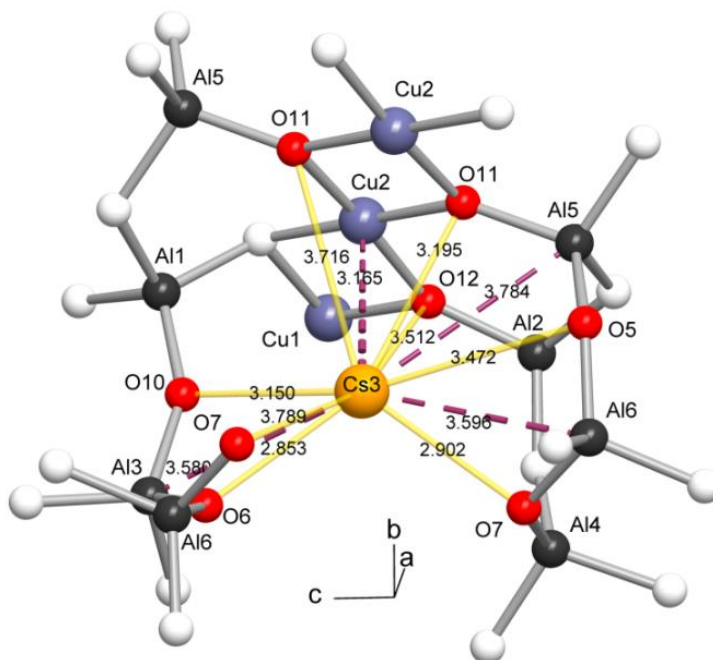


Рисунок 20. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$: укороченное расстояние $\text{Cs3}\cdots\text{Cu2}$ показано красным пунктиром

Длины связей Al–O в шести независимых алюминий-кислородных тетраэдрах находятся в диапазоне от 1.704(3) до 1.833 (3) Å. Наблюдается два типа искажений для AlO₄ полиэдров. Атомы Al1, Al2 и Al5 имеют по два атома O на коротких расстояниях от 1.704(3) до 1.747(3) Å и два атома O на больших расстояниях 1.799(3) – 1.816(3) Å. Альтернативная группа тетраэдров AlO₄, а именно Al3, Al4 и Al6, характеризуются тремя короткими длинами связей Al–O, которые варьируют от 1.722(3) до 1.748(3) Å, и одним большим расстоянием, равным 1.833(3) Å (таблица 5). Значительно бóльшие длины связей Al–O в каждой группе (> 1.799 Å) включают мостиковые атомы кислорода, разделенные между тремя катионами Al³⁺ (среднее значение Al–O 1.816 Å). Расстояния Al–O между атомами O, мостиковыми для двух атомов Cu и одного атома Al, намного короче (в среднем 1.744 Å). Самые короткие связи катион-кислород включают атом кислорода, связанный с двумя атомами Al (в среднем 1.732 Å). Средние расстояния Al–O одинаковы для всех тетраэдров и составляют около 1.76 или 1.77 Å. Углы O—Al—O отличаются от идеального значения 109° и изменяются от 103.95 (15) до 115.81° (17).

Тетраэдры AlO₄, связываясь вершинами, образуют слои состава Al₆O₁₅, состоящие из 4-, 6- и 8-членных колец (далее 4–6–8 слои). Эти слои, симметрично связанные винтовой осью 2₁, параллельной направлению [010], объединяются в двойные слоистые фрагменты, как показано на рисунке 21а. Связь между слоями осуществляется через атомы кислорода, общими для трех тетраэдров AlO₄. Такая комбинация алюминатных тетраэдров является редкой и была также обнаружена в кристаллических структурах CaO(Al₂O₃)₂ [Boyko & Wisnyi, 1958], PbCa₂Al₈O₁₅ [Artner & Weil, 2012] и Ba_{13.35}Al_{30.7}Si_{5.3}O₇₀ [Rief et al., 2007].

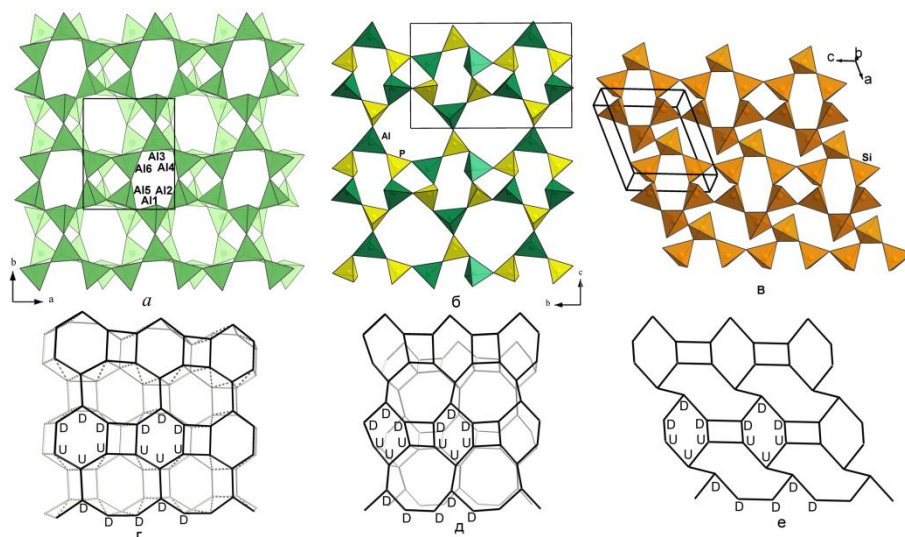


Рисунок 21. Слои из 4–6–8 членных колец в кристаллических структурах Cs₂CuAl₄O₈ (а, г), (CH₃)₄N(OH)(AlPO₄)₃ (б, д) и K₂Zr(Si₆O₁₅) (в, е): представление в полиэдрах (вверху) и графическое (внизу).

Двойные алюминатные слои связываются вышеупомянутыми цепочками из связанных ребрами CuO_4 квадратов, вытянутыми в направлении $[100]$, образуя трехмерный анионный каркас состава $[\text{CuAl}_4\text{O}_8]^{2-}_\infty$ (рисунок 22а). Компенсация заряда каркаса достигается за счет катионов Cs^+ , находящихся в его каналах и полостях.

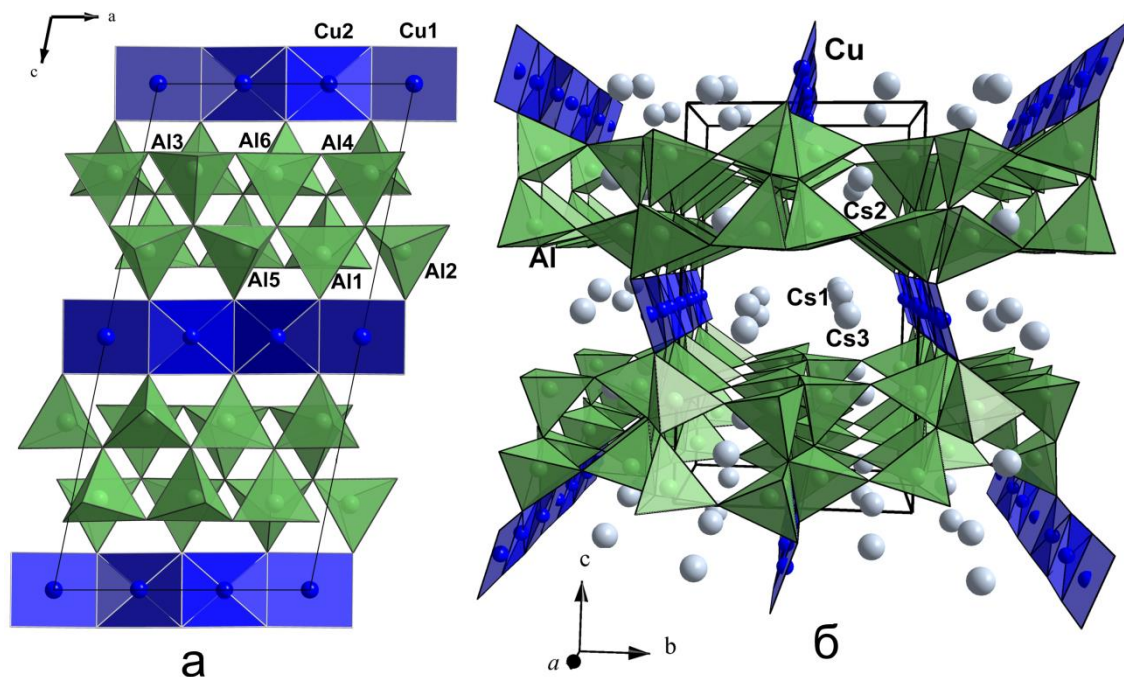


Рисунок 22. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ в (010) (а) и аксонометрической (б) проекциях.

Катионы цезия занимают три кристаллографически независимых позиции и имеют различную координацию по кислороду. Cs1 и Cs3 находятся в каналах вытянутых вдоль направления $[100]$, ограниченных десятичленными кольцами из тетраэдров AlO_4 и CuO_4 квадратов цепочек (рисунок 22б). Эти каналы имеют размер $10.1 \times 4.6 \text{ \AA}$. Cs1 демонстрирует низкое КЧ ($5 + 1$) с расстояниями $\text{Cs}-\text{O}$, изменяющимися от $2.966(3)$ до $3.420(3) \text{ \AA}$. Cs3 имеет четыре близких контакта с атомами O на расстояниях от $2.853(3)$ до $3.195(3) \text{ \AA}$ и два удаленных контакта – на расстояниях $3.472(3)$ и $3.512(3) \text{ \AA}$. Небольшие координационные числа для Cs , такие как $\text{КЧ} = 5; 6$ и 7 , описаны в кристаллической структуре $\text{Cs}_6\text{Al}_2\text{O}_6$ [Норре & Müller, 1990]. Атомы Cs2 показывают «привычную» координацию 10 атомами кислорода, расстояния $\text{Cs}-\text{O}$ изменяются от $3.040(3)$ до $3.674(3) \text{ \AA}$. Cs2 локализуется в полости двойного слоя, ограниченного восьмичленным, шестичленным и двумя четырехчленными алюминатными кольцами (рисунок 21а, 22б). Рассчитанная плотность каркаса $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ (FD - framework density, количество узлов каркаса на 1000 \AA^3) составляет 21.19, что является пределом для проявления ионнообменных свойств.

Структурные взаимосвязи. Известные на сегодняшний день соединения, в структурах которых встречаются слои из 4-, 6-, и 8-ми членных колец с различной конформацией

полиэдров приведены в работе [Shvanskaya et al., 2015]. Среди них есть представители разных химических классов: алюмо-, галло-, магний-фосфаты, арсенаты, германаты, силикаты, алюмосиликаты и их разновидности с переходными металлами, такими как V, Cu, Co, Fe, Zn. В зависимости от химического состава 4–6–8 слои могут быть образованы не только тетраэдрическими единицами, но и полиэдрами с координационными числами, изменяющимися от 4 до 6. Так, в кристаллической структуре ванадил-дифосфата $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$, описанного ниже, 4–6–8 слои из $[(Cu/V)O_5]$ и $[PO_4]$ группировок объединяются в каркас $[VO_5]$ тетрагональными пирамидами.

В кристаллической структуре $Cs_2CuAl_4O_8$ направление вершин алюминий-кислородных тетраэдров в 4- 6- и 8- членных кольцах описывается последовательностями DUUD, DDDUUU и DDDUUUD, соответственно. Аналогичные по топологии слоевые фрагменты встречены в кристаллических структурах изотипных минералов силикатов - армстронгита $CaZr(Si_6O_{15})(H_2O)_3$, даванита $K_2Ti(Si_6O_{15})$ и далиита $K_2Zr(Si_6O_{15})$ [Krivovichev, 2005]; и в структурах синтетических цеолитов с каркасами типа *ATT*: алюмофосфата $(CH_3)_4N(OH)Al(PO_4)_3$ (AIPO-12-TAMU) [Rudolf et al., 1986] и алюмосиликата $Rb_{2.7}Al_{2.6}Si_{9.4}O_{24} \cdot 5.3H_2O$ (RMA-3) [Keda & Itabashi, 2005] (рисунок 21, таблица 6).

Таблица 6. Кристаллохимические данные для соединений со структурами, основанными на идентичных по топологии слоях из 4- 6- и 8-ми членных колец.

Соединение	<i>a, b, c</i> , (Å)	α, β, γ , (°)	Пр.гр.	состав и заряд 4–6–8 слоя	размерность фрагментов, образованных 4–6–8 слоями	ссылка
$Cs_2CuAl_4O_8$	8.4551 (1), 10.0118 (1), 17.0725 (2)	101.643 (2)	$P2_1/c$	$[Al_6O_{15}]^{12-}$	Двойные слои	Shvanskaya et al., 2015
$(CH_3)_4N(OH)(AlPO_4)_3$	14.6405 (2)**, 9.5112 (1), 10.3325 (1)		P 2_122_1	$[Al_3P_3O_{15}]^{6-}$	каркас	Rudolf et al., 1986
$Rb_{2.7}Al_{2.6}Si_{9.4}O_{24} \cdot 5.3H_2O$	7.5717 (3), 9.3031 (4), 9.9653 (4)		$Pm\bar{c}m$	$[Al_{1.3}Si_{4.7}O_{15}]^{7.3-}$	каркас	Keda & Itabashi, 2005
$K_2ZrSi_6O_{15}$	6.912 (2), 7.730 (3), 7.371 (3)	100.00 (3), 111.45 (3), 106.23 (3)	$P\bar{1}$	$[Si_6O_{15}]^{6-}$	слой	Fleet, 1965

*Ячейка приведена к установке, принятой для кристаллической структуры $Cs_2CuAl_4O_8$.

**Удвоение параметра *a* связано с чередованием AlO_4 и PO_4 тетраэдров.

В структурах минералов 4–6–8 слои, построенные из тетраэдров SiO_4 , объединяются в каркас ZrO_6 или TiO_6 октаэдрами (рисунок 21, 23а). В кристаллических структурах синтетических алюмофосфата и алюмосиликата слои, образованные тетраэдрами AlO_4/PO_4 или $(\text{Al,Si})\text{O}_4$, имеют общие кислородные вершины и образуют трехмерный каркас. В структуре $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ двойные алюминатные слои связаны медь-кислородными цепочками с формированием трехмерной постройки (рисунок 22). Как видно из рисунков 22, 23, топологически идентичные 4–6–8 тетраэдрические слои различаются степенью гофрированности в проекции укладки слоев: алюмофосфатные и силикатные слои сильнее деформированы, по сравнению с алюминатным двойным слоем в структуре нашего соединения.

Хотя сравнение геометрически и химически различных кристаллических структур является трудной задачей, для рассматриваемых соединений прослеживается общая тенденция увеличения параметров элементарной ячейки a и b в соответствии со степенью «распрямления» слоевых фрагментов (таблица 6). Вероятно, «распрямление» тетраэдрических алюминатных слоев кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ связано с их суммарным высоким отрицательным зарядом, равным -12 , по сравнению с меньшими -6 или -7.3 значениями, установленными для алюмофосфатных и силикатных слоев (Таблица 6). Катионы Cs^+ и Cu^{2+} в составе новой фазы не могут компенсировать весь отрицательный заряд слоя $[\text{Al}_6\text{O}_{15}]^{12-}$, что является причиной объединения слоев в двойные слоевые фрагменты, содержащие редко встречающиеся комплексы из трех AlO_4 тетраэдров, связанных одной общей вершиной. Образование таких «жестких» группировок приводит к выпрямлению $[\text{Al}_6\text{O}_{15}]^{12-}$ двумерных фрагментов.

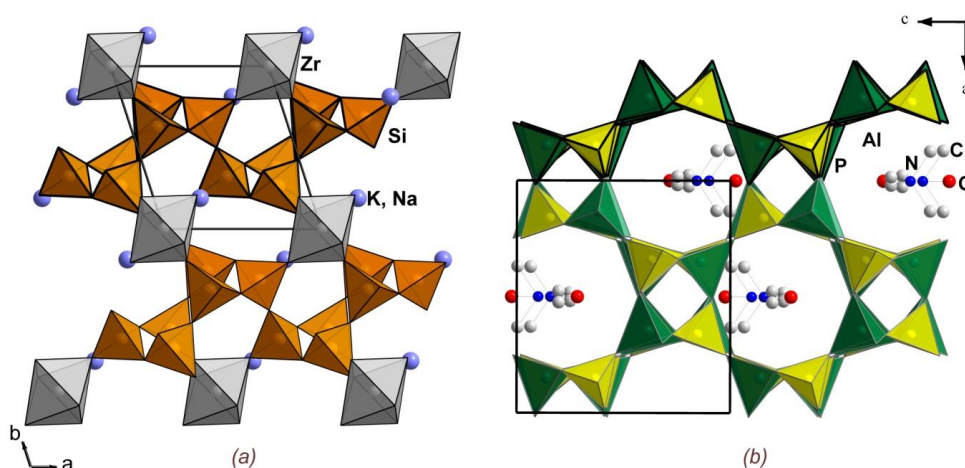


Рисунок 23. Кристаллические структуры минерала $\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$ (а) и синтетического алюмофосфата $(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH})(\text{AlPO}_4)_3$ (б) со слоевыми фрагментами из 4-6-8 членных колец.

Магнитная восприимчивость. Магнитная подсистема в соединении $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ представлена практически изолированной цепочкой, состоящей из плоских медных квадратов, связанных общими ребрами. Чередование идеального Cu_1O_4 и искаженного Cu_2O_4 квадратов

вдоль цепочки приводит к последовательности медных ионов $\text{Cu1} - \text{Cu2} - \text{Cu2} - \text{Cu1}$, что предполагает чередование обменных взаимодействий вдоль цепочки типа $J - \alpha J - J$. В случае незначительных обменных взаимодействий между цепочками, для данного соединения ожидается синглетное квантовое основное состояние со спиновой щелью [Johnston *et al.*, 2000]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ представлена на рисунке 24. В широком температурном интервале кривая $\chi(T)$ описывается суммой слагаемых: температурно-независимым вкладом χ_0 , зависимостью Кюри-Вейса $C/(T - \Theta)$ для примеси и полиномом [Hatfield, 1980] для альтернированной $S = 1/2$ спиновой цепочки с антиферромагнитными взаимодействиями:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} + \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{|J|} \frac{A_0 \left(\frac{k_B T}{|J|}\right)^2 + A_1 \left(\frac{k_B T}{|J|}\right) + A_2}{\left(\frac{k_B T}{|J|}\right)^3 + B_1 \left(\frac{k_B T}{|J|}\right)^2 + B_2 \left(\frac{k_B T}{|J|}\right) + B_3}.$$

Здесь, C и Θ константы Кюри и Вейса, соответственно, N_A , μ_B и k_B - число Авогадро, магнетон Бора и постоянная Больцмана, g представляет собой g -фактор ионов Cu^{2+} , J - параметр основного обменного взаимодействия в цепочке, A_i и B_i - коэффициенты полинома в зависимости от параметра альтернирования α . Результирующая кривая с параметрами $\alpha = 0.952 \pm 0.08$, $g = 2.32 \pm 0.04$, $J = 63.7 \pm 7.9$ К, $C = 0.078 \pm 0.016$ К э.м.е./моль, $\Theta = 7.6 \pm 0.8$ К, $\chi_0 = - (3.84 \pm 0.69) 10^{-4}$ э.м.е./моль представлена на рисунке 24 сплошной линией. Суммарный вклад от температурно-независимого слагаемого и примесный вклад при низких температурах показан прерывистой линией. Значение χ_0 близко к сумме констант Паскаля [Vain & Berry, 2008] для индивидуальных ионов в кристаллической структуре $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$. Значение константы Кюри C соответствует присутствию примеси в образце около 4% с эффективным значением спина $S = 1$. Эффект обрыва CuO_2 цепочек может выступать источником подобных примесных парамагнитных центров [Eggert & Affleck, 1992]. Вклад матрицы (т.е. собственно поведения $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$) показан штрих-пунктирной линией на рисунке 24. Температура широкого максимума на этой кривой $T_{\text{max}} = 77.4$ К определяется параметрами основного обменного взаимодействия J и альтернирования. Различие в величинах обменных взаимодействий внутри цепочек невелико, что может привести к небольшой величине щели в спектре магنونных возбуждений [Uhrig & Schulz, 1996]. Полевая зависимость намагниченности M , измеренная при 2 К, показана на вставке к рисунку 24. Эту зависимость можно разложить на линейный вклад матрицы, показанный штрих-пунктирной линией, и вклад парамагнитных примесей, показанный пунктирной линией. Кривая, соответствующая примесному вкладу выходит на насыщение при $4 \times 10^{-2} \mu_B$ в соответствии с допущением о присутствии 4% примесей со спином $S = 1$. Отметим, что для $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ намагниченность насыщения $M_{\text{нас}} \approx 1 \mu_B$ может быть

достигнута при высоких магнитных полях через процесс бозе-эйнштейновской конденсации магнонов [Zapf et al., 2014].

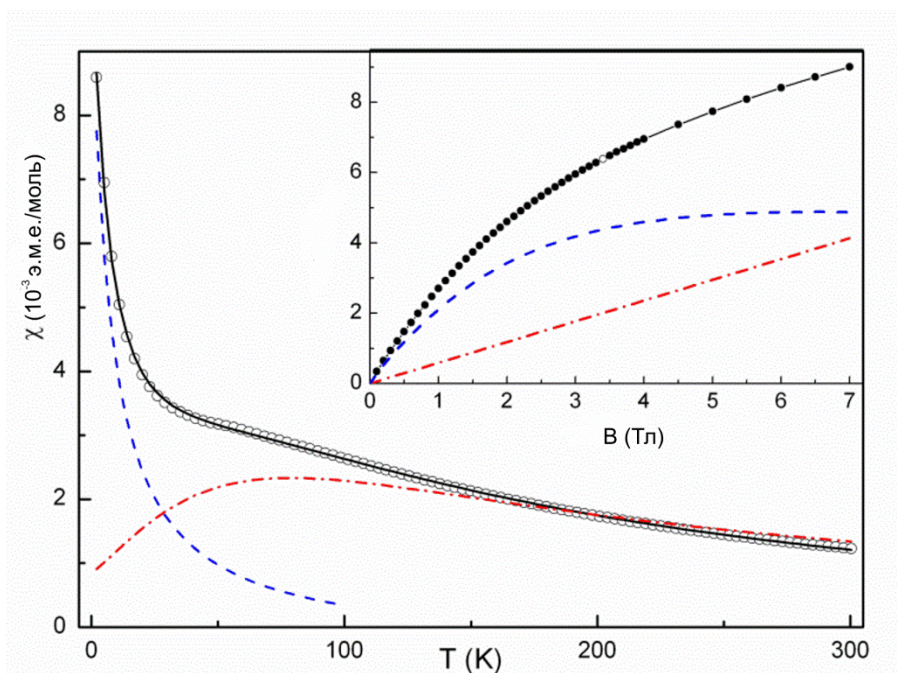


Рисунок 24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ в поле $B = 5$ Тл. Кривая аппроксимация показана сплошной линией. Пунктирная линия демонстрирует вклады примеси и температурно-независимого члена, штрих-пунктирная линия отражает вклад решеточной составляющей. На вкладке: полевая зависимость намагниченности при 2К. Обозначения различных вкладов идентичны представлению на основном рисунке.

2.2. Композитная структура минералоподобной фазы $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ как основа проявления свойств спиновой жидкости.

Важнейшей особенностью систем магнитоактивных катионов, основанных на треугольной геометрии, является фрустрация обменных взаимодействий [Vannimenus & Toulouse, 1977; Васильев и др., 2018]. Установление дальнего антиферромагнитного порядка в таких системах может быть затруднено в случае сопоставимых по энергии обменов между ближайшими соседями в элементарном треугольном мотиве. Это связано с невозможностью одновременной минимизации энергий для всех парных спиновых взаимодействий в треугольнике. Классическим примером сильно фрустрированной 2D магнитной подструктуры является система с топологией сетки Кеплера из правильных треугольников и шестиугольников, характеризующейся симметрией r6m , символ Шлефли $\text{r}\{6,3\}$. В физике магнетизма твердых тел такой мотив расположения атомов называют решеткой кагомé. На сегодняшний день изучено множество соединений, в том числе и минералоподобных фаз, в структурах которых катионы переходных металлов образуют подструктуру типа кагомé [Inosov,

2018]. Многие из таких фаз демонстрируют редкое магнитное поведение. В том числе состояние квантовой спиновой жидкости, существование которой подтверждено на кристаллах синтетического аналога гербертсмитита [Han et al., 2012]. Под квантовой спиновой жидкостью подразумевают магнито-неупорядоченное состояние, при котором система флуктуирует между близкими по энергии вырожденными состояниями. При этом спины атомов представляют собой единую подвижную квантовую систему. Гораздо менее изученной магнитной подсистемой, в которой может реализоваться низкоразмерное магнитное поведение, является решетка «шюрикен» (shuriken lattice) или, как ее называют в литературе, решетка квадратного кагомэ (square-kagome, squagome) [Siddharthan & Georges, 2001]. Интерес к изучению этой системы возобновился после недавнего экспериментального подтверждения спин-жидкостного поведения для минералоподобного оксокупрата сульфата хлорида $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ с магнитной подструктурой типа квадратного кагомэ из Cu^{2+} катионов со спином $\frac{1}{2}$ [Fujihala et al., 2020]. В настоящей работе представлены результаты исследования нового кандидата в квантовые спиновые жидкости.

Получение и рентгеноструктурные данные. Темно-зеленые кристаллы пластинчатого габитуса $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ (рисунок 25) были получены методом гидротермального синтеза при температуре 553 К Димитровой О.В. и Волковым А.С. и предоставлены для исследования кристаллической структуры и физических свойств.

После определения кристаллической структуры и изучения магнитного поведения $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ были получены кристаллы его аналога без гидроксильных групп в составе методом твердофазной реакции. Использовали следующие реактивы: Na_2CO_3 , CuCl_2 , Bi_2O_3 , CuO и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, взятые в мольных соотношениях 3:3:0.5:4:4. Синтез осуществлялся в алуновдвых тиглях. Максимальная температура нагрева 650°C с последующей выдержкой в течении 2-ух суток и медленным охлаждением до 300°C со скоростью 2 град/час. По данным предварительного рентгеноструктурного анализа, кристаллы тетрагональной симметрии характеризуются следующими параметрами элементарной ячейки $a = 10.069(3) \text{ \AA}$, $c = 10.926(12) \text{ \AA}$, $V = 1108(1) \text{ \AA}^3$.

По данным количественного рентгеноспектрального микроанализа химическая формула нового гидротермально-синтезированного соединения, рассчитанная по среднему значению трех проб (Таблица П4), записывается как $\text{Na}_{9.64}\text{Cu}_{14.30}\text{Bi}_{2.00}[\text{PO}_4]_{8.00}(\text{O},\text{OH})_{7.67}\text{Cl}_{4.58}$. Слегка завышенное содержание атомов меди по сравнению с данными рентгеноструктурного исследования может быть связано с незначительным наклоном монокристалльного зерна по отношению к рентгеновскому пучку во время анализа. Упрощенную формулу можно записать как $\text{Na}_{10}\text{Cu}_{14}\text{Bi}_2[\text{PO}_4]_8\text{O}_{7.5}\text{Cl}_{4.6}(\text{OH})_{0.4}$, которая хорошо согласуется с формулой, полученной при

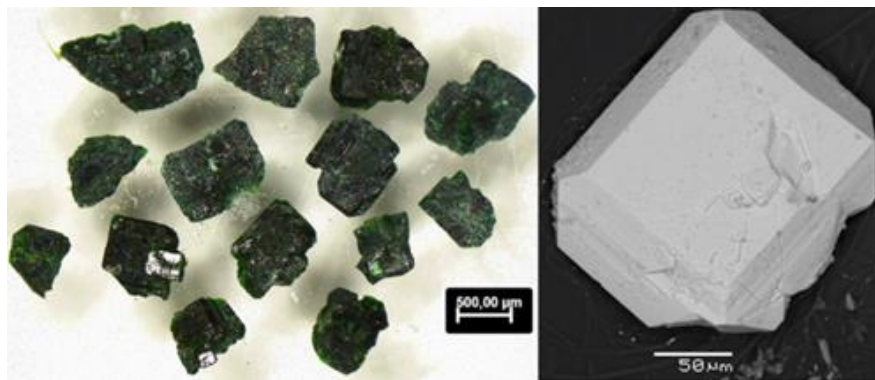


Рисунок 25. Темно-зеленые кристаллы $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ фото под оптическим микроскопом (а) и изображение сканирующей электронной микроскопии, показывающее морфологию кристаллов (б).

изучении кристаллической структуры, $\text{Na}_{12}\text{Cu}_{14}\text{Bi}_2(\text{PO}_4)_8\text{O}_8\text{Cl}_{4,6}(\text{OH})_{1,4}$. Основным отличием между этими идеализированными формулами является более низкое содержание атомов Na, O и OH групп по результатам микронзондового анализа, что, очевидно, связано с небольшой миграцией этих ионов за пределы области определения.

Для подтверждения однофазности образца, используемого в измерениях магнитной восприимчивости и теплоемкости, проводили рентгенофазовый анализ, который показал соответствие экспериментальной дифрактограммы с теоретической, рассчитанной на основе монокристалльных данных (рисунок 26).

В таблице 7 приведены кристаллографические характеристики $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$, а также условия проведения рентгеновского эксперимента и результаты уточнения его кристаллической структуры. Установленные координаты базисных атомов с тепловыми поправками и рассчитанные на их основе межатомные расстояния представлены в Таблицах П5, П6 Приложения.

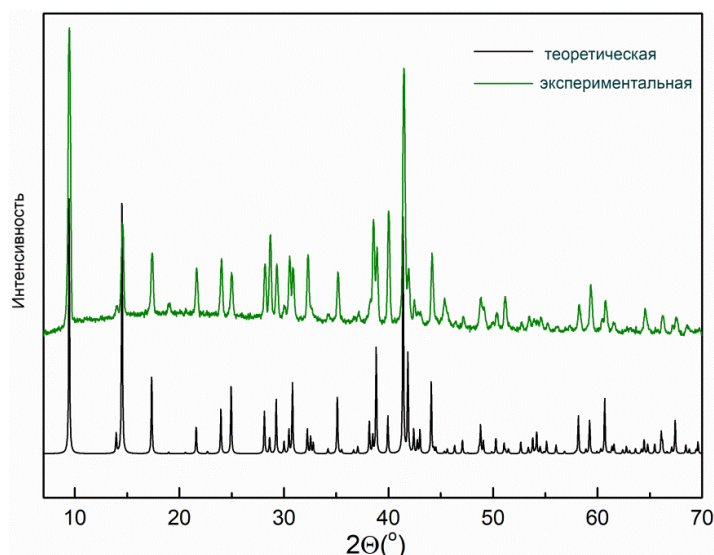


Рисунок 26. Теоретическая и экспериментальная дифрактограммы для $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$.

Таблица 7. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения кристаллической структуры $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$

Кристаллографические параметры	
Химическая формула	$\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$
M_r	1327.83
Симметрия, пространственная группа	Тетрагональная, $P4/nmm$
Температура (К)	293
a (b), c (Å)	10.0176(4), 10.8545(6)
V (Å ³)	1089.3(1)
Z	2
Излучение	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	15.535
Размер кристалла (мм)	0.143 × 0.106 × 0.056
Данные эксперимента	
Диффрактометр	Xcalibur, Sapphire3
Учет поглощения	эмпирический
T_{\min} , T_{\max}	0.281, 0.544
Число измеренных, независимых и наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$ отражений	15980, 751, 748
R_{int}	0.049
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.703
Результаты уточнения	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.021, 0.053, 1.32
Число отражений	751
Число уточняемых параметров	71
$\Delta\rho_{\text{max}}$, $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.92, -1.17

Описание кристаллической структуры. Независимый структурный фрагмент $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$, показан на рисунке 27. Он включает три иона Cu^{2+} в позициях частного типа, окруженных лигандами O и Cl. Атом Cu1 в позиции Уайкоффа (4e) имеет плоскую квадратную координацию, образованную четырьмя атомами кислорода с расстояниями Cu—O, варьирующими в интервале 1.938(4) - 1.952(3) Å. Атом Cu2 занимает положение на плоскости *m* и формирует тетрагональную пирамиду $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$. Связи Cu2—O имеют длину 1.929(2)x2 и 1.964(3)x2 Å, пятое расстояние Cu2—Cl значительно больше и равно 2.916(2) Å. Наиболее симметричный Cu3-центрированный полиэдр (в частной позиции $4mm$) характеризуется четырьмя эквивалентными расстояниями Cu3—O, равными 1.959(4) Å, и одним Cu3—Cl = 2.953(2) Å. Атом Bi, в частной позиции $4mm$, имеет в ближайшем окружении четыре атома O на противоположной стороне от его стереоактивной неподеленной электронной пары, расстояние Bi—O = 2.275(3). Четыре дополнительных атома O на больших расстояниях 2.767(3) Å, расположены по одну сторону от «неподеленной пары» $\text{Bi}^{3+} 6s^2$. Длины связей P—O в тетраэдре PO_4 изменяются в интервале 1.526(4)–1.546(3) Å со средним значением 1.538(4) Å.

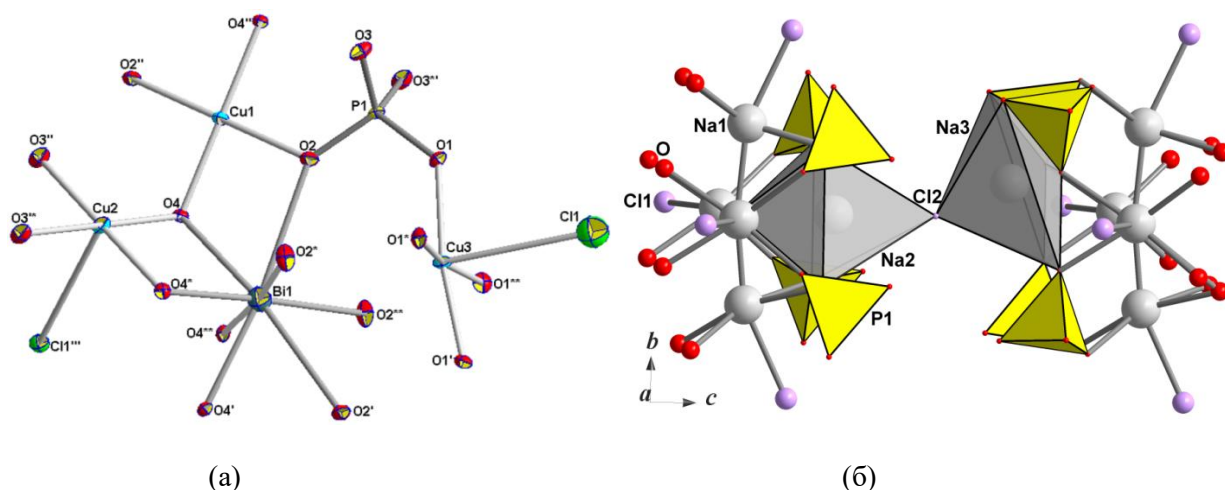


Рисунок 27. Фрагменты кристаллической структуры $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$: (а) Независимый, эллипсоиды тепловых колебаний показаны с 90% вероятностью. Коды симметрии: (*) $y, \frac{1}{2} - x, z$; (**) $\frac{1}{2} - y, x, z$; (') $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, z$; (") $1 - y, 1 - x, 1 - z$; (*') $1 - y, -\frac{1}{2} + x, 1 - z$; (*'') y, x, z ; (""') $x, y, 1 + z$; (б) взаимное расположение Na-центрированных полиэдров и PO_4 тетраэдров.

Тетрагональная бипирамида $\text{Na}_1\text{O}_5\text{Cl}$ в плоскости *m* образована пятью атомами O с расстояниями Na1—O равными 2.409(3)x2, 2.469(4)x2, 2.476(3) Å и одним Na1—Cl = 2.809(3) Å. Атомы Na2 и Na3 на близком расстоянии 1.20(5) Å статистически занимают позиции на 89% и 11%, соответственно. Четыре эквивалентных расстояния Na2—O 2.352(3) Å в тетрагональной бипирамиде $\text{Na}_2\text{O}_5\text{Cl}$ соседствуют с пятым расстоянием Na2—O 2.631(4) Å и расстоянием Na2—Cl равным 2.796(4) Å. Сильно искаженный семирисинник $\text{Na}_3\text{O}_6\text{Cl}$, заселенный

атомами натрия на 11%, имеет три пары расстояний Na3—O 2.28(3), 2.97(4), Å и одну Na3—Cl = 2.20(5) Å (рисунок 27б).

Кристаллическая структура $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$ образована кластерами из Cu- и Bi-центрированных полиэдров, связанных общими ребрами и вершинами. Пирамиды $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$, обобществляя ребра O4-Cl1, образуют комплекс из четырех полиэдров. Такие комплексы связываются далее посредством ребер O4-O4 с искаженными кубами BiO_8 , к ребрам O2-O4 которых прикрепляются дополнительные Cu_1O_4 квадраты. Тетрагональные пирамиды $\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}$ завершают формирование кластера $[\text{Cu}_7\text{BiO}_4\text{Cl}]$ нанометрового размера, разделяя общую вершину Cl1 с комплексом из четырех $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$ пирамид (рисунок 28а). Каждый квадрат Cu_1O_4 принадлежит двум соседним вдоль направления $[110]$ кластерам, что приводит к формированию каркасной конструкции из Cu- и Bi-центрированных полиэдров, усиленных тетраэдрами PO_4 . Открытые каналы, параллельные направлениям $[001]$, $[100]$, $[010]$, $[110]$ и $[1-10]$, вмещают атомы Na и анионы $(\text{OH})^-/\text{Cl}^-$ (рисунок 28б, в).

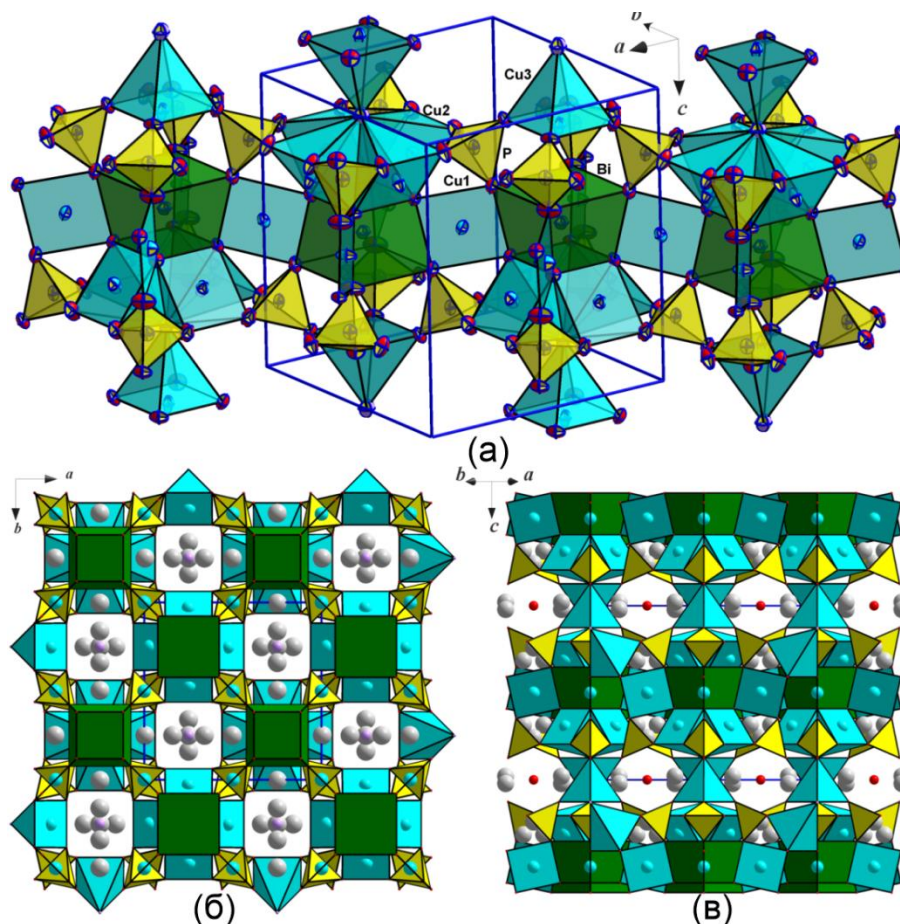


Рисунок 28. Кристаллическая структура $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$: а – фрагмент каркаса в аксонометрической проекции; кристаллическая структура, вид вдоль направлений $[001]$ (б) и $[101]$ (в). Cu-центрированные полиэдры показаны бирюзовым цветом, искаженные BiO_8 кубы — темно-зеленым, тетраэдры PO_4 —желтым, атомы Na, Cl и O показаны серым, сиреневым и красным цветом.

Метал-кислород-хлоридные кластеры можно описать и в рамках анион-центрированного подхода. Тогда четыре $[\text{OCu}_3\text{Bi}]$ оксоцентрированных тетраэдра образуют анионцентрированные комплексы $[\text{O}_4\text{Cu}_8\text{Bi}]$, связанные друг с другом вершинами Cu1 в слое, перпендикулярные «тетрагональной» оси c (рисунок 29а). Такие положительно заряженные слои $[\text{O}_4\text{Cu}_6\text{Bi}]^{7+}$ размещаются внутри отрицательно заряженной матрицы состава $[\text{CuNa}_6\text{Cl}_3(\text{PO}_4)_4]^{7-}$, построенной из Na-центрированных полиэдров, PO_4 тетраэдров и CuO_4Cl пирамид (рисунок 29б). Эта солевая матрица может быть описана как фрагмент структурного типа сульфогалита $\text{Na}_6\text{ClF}(\text{SO}_4)_2$ с атомами P вместо S, центрирующими тетраэдры, атомами F замененными на Cl и дополнительными пирамидами CuO_4Cl . Дополнительное количество фосфатных тетраэдров, образующих солевую матрицу нашего соединения, по сравнению с кубической кристаллической структурой сульфогалита ($a = 10.071 \text{ \AA}$), необходимо для компенсации положительно заряженных оксо-купрат- вислоутовых слоев, расположенных между

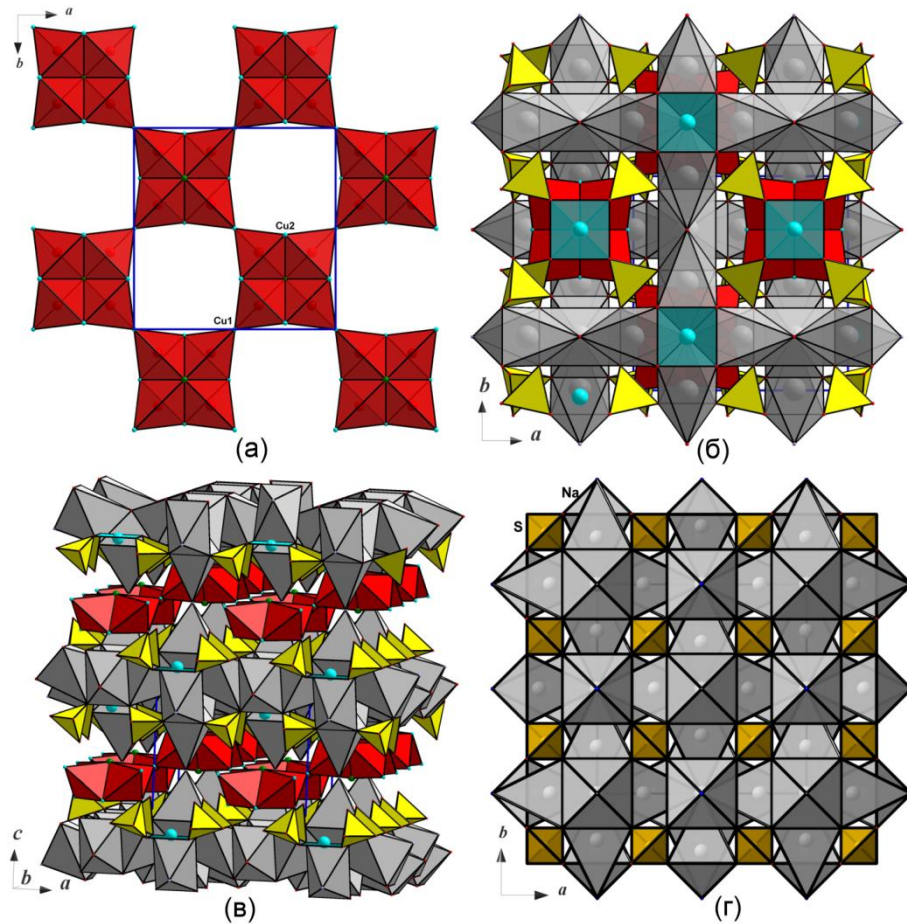


Рисунок 29. Слой $[\text{O}_4\text{Cu}_6\text{Bi}]^{7+}$ («гость»), построенный из кластеров кислород-центрированных тетраэдров $[\text{OCu}_3\text{Bi}]$ (а) внутри отрицательно заряженной солевой матрицы («хозяин») в проекциях xy (б) и xz (в). Кубическая кристаллическая структура сульфогалита $\text{Na}_6\text{ClF}(\text{SO}_4)_2$ в проекции xy (г).

сульфогалито-подобными структурными фрагментами вдоль оси c (рисунок 29). Таким образом, формирование структуры $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$ может быть описано в модели «гость-хозяин». Интеркаляция «гостевых» $[\text{O}_4\text{Cu}_6\text{Bi}]^{7+}$ слоев в солевую матрицу-«хозяина» (структурного типа сульфогалита) приводит к увеличению параметра c элементарной ячейки до 10.855 \AA и понижению симметрии структуры до тетрагональной. Целесообразность и стабильность представленной модели обусловлена симметричным взаимоотношением типа «группа - подгруппа» кубического сульфогалита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и тетрагональной структуры $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$ (пространственная группа $P4/nmm$).

Физические свойства. Магнитная подсистема $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$ основана на слоевых фрагментах из связанных вершинами и ребрами пирамид $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$ и квадратов Cu_1O_4 . Атомы меди в таких слоях образуют мотив решетки квадратного кагомэ, как показано на рисунке 30. Выше и ниже плоскости сетки квадратного кагомэ располагаются пирамиды $\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}$, имеющие общую вершину с четырьмя связанными $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}$ пирамидами. Магнитоактивная орбиталь dx^2-y^2 ионов Cu_3 не перекрывается с орбиталью dx^2-y^2 ионов Cu_2 , что делает первые ионы магнитно изолированными.

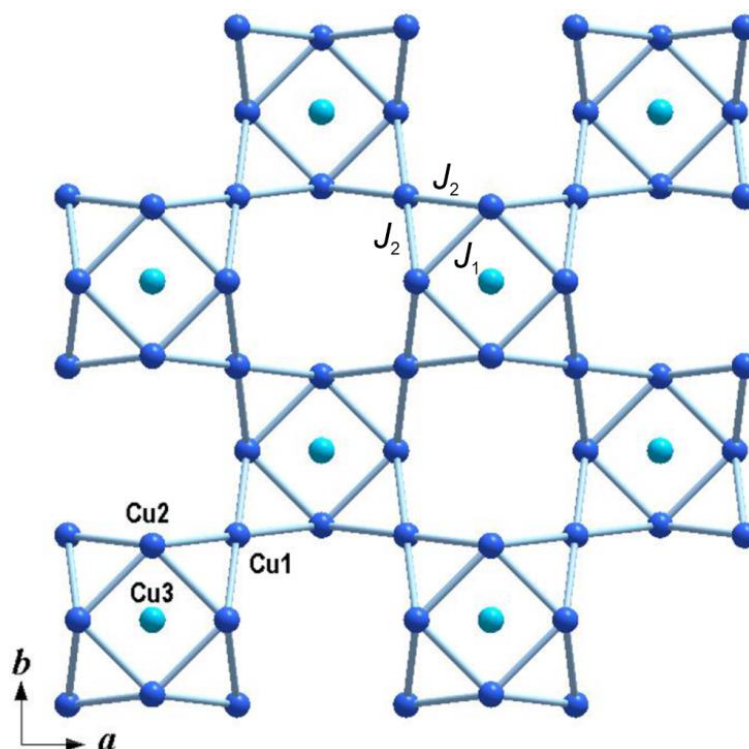


Рисунок 30. Топология магнитной подсистемы в кристаллической структуре $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$: атомы позиций Cu1 и Cu2 образуют мотив сетки квадратного кагомэ. Магнитоизолированные ионы позиции Cu3 располагаются выше и ниже плоскости сетки.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ были измерены в режимах ZFC и FC в поле $B = 1$ Тл. Обе кривые практически совпадают и демонстрируют небольшой подъем с понижением температуры, как показано на рисунке 31 для кривой $\chi(T)$, измеренной в режиме FC. В интервале температур 150 – 300 К кривая $\chi(T)$ может быть описана законом Кюри – Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$$

с добавлением не зависящего от температуры слагаемого χ_0 . Параметры, полученные из аппроксимации, составили: $C = 2.69$ э.м.е./моль К, $\Theta = -212$ К и $\chi_0 = 1.15 \times 10^{-3}$ э.м.е./моль. Значение константы Кюри C приводит к значению g -фактора ионов Cu^{2+} $g = 2.028$. Отрицательное значение температуры Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. Эти данные согласуются с правилами Гуденафа-Канамори-Андерсона, поскольку углы между магнитно-активными ионами в модели квадратного кагоме составляют $\text{Cu1-O-Cu2} = 115.25^\circ$ и $\text{Cu2-O-Cu2} = 107.59^\circ$. Отношение температуры Вейсса Θ к самой низкой температуре измерений, $T = 2$ К, составляет ~ 100 , что указывает на сильную фрустрацию магнитных обменных взаимодействий. Следует отметить, что собственное

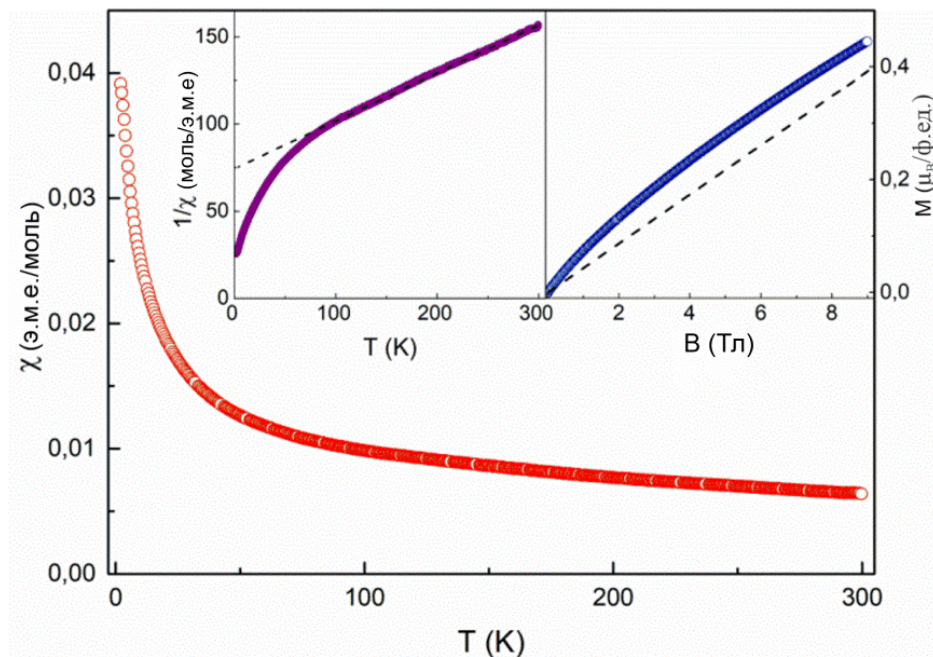


Рисунок 31. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ для $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$, измеренные в поле $B = 1$ Тл в FC-режиме. На левой вставке представлена температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости, где штриховая линия — интерполяция закона Кюри — Вейсса на низкие температуры. На правой вставке представлена кривая намагничивания, измеренная при $T = 2$ К.

поведение медной подсистемы типа квадратного кагомэ, образованной катионами позиций Cu1-Cu2, маскируется предположительно парамагнитным откликом ионов Cu3. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости показана на левой вставке к рисунку 31. При понижении температуры кривая $\chi^{-1}(T)$ отклоняется вниз от чисто парамагнитного отклика, показанного штриховой линией. Полевая зависимость намагниченности M , измеренная при температуре 2 К, представлена на правой вставке к рисунку 31. В поле $B = 9$ Тл намагниченность достигает лишь нескольких процентов от намагниченности насыщения. Выпуклый характер этой кривой может быть связан с откликом парамагнитных ионов Cu3.

Измерение температурной зависимости удельной теплоемкости подтверждает отсутствие дальнего магнитного упорядочения вплоть до температуры 2 К, как показано на рисунке 32. При температуре около 100 К значение удельной теплоемкости далеко от предела Дюлонга-Пти, который превышает 1000 Дж/мольК для $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$. Измерение теплоемкости при сверхнизких температурах также подтверждает, что $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$ является потенциальным кандидатом на реализацию квантового основного состояния спиновой жидкости. Кривая $C_p(T)$ при самой низкой температуре подчиняется зависимости T^2 , что свидетельствует о двумерном характере магнитной подсистемы; упорядочение отсутствует вплоть до 0.05 К [Liu et al., 2022].

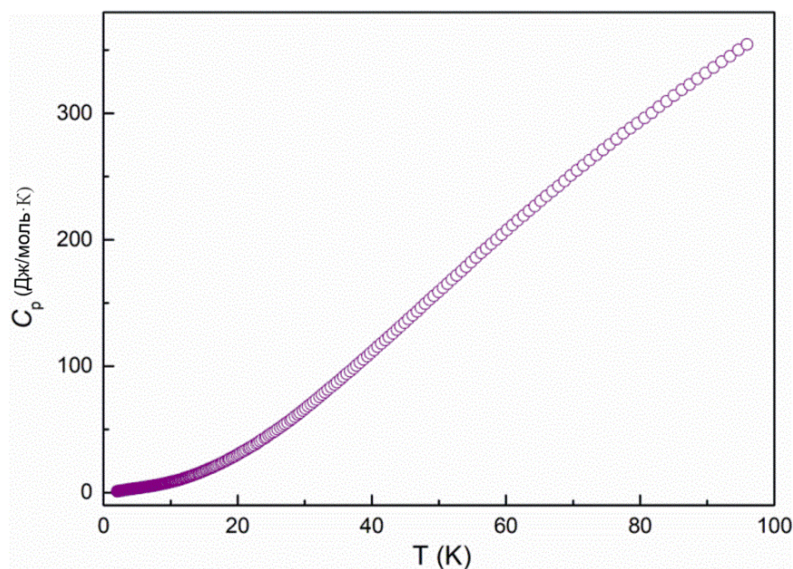


Рисунок 32. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p для $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$.

Структурные взаимосвязи с родственными соединениями. Изученный оксо-купрат фосфат хлорид натрия и висмута, $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$, является новым членом семейства полиоксокупратов [Kondinski & Monakhov, 2017], включающего природные фазы с кластерными медными полианионами [Britvin et al., 2020; Krivovichev, 2020], многие из

которых представляют собой минералы вулканического происхождения. В частности, композитная фаза $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$ структурно связана с сульфатными минералами фумарол: набокоитом, $\text{KCu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ и атласовитом, $\text{KCu}_7\text{Fe}^{3+}\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$ [Popova et al., 1987; Pertlik & Zemann, 1988] а также синтетическим Al-аналогом атласовита, полученном в результате твердофазной реакции при 873 К [Fujihala et al., 2020] (Таблица 8).

Основным структурным фрагментом перечисленных минеральных и синтетических фаз является кластер, состоящий из одного центрального атома Bi (или Te), окруженного восемью атомами меди по вершинам искаженного скрученного куба и одного дополнительного атома Cu, Fe или Al, как показано на рисунке 33а. Кристаллохимические различия обсуждаемых фаз обусловлены характером координационного окружения медных атомов лигандами O/Cl, а также составом солевого фрагмента. Так координация атомов Cu в структурах изотипных сульфатных минералов набокоита, атласовита и их синтетического Al-содержащего аналога отличается от координации в кристаллической структуре $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$. Как видно из рисунков 28а и 33б при сравнении медных полиэдров, образующих структуры нашей фазы и набокоита, плоская квадратная координация Cu1O_4 в нашей структуре преобразуется в искаженный октаэдр в набокоите с учетом двух атомов O, удаленных от Cu1 на 2.408 Å. Пирамидальная координация атомов Cu2 изменяется на октаэдрическую в случае набокоита, в то время как одна и та же тетрагонально-пирамидальная координация $\text{Cu3O}_4\text{Cl}$ остается неизменной в обеих структурах. Закономерно, наблюдаются различия в длинах связей Cu – O/Cl, характеризующие фосфатные и сульфатные фазы (таблица 8). Дополнительные лиганды O в координации атомов Cu2 принадлежат дополнительным сульфатным тетраэдрам (S2O_4) в набокоите, $\text{KCu}_6\text{CuTeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$, по сравнению со структурой $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2.23}\text{OH}_{0.77})$, где аналогичные фосфатные тетраэдры отсутствуют. Описанные различия в структуре и связях отражаются в изменении симметрии и параметров элементарных ячеек сульфатов, с одной стороны, и исследованного нами фосфата, с другой (таблица 8). Заметим, что топология магнитных подструктур нашего соединения и набокоита аналогичны (рис. 30). В случае атласовита, медная подструктура типа квадратного кагомé дополнена атомами железа.

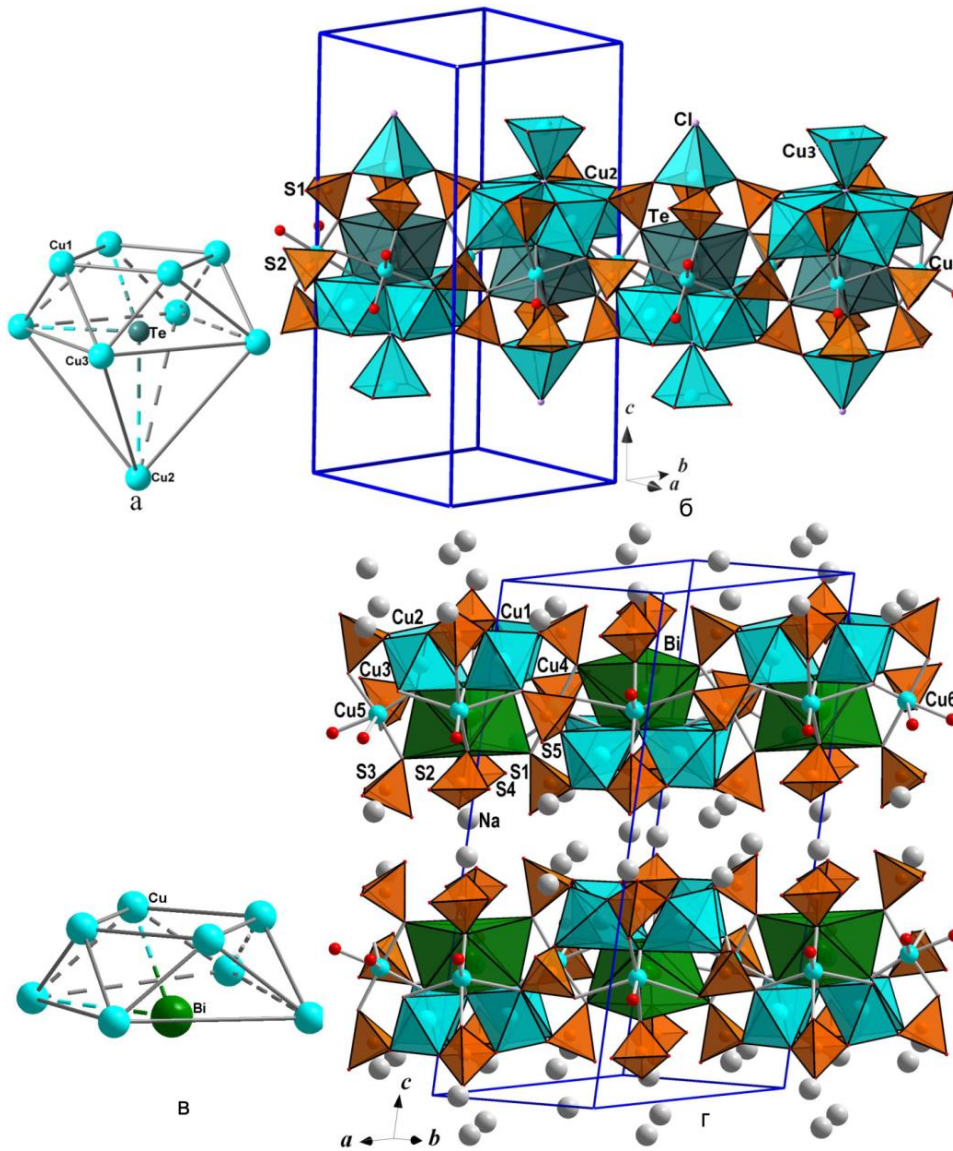


Рисунок 33. (а) Bi/Te-центрированный кластер с девятью Cu атомами в его вершинах, как основной структурный фрагмент $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{Bi}(\text{PO}_4)_4\text{O}_4(\text{Cl}_{2,23}\text{OH}_{0,77})$, минералов набокоита, атласовита и его синтетического аналога $\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$. (б) Фрагмент кристаллической структуры минерала набокоита, $\text{KCu}_6\text{CuTeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$. (в) Bi-центрированный кластер с восемью Cu вершинами в кристаллической структуре эласмохлоита. (г) Чередующиеся слои, построенные из блоков $[\text{Cu}_6\text{BiO}_4]$ или атомов Na в структуре эласмохлоита.

Таблица 8. Состав, кристаллохимические характеристики, и некоторые межатомные расстояния для природных и синтетических оксокупратов, в структурах которых медная подсистема имеет

Минерал/Формула	Параметры э.яч. $a, c/a, Z$ $b, c(\text{Å}) \beta (^{\circ})$, $V \text{Å}^3$	Пр.гр.	Си-центрированные полиэдры и Cu–O/Cl расстояния, Å	ссылка
$\text{Na}_6\text{Cu}_6\text{CuBiO}_4(\text{PO}_4)_4(\text{Cl}_2\text{OH})$	10.018(1) 10.855(1) 1089.3(1)	$P4/nmm$ 2	Cu1O ₄ квадрат: Cu1–O 1.938x2, 1.952x2 Cu2O ₄ Cl пирамида: Cu2–O 1.929x2, 1.964x2, Cu2–Cl 2.916 Cu3O₄Cl тетрагональная пирамида: Cu3–O 1.959x4, Cu3–Cl 2.953	Наши данные
Набокоит $\text{KCu}_6\text{CuTeO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$	9.833(1) 20.591(2) 1990.9(2)	$P4/ncc$ 4	Cu1O ₆ октаэдр: Cu1–O 1.975x2, 1.989x2, 2.408x2 Cu2O ₅ Cl октаэдр: Cu2–O 1.935–2.200, Cu2–Cl 2.553 Cu3O₄Cl тетрагональная пирамида: Cu3–O 1.972x4, Cu3–Cl 2.769	Pertlik & Zemann, 1988
Атласовит $\text{KCu}_6\text{FeBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$	9.86(2) 20.58(2) 2000.8(4)	$P4/ncc$ 4	Нет данных	Popova et al., 1987
$\text{KCu}_6\text{AlBiO}_4(\text{SO}_4)_5\text{Cl}$	9.8248(9) 20.5715(2) 1985.7(2)	$P4/ncc$ 4	Cu1O ₅ Cl октаэдр: Cu1–O 1.906–2.255, Cu1–Cl 2.770 Cu2O ₆ октаэдр: Cu2–O 1.942x2, 2.143x2, 2.447x2	Fujihala et al., 2020
Эласмохлоит $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$	10.1273(9) 10.1193(8) 21.112(2) 102.272(8) 2114.1(3)	$P2_1/n$	**Cu5O ₆ октаэдр: Cu5–O 1.86–2.66 Cu6O ₆ октаэдр: Cu6–O 1.93–2.57 Cu(1–4)O ₅ пирамиды: Cu(1–4)–O 1.87–2.26	Pekov et al., 2019
Фавроит $\text{PbCu}_6\text{BiO}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$	9.860(4) 9.700(5) 943.03	$P4/n$	Cu1O ₆ октаэдр: Cu1–O 1.9571x2, 1.9616x2, 2.4608x2 Cu2O ₆ октаэдр: Cu2–O 1.943–2.875	Mills et al., 2014

* Жирным шрифтом выделены атомы Cu, Fe и Al, которые образуют кластеры с девятью вершинами в структурах фосфата и сульфатов (за исключением эласмохлоита и фавроита) **Нумерация Си-полиэдров соответствует оригинальной статье.

Другой оксосульфат фумарольного происхождения - минерал эласмохлоит, $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$, кристаллизуется в моноклинной симметрии. Его псевдотетрагональная кристаллическая структура близка к описанным выше структурам минералов и синтетического аналога. Основное отличие структуры эласмохлоита связано с отсутствием в его составе атомов Cl, что приводит к альтернативному типу оксо-купратного модуля. “Кластер эласмохлоита” не включает дополнительный атом Cu, Fe или Al, как кластеры минералов набокоита, атласовита и их синтетических аналогов (таблица 8, рисунок 33). Как следствие, слои из атомов Na расположены между слоями, построенными из модулей $[\text{Cu}_6\text{BiO}_4]$ и сульфатных тетраэдров (рисунок 33г). Не связанные в направлении $[001]$ пирамидами MO_4Cl ($M = \text{Cu}, \text{Fe}$ или Al), слои состава $[\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5]$ в структуре эласмохлоита смещены друг относительно друга вдоль оси a , обеспечивая, таким образом, моноклинное искажение структуры.

Структурно связанным с описанными выше сульфатами является вторичный минерал фавроит $\text{PbCu}_6\text{BiO}_4(\text{SeO}_3)_4(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Таблица 8) [Mills et al., 2014]. Bi-центрированный кластер в его кристаллической структуре подобен кластеру эласмохлоита. Группировки SeO_3 фавроита играют роль сульфатных групп типа SiO_4 , «гидроксидный» фрагмент и молекула воды соответствует S_2O_4 и атому Cl в структурах сульфатных минералов атласовита и набокоита. Межслоевое пространство в структуре фавроита занято катионами свинца. В работе [Mills et al., 2014] также отмечалось, что кристаллические структуры фавроита, набокоита и атласовита можно рассматривать, как производные от структуры минерала мердочита $\text{Cu}_6\text{PbO}_{8-x}(\text{Cl},\text{Br})_{2x}$.

Подчеркнем, что важной структурной особенностью для проявления нетривиальных магнитных свойств, а именно свойств спиновой жидкости, всех рассмотренных синтетических и минеральных фаз (Таблица 8) является наличие медь-кислородных слоев с топологией типа квадратного кагоме. При этом важное отличие таких магнитоактивных слоевых фрагментов, влияющее на сценарий формирования квантового основного состояния, заключается в их симметрии. Самой высокосимметричной медь-кислородной постройкой является слой в кристаллической структуре нашего соединения. Это означает, что между атомами позиций Cu1 и Cu2 существует только два разных по энергетике сверхобменных взаимодействия, J_1 и J_2 (рис. 30). В то время как в структурах сульфатных минералов три обмена в треугольном фрагменте квадратного кагоме слоя неэквиваленты, $J_1 \neq J_2 \neq J_3$. Таким образом, представляет фундаментальный интерес сопоставление свойств рассмотренных соединений с различными типами искажений медь-кислородного слоя.

2.3. Особенности кристаллохимии и низкоразмерный магнетизм дифосфатов $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Два новых медь-содержащих дифосфата $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ были получены методом спонтанной кристаллизации при температурах 650° и 750°C , соответственно. Смесь реактивов, взятых в мольных соотношениях (Таблица 9) тщательно перетирали, помещали в тигли и нагревали до максимальной температуры, затем медленно охлаждали в течение 2-ух суток. Прозрачные, голубые, изометричные ($\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$) (рисунок 34а) и пластинчатые ($\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$) (рисунок 34б) кристаллы извлекали механическим способом после промывания полученных продуктов синтеза в воде. Качественный рентгеноспектральный микроанализ кристаллов показал наличие в их составе атомов Rb, Cu, P и O.

Таблица 9. Мольные соотношения компонентов в экспериментах по синтезу дифосфатов меди и рубидия

Соединение	Rb_2CO_3	CuO	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
$\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	1	1	2
$\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	2	3	6

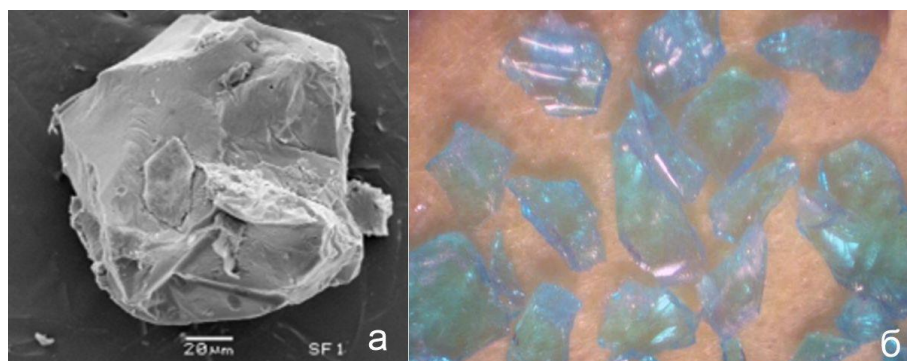


Рисунок 34. Фото кристаллов дифосфатов рубидия и меди, демонстрирующие их морфологию: (а) – ксеноморные $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ (СЭМ), (б) пластинчатые $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (оптический микроскоп).

Первоначально соединение $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ (далее $\alpha\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$) было получено методом твердофазного синтеза при использовании RbNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ нитратов и дифосфата $(\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$ при температуре 650°C [Chernyatieva et al., 2008]. Сообщалось, что основу его кристаллической структуры составляют слои состава $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}_{\infty}$ между которыми располагаются катионы Rb^+ . Полученный нами дифосфат $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ является новой полиморфной разновидностью с кристаллической структурой каркасного типа.

Кристаллы $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ являются рубидиевым аналогом $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ дифосфата, синтезированного ранее из раствора расплава $\text{CsCl}_2/\text{CsI}_2$ [Ranmohotti et al., 2006]. Был получен и

ряд твердых растворов в виде порошковых образцов составов $Cs_{2-x}Rb_xCu_3P_4O_{14}$, где $x=0.33, 0.50, 0.80$; причем авторами утверждалось об ограниченной возможности замещения катионов цезия на меньший по размеру катион рубидия, т.е. $x_{max}=0.8$.

Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур новых дифосфатов $\beta-Rb_2CuP_2O_7$, $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ представлены в Таблице 10; таблицы Пб-П9 содержат координаты базисных атомов, эквивалентные анизотропным тепловые поправки и результаты расчета локального баланса валентностей [Brown & Altermatt, 1985].

Таблица 10. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения моноклинных структуры $\beta-Rb_2CuP_2O_7$, $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$

Химическая формула	$\beta-Rb_2CuP_2O_7$	$Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$
M	408.42	709.47
Пространственная группа, Z	Cc, 4	$P12_1/c1, 2$
a, Å	7.0020(10)	7.7119(8)
b, Å	12.751(3)	10.5245(9)
c, Å	9.773(2)	7.8034(9)
$\beta, ^\circ$	110.93(3)	103.862(5)
V, Å ³	815.0(3)	614.9(1)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.329	3.832
Излучение $\lambda, \text{Å}$	MoK α , 0.71069 (графитовый монохроматор)	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	14.934	13.607
T, K	293(2)	293(2)
Размер образца, мм	0.05×0.07×0.11	0.12×0.08×0.06
Дифрактометр	Xcalibur-S-CCD	
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	
Учет поглощения	эмпирический	
T_{max}, T_{min}	0.615, 0.791	0.583, 0.340
R_{w}, R_{σ}	0.0748, 0.0817	0.0389, 0.0180
θ_{max} , град	29.99	27.50
Пределы h, k, l	$-9 \leq h \leq 9$ $-17 \leq k \leq 17$ $-13 \leq l \leq 13$	$-9 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 13$ $-10 \leq l \leq 10$
Число отражений: измеренных/ независимых (NI) / наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)(N2)$	10989/2380/1902	11697/1403/1361
Метод уточнения	МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	109	106
Весовая схема	$1/[s^2(Fo^2) + (0.01P)^2]$ где $P=(Fo^2 + 2Fc^2)/3$	$1/[s^2(Fo^2)+(0.018P)^2+5.3P]$
$R_1/\omega R_2$ (по N1)	0.0490/0.0449	0.0317/0.0692
$R_1/\omega R_2$ (по N2)	0.0347/0.0433	0.0304/0.0687
S	0.865	1.136
Параметр Флэка	0.044(8)	-
$\rho_{max}/\Delta\rho_{min}, \text{э/Å}^3$	0.700, -0.676	0.935, -0.925

2.3.1. Кристаллическая структура β -Rb₂CuP₂O₇, как представителя морфотропной серии дифосфатов меди и щелочных металлов.

В кристаллической структуре новой полиморфной модификации β -Rb₂CuP₂O₇ атомы меди одной кристаллографически независимой позиции координируются четырьмя атомами кислорода на расстояниях 1.908(3) – 1.946(4) Å, образуя в соответствии с эффектом Яна-Тейлера сильно-искаженный квадрат или весьма сплюснутый тетраэдр. Среднее значение межпланарных углов больше 90° (Таблица 11), при этом значения диагональных углов сокращены до 150.64(16)° и 160.06(16)°. Пятый атом кислорода O7 (рисунок 35) удален на расстояние 2.774(4) Å и достраивает CuO₄- полиэдр до искаженной тетрагональной пирамиды.

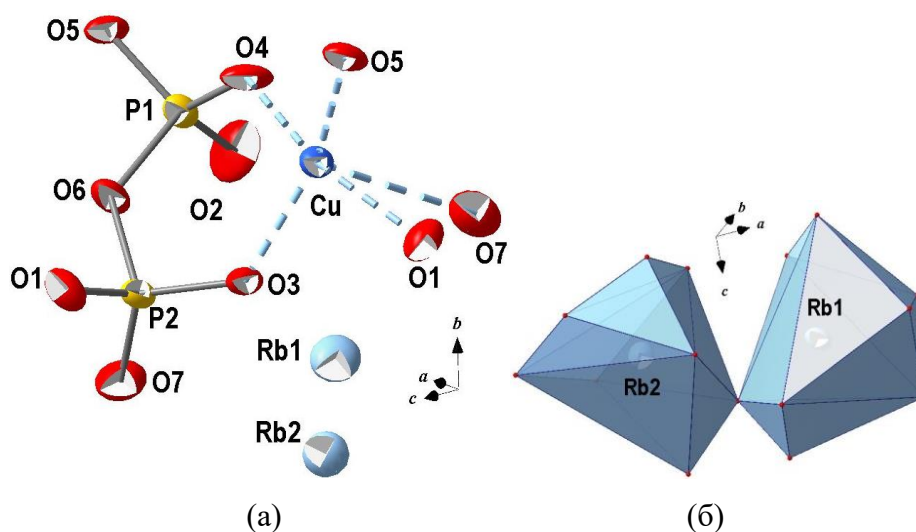


Рисунок 35. Координация катионов в кристаллической структуре β -Rb₂CuP₂O₇. (а) - Независимый фрагмент, эллипсоиды тепловых колебаний атомов представлены с 70% вероятностью, (б) – восьмивершинники атомов рубидия.

Таблица 11. Межатомные расстояния (Å) и некоторые валентные углы (°) для β -Rb₂CuP₂O₇

P1 – тетраэдр		P2 – тетраэдр		Cu – пятивершинник	
P1 – O2	1.468(4)	P2 – O7	1.484(4)	Cu – O4	1.908(3)
O5	1.512(4)	O3	1.519(4)	O5	1.909(3)
O4	1.533(3)	O1	1.534(4)	O3	1.934(4)
O6	1.608(4)	O6	1.609(4)	O1	1.946(4)
<P1 – O>	1.530	<P2 – O>	1.536	<Cu – O>	1.924
				O7	2.774(4)
∠ POP=130.3(2)°; расстояние P2 – Cu 2.834(2)					
Rb1–восьмивершинник		Rb2– восьмивершинник		Углы:	

Rb – O1	2.822(3)	Rb – O7	2.831(4)	∠ O5 – Cu – O4	93.17(17)
O3	3.003(4)	O2	2.916(3)	O3 – Cu – O3	95.83(16)
O5	3.007(3)	O6	2.980(4)	O3 – Cu – O1	90.89(16)
O7	3.040(4)	O4	3.135(4)	O1 – Cu – O5	90.03(16)
O6	3.070(4)	O3	3.150(4)	O5 – Cu – O3	150.64(16)
O4	3.089(4)	O2	3.161(4)	O1 – Cu – O4	160.06(16)
O7	3.148(4)	O5	3.186(4)	O3 – Cu – O7	92.25(15)
O2	3.153(4)	O1	3.231(4)	O3 – Cu – O7	99.49(15)
<Rb1 – O>	3.041	<Rb2 – O >	3.074	O4 – Cu – O7	113.73(14)
				O5 – Cu – O7	61.40(14)
				O1 – Cu – O7	

Заметим, что в изученных ранее фосфатах с общей формулой $A\frac{1}{2}CuP_2O_7$, где $A=Li, Na, (Na, Ag)$ [Etheredge & Hwu, 1995; Gopalakrishna et al., 2008; Bennazha et al., 2002] атомы двухвалентной меди демонстрируют квадратную координацию, в случае представителей обсуждаемого семейства с катионами $A=Na, K, (Na,Cs), Rb$ – тетрагонально-пирамидальное окружение по кислороду [Erragh et al., 1995; Maadi et al., 1995; Чернятьева и др., 2009; Chernyatieva et al., 2008; Huang & Hwu, 1998]. Координация [4+1] наблюдалась и в кристаллических структурах таких медь-содержащих фосфатов щелочных металлов, как: $RbCuPO_4$ [Henry et al., 2010], $K_3Cu[(P_2O_7)H(P_2O_7)]$ [Effenberger, 1987] и др. Межатомное расстояние $Cu-O_{\text{апикальный}}$ варьирует при этом в широких пределах, не превышая значения 2.4 Å.

Атомы фосфора занимают две независимые кристаллографические позиции, P1 и P2, формируя тетраэдры, связанные общей вершиной в дифосфатные группировки. Расстояния P–O до мостикового атома кислорода в P_2O_7 группе увеличены до 1.608(4) Å и 1.609(4) Å для P1 и P2 тетраэдров, соответственно. Средние значения расстояний фосфор-кислород, равные 1.530 Å и 1.536 Å, находятся в соответствии с обычно наблюдаемыми для фосфатных тетраэдров. P_2O_7 группа имеет заторможенную конформацию, значение $\angle POP = 130.3(2)^\circ$ чуть больше соответствующих величин для других соединений типа $A\frac{1}{2}CuP_2O_7$. Так максимальное значение для Na, Cs – представителя составило 122.5° .

Тетраэдр $P1O_4$ связывается с CuO_5 полиэдром, деля общую вершину. В свою очередь $P2O_4$ тетраэдр делит с медным пятивершинником общее ребро. В результате наблюдается укороченное расстояние $P2-Cu$ равное 2.834(2) Å. Подобное реберное сочленение медь-фосфорных полиэдров встречается в структурах фосфатов редко. Так, в структуре $KCuPO_4$ [Effenberger, 1984] расстояние $Cu-P$, равное 2.846 Å, чуть больше установленного нами для β -

$\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$. В работе [Henry et al., 2010] для одной из полиморфных модификаций RbCuPO_4 с каркасом типа ABW наблюдалось еще более укороченное расстояние Cu–P, равное 2.676(9) Å. В кристаллической структуре этого соединения один из двух тетраэдров фосфора делит общее ребро с атомом меди в тетрагонально-пирамидальной координации. Наблюдаемая значительная разница в расстояниях Cu–P связана с тем, что общее ребро (между $[\text{CuO}_5]$ и $[\text{PO}_4]$ -полиэдрами) в случае ортофосфата является основанием пирамиды, в случае дифосфата – ее боковым ребром.

Кристаллическая структура $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ может быть описана, как паракаркас смешанного типа состава $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]_{\infty}^{2-}$, состоящий из связанных вершинами и ребрами CuO_5 полиэдрами и P_2O_7 группами (рисунок 36). Атомы кислорода O2, тетраэдры P1O_4 , остаются не связанными с другими полиэдрами анионного паракаркаса (рисунок 36). Расчет локального баланса валентностей (таблица П7) показал, что именно этот атом кислорода является одним из наиболее «недосыщенных» катионными валентными усилиями. Этот факт, наряду с направленностью соответствующей вершины тетраэдра P1O_4 внутрь канала кристаллической структуры, является основанием возможного ионного обмена Rb^+ на более высокозарядные катионы, например Ba^{2+} или Sr^{2+} .

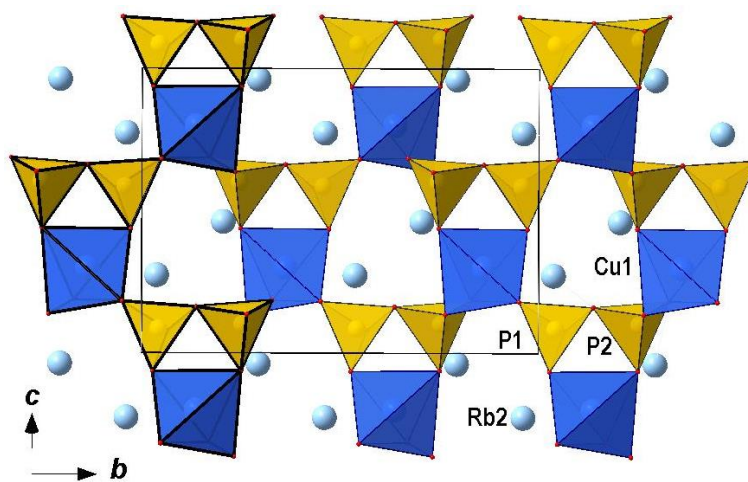


Рисунок 36. Кристаллическая структура $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$. Жирной линией выделена цепочка из дифосфатных групп и полиэдров меди, вытянутая вдоль направления $[001]$.

Анионный паракаркас обладает системой взаимопересекающихся открытых каналов, вмещающих катионы Rb^+ . Каналы вдоль $[001]$, $[101]$, ограниченные шестичленными кольцами из медных пятивершинников и дифосфатных групп, характеризуются размерами $\sim 5.0 \times 5.5$ Å, вдоль $[110]$ $\sim 4.0 \times 8.5$ Å (рисунок 37). Открытые каналы вдоль направления $[100]$ ограничены закрученными по спирали цепочками из полиэдров меди и фосфора (рисунок 36) с размерами $\sim 5.0 \times 5.5$ Å. Катионы рубидия координируются восемью атомами кислорода (рисунок 35),

занимая две кристаллографически независимые позиции, с расстояниями Rb1–O=2.822(3)-3.153(4) Å и Rb2–O=2.831(4)-3.231(4) Å.

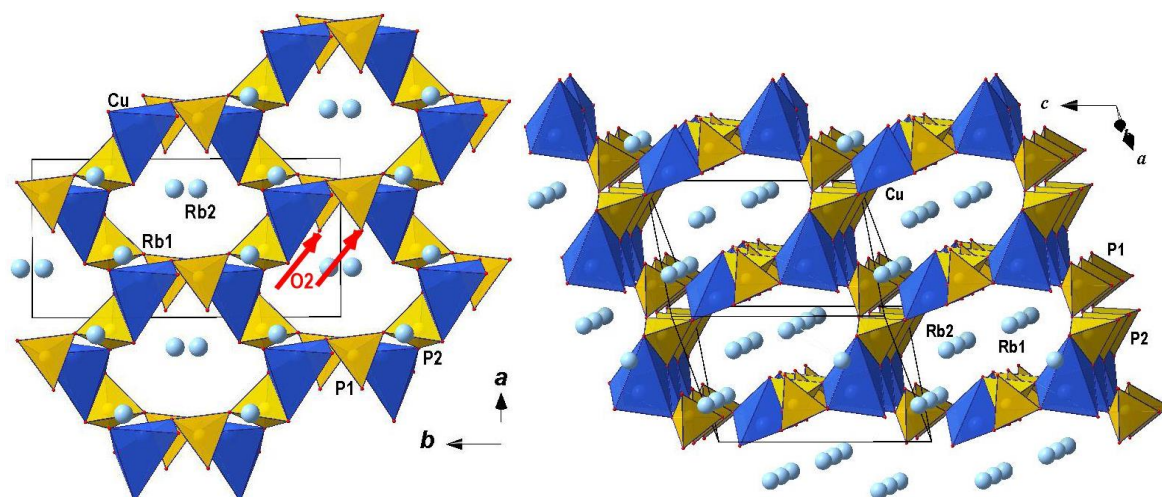


Рисунок 37. Система открытых взаимопересекающихся каналов, заполненных катионами рубидия в кристаллической структуре β -Rb₂CuP₂O₇: (а) проекция ху, стрелками показаны висячие атомы кислорода тетраэдра P1, обращенные внутрь канала. (б) – аксонометрическая проекция.

Как было показано в нашей работе [Шванская и др., 2012] дифосфаты меди и щелочных металлов семейства $A\frac{1}{2}CuP_2O_7$ можно разделить на три группы на основании размерности их смешанных анионных построек, а именно: ленточные, слоистые и каркасные (таблица 11). Заметим, что дифосфаты натрия и рубидия образуют по две полиморфные модификации, каждая из которых является конечным представителем одной группы, и начальным следующей. Для представителей каждой группы характерна одинаковая топология анионной части кристаллических структур, которая приспособливается к катионам щелочных металлов или аммония, испытывая различные деформации. Основным структурным фрагментом анионной подструктуры для всех групп является полиэдр меди Cu^{2+} с замкнутой на его ребре дифосфатной группой $(P_2O_7)^{4-}$. В зависимости от сорта катиона A^+ медь-фосфорные фрагменты объединяются разными способами, образуя структурные мотивы различной размерности.

В структурах первой группы можно выделить «зигзагообразные» ленты состава $[Cu(P_2O_7)]_{\infty}^{2-}$ из чередующихся квадратов меди и замкнутых на них дифосфатных группировок (Рисунок 38а, б). Li- и Na- содержащие дифосфаты, несмотря на одинаковые пространственные группы и близкие значения параметров элементарных ячеек, не являются изоструктурными (Таблица 12). Строение анионной части их структур схоже, строение катионной части структур отличается, ввиду реализации для катионов лития и натрия различных координационных полиэдров: – тетраэдров и – искаженных октаэдров, соответственно. В случае частичного изоморфного

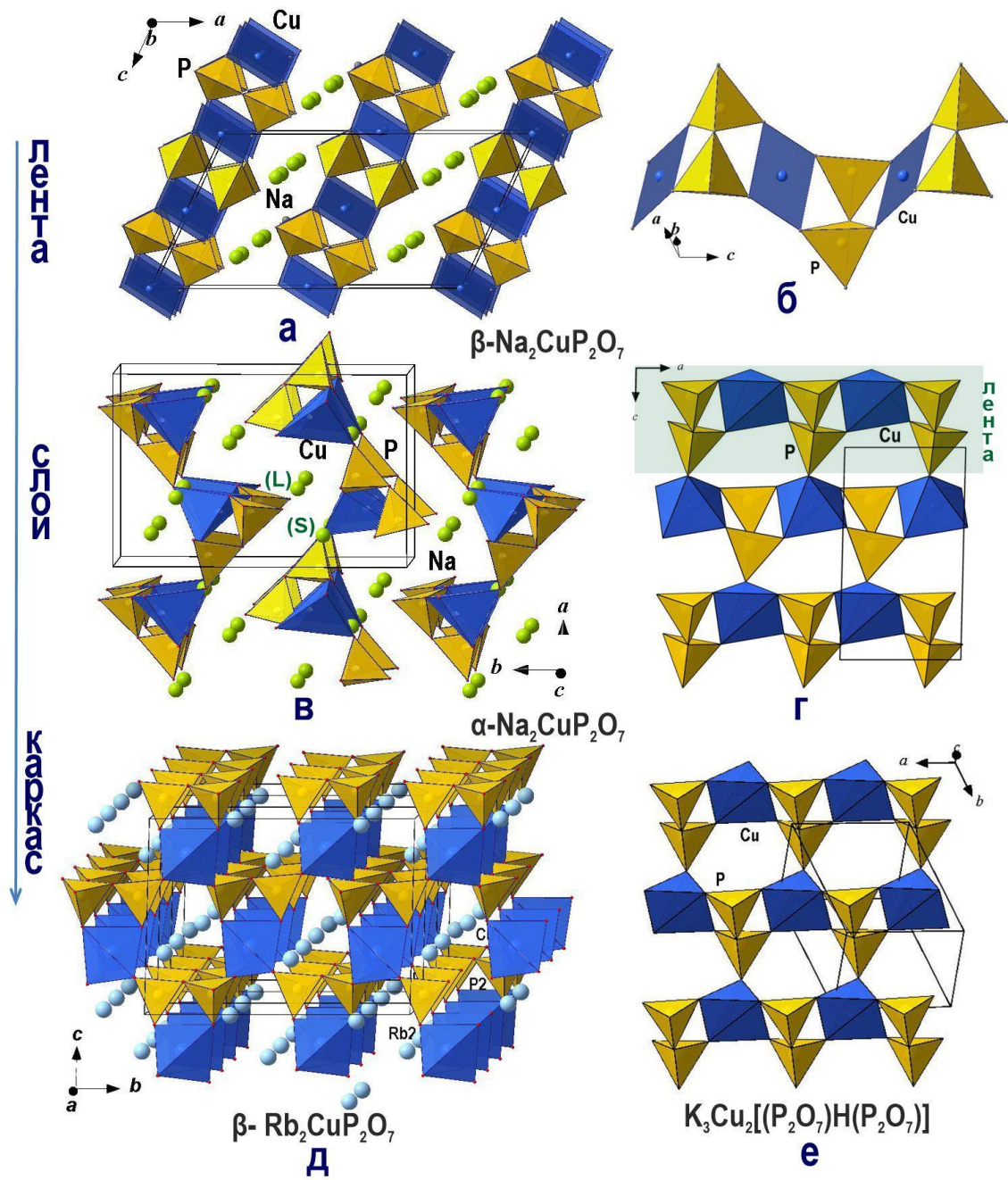


Рисунок 38. Кристаллические структуры дифосфатов меди на примере натриевых и рубидиевой разновидностей.

Таблица 12. Кристаллографические характеристики и некоторые кристаллохимические параметры соединений семейства $A\frac{1}{2}CuP_2O_7$

Соединение	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å <i>β</i> , град	<i>c</i> , Å	R_{A+} , Å	КЧА ⁺	∠ POP, °; Cu-O _{апик} , Å	R_{hkl}	Ссылка
Ленточный тип структуры									
Li ₂ CuP ₂ O ₇	C12/c1	15.303(2)	4.8600(8) 114.76(1)	8.604(1)	0.59	4	121.48(14)	0.048	Spirlet et al., 1993
		15.3360(14)	4.8733(13) 114.795(10)	8.6259(16)				0.075	Gopalakrishna et al., 2008
β-Na ₂ CuP ₂ O ₇	C12/c1	14.715(1)	5.704(2) 115.14(1)	8.066(1)	1.02	6	120.29(3)	0.020	Etheredge & Hwu, 1995
Na _{1.12} Ag _{0.88} CuP ₂ O ₇	C12/c1	15.088(2)	5.641(1) 116.11(1)	8.171(1)	1.09*	6	120.17(8)	0.049	Bennazha, et al., 2002
Слоистый тип структуры									
α-Na ₂ CuP ₂ O ₇	P12 ₁ /n1	8.823(3)	13.494(3) 92.77(3)	5.108(2)	1.15*	7, 8	118.66(10) 2.388(2)	0.024	Erragh et al., 1995
KNaCuP ₂ O ₇	P12 ₁ /n1	5.176(3)	13.972(5) 91.34 (2)	9.067(3)	1.28*	7 _{Na} , 9 _K	119.01(11) 2.3225(19)	0.020	Fitouri & Boughzala et al., 2018
NaCsCu(P ₂ O ₇)	Pmn2 ₁	5.147(2)	15.126(3)	9.717(5)	1.45*	нет данных		0.0660	Чернятьева и др., 2009
NaCsCu _{0.65} Mn _{0.35} P ₂ O ₇	Cmc2 ₁	5.208(2)	15.073(5)	9.708(3)	1.45*	7 _{Na} , 9 _{Cs}	122.5(3) 2.098(8)	0.021	Huang & Hwu, 1998
α-K ₂ CuP ₂ O ₇	Pbnm	9.509(4)	14.389(6)	5.276(2)	1.51*	7, 9	120.4(4) 2.363(7)	0.046	Maadi et al., 1995
Rb _{1.5} (NH ₄) _{0.5} CuP ₂ O ₇	Pnma	15.146	5.183	10.096	1.57*	9 _{Rb} , 8 _{Rb} , 7 _N	123.3(9) 2.237(21)	0.0656	Чернятьева и др., 2019
α-Rb ₂ CuP ₂ O ₇	Pmcn	5.183	10.096	15.146	1.61	нет данных			Chernyatjeva et al., 2008
Каркасный тип структуры									
β-Rb ₂ CuP ₂ O ₇	Cc	7.002(1)	12.751(3) 110.93(3)	9.773(2)	1.61	8	130.3(2) 2.774(4)	0.0347	[Шванская и др., 2012]
Cs ₂ CuP ₂ O ₇	Cc	7.460(6)	12.973(10) 111.95(2)°	9.980(8)	1.74	8	128.4(4) 3.02(9)	0.0444	Mannasova et al., 2015

* усредненное значение для различных координационных чисел или сортов атомов

замещения катионов Na^+ на Ag^+ наблюдается «распрямление» лент, увеличение расстояния между ними, и связанное с этим увеличение параметра a (Таблица 12).

Кристаллические структуры второй группы могут быть описаны, как образованные из гофрированных слоев состава $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]_{\infty}^{2-}$ с катионами меди в тетрагонально-пирамидальной координации (Рисунок 38в). Ленты, формирующие такой слой, отличаются от лент в структурах соединений I-ой группы расположением дифосфатных групп относительно плоскости такой одномерной постройки, т.е. фактически, ленты являются геометрическими изомерами [Hawthorne, 1983; Krivovichev & Burns, 2003, Mannasova et al., 2015]. В структурах I-ого типа ленты зигзагообразные, не связанные вершины дифосфатных групп располагаются выше и ниже плоскости ленты (Рисунок 38б). В случае слоистых структур - ленты плоские, свободные вершины P_2O_7 групп располагаются по одну сторону от плоскости ленточного фрагмента, как показано на рисунке 38г на примере α - модификации дифосфата меди и натрия [Erragh et al., 1995]. Ленты объединяются в гофрированный слой, так что «носики» медных пирамид соседних лент разнонаправлены.

Согласно литературным данным, $\alpha\text{-Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [Erragh et al., 1995] и $\alpha\text{-K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [Maadi et al., 1995] кристаллизуются в разных сингониях (Таблица 12). Слои $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]_{\infty}^{2-}$ в калиевом аналоге более симметричны: центры CuO_5 полиэдров и P_2O_7 групп лежат в плоскости m . Дифосфат состава $\text{KNaCuP}_2\text{O}_7$ [Fitouri & Boughzala et al., 2018] изоструктурен натриевому аналогу, $\alpha\text{-Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$. В кристаллической постройке $\text{KNaCuP}_2\text{O}_7$ катионы K^+ с большим ионным радиусом закономерно занимают позиции типа L (*large*) с $\text{KЧ}=9$, в то время как катионы натрия с меньшим радиусом координируются 7-ю атомами кислорода, занимая позиции S(*small*)-типа (рисунок 38в). Авторами работы [Fitouri & Boughzala et al., 2018] предпринималась попытка получить твердые растворы с различным соотношением Na/K, однако во всех случаях кристаллизовался $\text{KNaCuP}_2\text{O}_7$, с упорядоченным распределением K^+ и Na^+ по собственным позициям. Для кристаллических структур двойных¹ дифосфатов $\text{NaCsCu}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{P}_2\text{O}_7$ [Huang & Hwu, 1998], $\text{NaCsCu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ [Чернятьева и др., 2009] и $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{CuP}_2\text{O}_7$ характерны различные ромбические пространственные группы (Таблица 12), что определяется типом щелочных катионов влияющих на степень деформации медь-фосфор-кислородных слоев и их взаимное расположение. В работе [Чернятьева и др., 2019] было показано, что кристаллические структуры $\text{Rb}_{1.5}(\text{NH}_4)_{0.5}\text{CuP}_2\text{O}_7$ и $\text{NaCsCu}_{0.65}\text{Mn}_{0.35}\text{P}_2\text{O}_7$ могут быть описаны в рамках OD (order–disorder) теории, как политипы с одинаковыми по симметрии ($\lambda\text{-PO } Pnm2_1$) медь-фосфор-кислородными полярными слоями состава $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]_{\infty}^{2-}$.

¹ Под двойными имеется ввиду наличие в составе атомов A разного сорта

Различная локальная симметрия слоев из атомов щелочных металлов/аммония, σ -PO $P12_1/m1$ и σ -PO $Pcm2_1$ диктуют формирование centrosимметричного $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}CuP_2O_7$ и ацентричного $NaCsCu_{0.65}Mn_{0.35}P_2O_7$ квазиполитипов. Заметим, что в кристаллических структурах двойных дифосфатов $KNaCuP_2O_7$ и $NaCsCu_{0.65}Mn_{0.35}P_2O_7$ катионы щелочного металла имеют собственные позиции. В кристаллических структурах $NaCsCu(P_2O_7)$ и $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}CuP_2O_7$ - членов обсуждаемого семейства, - сообщалось наличие смешанных/вакантных позиций щелочных металлов/аммония (Таблица 12). Этот факт, наряду с высоким R фактором расходимости для этих структур могут быть предпосылкой для поиска модуляций/сверхструктурных отражений в соответствии с предсказанной возможностью образования различных политипов [Чернятьева и др., 2019]. Возможно также, что высокий R-фактор для этих слоистых фаз связан с их псевдоромбической симметрией и наличием двойникования. Отсутствие полной опубликованной информации по слоистому Rb-аналогу [Chernyatieva et al., 2008], не позволяет провести его сравнительный анализ с другими членами данной группы.

Согласно опубликованным структурным данным для дифосфатов семейства $A \frac{1}{2} CuP_2O_7$ II-ой группы при изменении размера ионного радиуса щелочного катиона в ряду $Na \rightarrow K \rightarrow (Na/Cs) \rightarrow (Rb/NH_4)$ наблюдается различная степень деформации гофрированного анионного медь-фосфорного слоя, приводящая к его «распрямлению», с увеличением углов $Cu-O_{\text{анион}}-P$: 122.8° , 133.9° , 146.4° и 168.2° , соответственно.

Переход от слоистых к каркасным структурам (рисунок 38д) сопровождается разрывом одной из связей $Cu-O$ и образованием других связей. Так, каждый полиэдр меди оказывается связанным по вершине и/или ребру с двумя тетраэдрами фосфора, принадлежащим разным диортогруппам, и лишь одна диортогруппа остается замкнутой на его ребре. В структурах ленточного и слоистого типов на каждом медном полиэдре замкнуто две дифосфатные группы, т.е. наблюдается разрыв ленточного мотива. Тетрагонально-пирамидальная координация меди сохраняется, однако полиэдр испытывает значительную деформацию, описанную выше. При этом происходит разворот тетраэдров дифосфатной группы и увеличение угла PO_4 на $\sim 10^\circ$, по сравнению со средним значением для структур слоистого и цепочечного характера. Таким образом, при смене щелочного катиона по мере возрастания ионного радиуса A^+ , наблюдается тенденция увеличения степени полимеризации анионной подрешетки: *лента* \rightarrow *слой* \rightarrow *каркас*. На основании этих данных мы полагали, что соединение состава $Cs_2CuP_2O_7$ будет иметь каркасную структуру [Шванская и др., 2012]. Данное предположение подтвердилось позднее: кристаллическая структура $Cs_2Cu(P_2O_7)$, полученного методом твердофазного синтеза [Mannasova et al., 2015], является каркасной и кристаллизуется в структурном типе изученного нами β - $Rb_2CuP_2O_7$. Было показано также, что если рассматривать группировку $[CuP_2O_7]^{2-}$ как

основной структурный фрагмент, каркас $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ имеет топологию *dia*, структурного типа алмаза [Mannasova et al., 2015].

Интересно, что медный дифосфат калия, $\beta\text{-K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, синтезированный методом твердофазного синтеза при 600°C [Keates et al., 2014], не относится к выделенной морфотропной серии. Соединение кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $\text{P}\bar{4}2_1m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8.056(2)$, $c = 5.460(11)\text{Å}$: в его структуре связанные вершинами дифосфатные группы и медь-центрированные тетраэдры образуют слои из пятичленных колец мелилитового типа, между слоями располагаются катионы калия.

Любопытно, что в кристаллической структуре $\text{K}_3\text{Cu}_2[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)]$, полученного в гидротермальных условиях [Effenberger, 1987], слои состоят из лент, аналогичных лентам слоистых дифосфатов семейства $A_2^I\text{CuP}_2\text{O}_7$; слои отличаются ориентацией лент относительно плоскости слоя, как показано на рисунках 38г, е.

2.3.2. Кристаллическая структура и магнитное поведение $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Как видно из рисунка 39 независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ включает по два атома меди и фосфора. Атомы меди в позиции Cu1 в центре симметрии показывают искаженную октаэдрическую координацию и окружены четырьмя атомами кислорода на расстояниях Cu—O, варьирующих в интервале $1.943(3) - 1.951(3)\text{Å}$, в практически квадратно-плоской координации (Таблица 13). Два дополнительных атома кислорода на расстояниях $2.594(3)\text{Å}$ достраивают медь-кислородный квадрат до октаэдра. Полиэдры атомов меди позиции Cu2 (общее положение) более искажены, чем Cu1O_6 октаэдры: четыре атома кислорода располагаются на расстояниях $1.908(3) - 1.961(3)\text{Å}$ и два апикальных атома кислорода удалены на расстояния $2.587(3)$ и $2.811(3)\text{Å}$ (Таблица 13). Атомы фосфора занимают две кристаллографически независимые позиции, оба в тетраэдрической координации с одинаковыми средними расстояниями P—O, равными 1.538Å , чуть большими, по сравнению со средними расстояниями для $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ (1.530Å и 1.536Å). Расстояния P—O до мостикового кислорода в дифосфатной группе удлинены $\text{P1—O5} = 1.610(3)$ и $\text{P2—O5} = 1.624(3)\text{Å}$. Конформация группы $[\text{P}_2\text{O}_7]$ является промежуточной между затмеваемой и ступенчатой с торсионными углами O—P1—P2—O равными $27.1(2)^\circ$ (Таблица 14). Величина углов P1—O—P2, $132.4(2)^\circ$, сравнима с углами P—O—P в кристаллических структурах $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ($130.3(2)^\circ$) и $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($132.45(2)^\circ$) [Ranmohotti et al., 2006]. Крупные катионы Rb^+ координированы 10-ю атомами кислорода на расстояниях Rb—O в интервале от $2.903(4)$ до $3.499(4)\text{Å}$ (таблица 13, рисунок 40). Среднее расстояние Rb—O = 3.171Å , как и ожидалось, короче соответствующего значения для Cs-аналога, Cs—O = 3.262Å . Расчет баланса

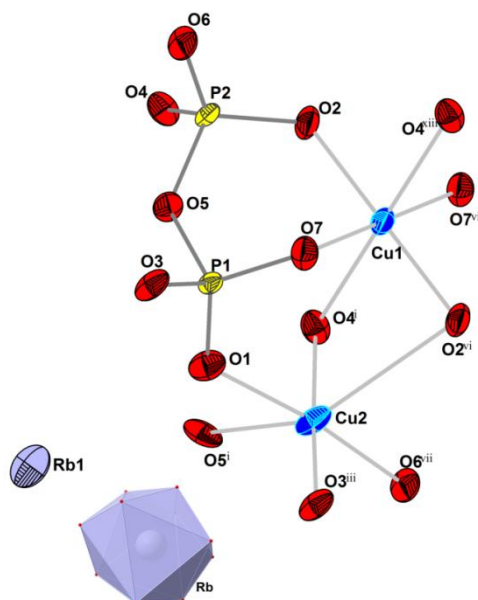


Рисунок 39. Координация катионов в кристаллической структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: независимый фрагмент, эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 70%; восьмивершинник атомов рубидия (внизу) (коды операций симметрии приведены в таблице П8).

Таблица 13. Межатомные расстояния (Å) $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Полиэдр	Атом	Расстояние	Атом	Расстояние
RbO_8	$\text{Rb1} - \text{O3}^{\text{i}}$	2.903(3)	$\text{Rb1} - \text{O4}^{\text{iv}}$	3.060(3)
	$\text{Rb1} - \text{O7}^{\text{ii}}$	2.991(3)	$\text{Rb1} - \text{O1}$	3.111(4)
	$\text{Rb1} - \text{O7}^{\text{iii}}$	3.028(3)	$\text{Rb1} - \text{O6}^{\text{ii}}$	3.284(4)
	$\text{Rb1} - \text{O2}^{\text{iv}}$	3.029(3)	$\text{Rb1} - \text{O6}^{\text{v}}$	3.311(4)
	$\text{Rb1} - \text{O5}^{\text{i}}$	3.494(3)	$\text{Rb1} - \text{O3}^{\text{ii}}$	3.499(4)
Cu1O_6	$\text{Cu1} - \text{O2} (2\times)$	1.943(3)	$\text{Cu1} - \text{O4}^{\text{i}}(2\times)$	2.594(3)
	$\text{Cu1} - \text{O7} (2\times)$	1.951(3)		
Cu2O_6	$\text{Cu2} - \text{O3}^{\text{iii}}$	1.908(3)	$\text{Cu2} - \text{O4}^{\text{i}}$	1.956(3)
	$\text{Cu2} - \text{O6}^{\text{vii}}$	1.927(3)	$\text{Cu2} - \text{O1}$	1.961(3)
	$\text{Cu2} - \text{O5}^{\text{i}}$	2.587(3)	$\text{Cu2} - \text{O2}^{\text{vi}}$	2.811(3)
P1O_4	$\text{P1} - \text{O3}$	1.507(3)	$\text{P1} - \text{O7}$	1.525(3)
	$\text{P1} - \text{O1}$	1.511(3)	$\text{P1} - \text{O5}$	1.610(3)
P2O_4	$\text{P2} - \text{O6}$	1.491(3)	$\text{P2} - \text{O4}$	1.520(3)
	$\text{P2} - \text{O2}$	1.515(3)	$\text{P(2)} - \text{O5}$	1.624(3)

^a Коды операций симметрии: (i) $x, 0.5-y, 0.5+z$; (ii) $1-x, -0.5+y, 0.5-z$; (iii) $1-x, 1-y, 1-z$; (iv) $-1+x, y, z$; (v) $-1+x, 0.5-y, 0.5+z$; (vi) $2-x, 1-y, 1-z$; (vii) $x, y, 1+z$; (xii) $x, y, -1+z$; (xiii) $2-x, 0.5+y, 0.5-z$

Таблица 14. Некоторые углы [°] для $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^a

Атом	Угол	Атом	Угол
$\text{O7}^{\text{vii}} - \text{Cu1} - \text{O2}$	88.67(13)	$\text{Cu2}^{\text{iii}} - \text{O3} - \text{P1}$	126.73(19)
$\text{O3}^{\text{iii}} - \text{Cu2} - \text{O6}^{\text{vii}}$	89.16(14)	$\text{Cu2}^{\text{xii}} - \text{O4} - \text{P2}$	112.05(19)
$\text{O6}^{\text{vii}} - \text{Cu2} - \text{O1}$	171.04(15)	$\text{Cu1} - \text{O7} - \text{P1}$	118.01(19)
$\text{O2} - \text{Cu1} - \text{O7}$	91.33(13)	$\text{Cu1} - \text{O2} - \text{P2}$	127.99(19)
$\text{O1} - \text{Cu2} - \text{O3}^{\text{iii}}$	91.44(14)	$\text{O7} - \text{P1} - \text{P2} - \text{O2}$	27.1(2)
$\text{O3}^{\text{iii}} - \text{Cu2} - \text{O4}^{\text{i}}$	174.88(15)	$\text{P1} - \text{O5} - \text{P2}$	132.36(21)

^a Коды операций симметрии указаны в таблице 13.

валентных усилий подтверждает устойчивость кристаллической структуры и степень окисления катионов меди Cu^{2+} (Таблица П9).

Три $[\text{CuO}_6]$ полиэдра, связанные ребрами располагаются в центре и вершинах элементарной ячейки и объединяются в каркас дифосфатными группами (рисунок 40). Каналы структуры, ограниченные шестичленными кольцами вытянуты вдоль направления $[001]$ и заняты катионами рубидия (рисунок 41).

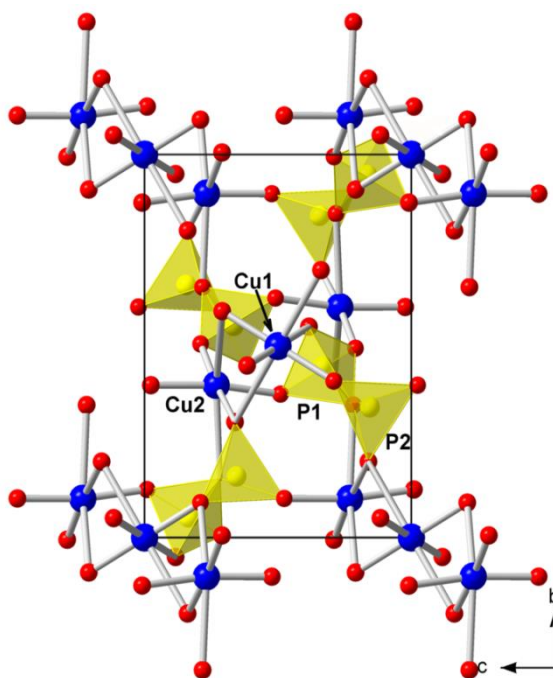


Рисунок 40. Смешанный анионный каркас в структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, вид вдоль $[100]$.

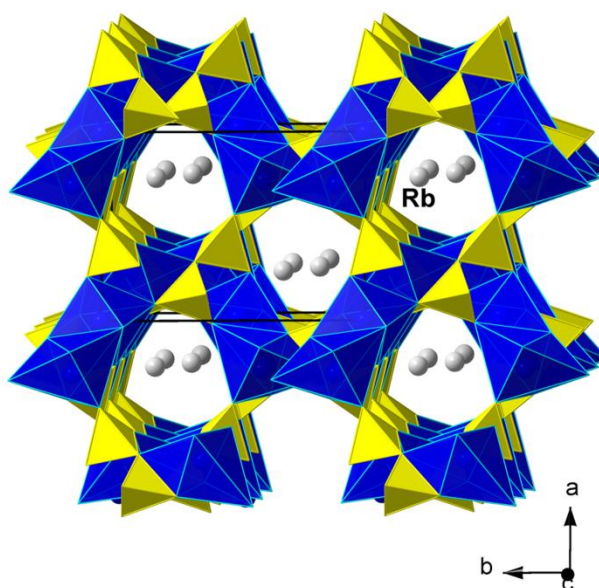


Рисунок 41. Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, проекция уз. Каналы, вытянутые вдоль $[001]$ заняты катионами рубидия.

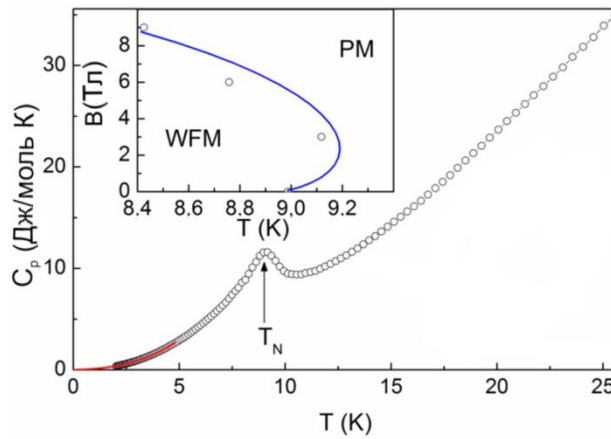
Закономерно, что кристаллические структуры изоструктурных Cs и Rb-дифосфатов меди с общей формулой $A_2Cu_3(P_2O_7)_2$ отличаются, главным образом, размером каналов их каркасов. Замещение катионов цезия на меньший по размеру катион рубидия приводит к «сжатию» каркаса вследствие уменьшения углов Cu – O – P. Так, значения углов Cu2 – O3 – P1 = 126.7(2)°, Cu2 – O4 – P2 = 112.1(2)°, Cu1 – O7 – P1 = 118.0(2)° и Cu1 – O2 – P2 = 128.0(2)° в нашей структуре меньше соответствующих значений, равных 128.3(2)°, 112.4(2)°, 122.9(2)° и 130.9(2)° в Cs, Cu-дифосфате. При этом расстояния Cu – Cu = 3.252(2) Å в тримерах из медных полиэдров рубидиевого аналога также короче расстояний, наблюдаемых в кристаллической структуре цезиевого соединения, 3.38 (3) Å. При уменьшении радиуса щелочного катиона *A*, в ряду Cs→Rb для $A_2Cu_3(P_2O_7)_2$, наблюдается закономерное уменьшение параметров *a*, *b* и объема элементарной ячейки, в то время как величина параметра *c*, параллельного направлению протяженности канала в катионном каркасе, остается практически постоянной.

В работе [Krivovichev & Chernyat'eva 2016] была рассчитана структурная сложность $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$, равная 3.567 бит/ат или 164.084 бит/яч. и показано, что только цезий и рубидиевые аналоги семейства с общей формулой $A_2^I B_3^{II}(P_2O_7)_2$ (*A* = Li, Na, K, Rb, or Cs; *B* = Ni, Cu, or Zn) являются изоструктурными. Смешанный изоформульный дифосфат (Rb, K) $_2Cu_3(P_2O_7)_2$ кристаллизуется в ромбической симметрии, пр.гр. P2₁2₁2₁, и обладает самой высокой структурной сложностью 1016.335 бит/яч.

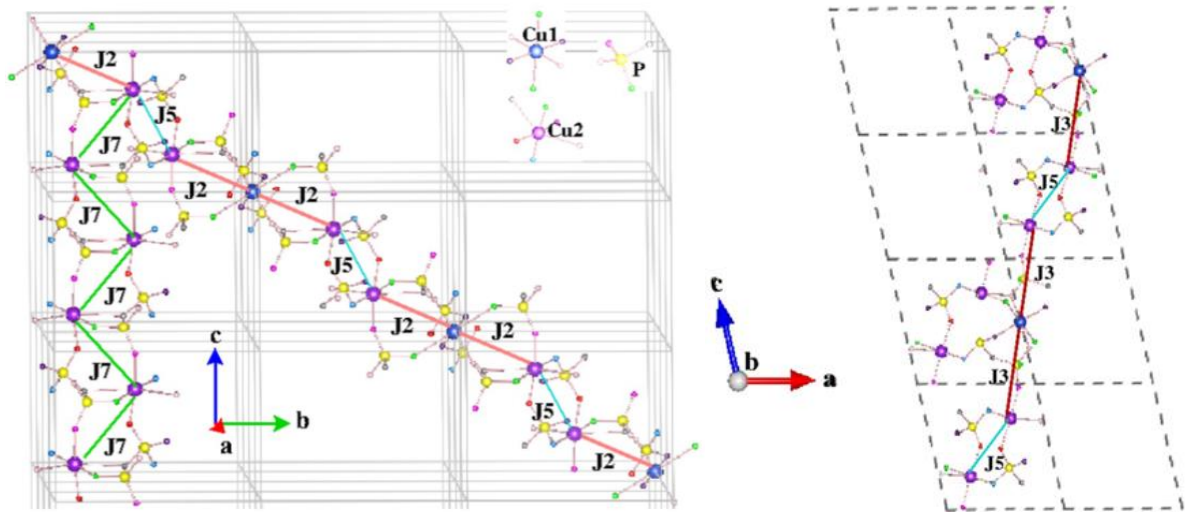
Наличие в кристаллической постройке $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ тримеров из связанных ребрами октаэдров магнитоактивных катионов меди побудило к исследованию его магнитных свойств. Интересно было также сравнить магнитное поведение рубидиевого аналога с цезиевым. Исследования магнитной восприимчивости, намагниченности и теплоемкости описаны в работе [Shvanskaya et al.,] и упоминаются в докторской диссертации Е.А. Зверевой [Зверева, 2016]. Было показано, что соединение демонстрирует нетривиальное низкоразмерное поведение, которое может быть описано при учете деталей локального окружения магнитоактивных катионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ и с учетом преобладания антиферромагнитных обменных магнитных взаимодействий между катионами меди через фосфатные тетраэдры. Основным квантовым состоянием $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ является антиферромагнитное состояние со слабой ферромагнитной компонентой. На рисунке 42а показана температурная зависимость теплоемкости, демонстрирующая аномалию λ-типа при $T_N = 9.2$ К, отвечающую за установление дальнего магнитного порядка. Низкоразмерное поведение $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ проявляется в немономном смещении λ-аномалии во внешнем магнитном поле (рис. 42а, вставка).

Согласно первопринципным расчетам², обменные взаимодействия с участием атомов фосфора, примерно в 7–8 раз сильнее прямых обменных взаимодействий в пределах медных тримеров $\text{Cu}_2 - \text{Cu}_1 - \text{Cu}_2$. Установлено, что доминирующими по силе обменными взаимодействиями, являются обмены между атомами, образующими зигзагообразные цепочки (рисунок 42):

между атомами Cu_2 посредством обменного взаимодействия $J_7 = 5$ К;
 цепочки ... $\text{Cu}_1 - \text{Cu}_2 - \text{Cu}_2 - \text{Cu}_1$... через взаимодействия $J_2 = 30$ К и $J_5 = 5$ К
 цепочки ... $\text{Cu}_1 - \text{Cu}_2 - \text{Cu}_2 - \text{Cu}_1$... через взаимодействия $J_3 = 37$ К и J_5 .



(a)



(б)

Рисунок 42. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. На вставке: магнитная фазовая диаграмма по измерениям теплоемкости во внешнем магнитном поле. Области WFM – и PM – слабоферромагнитное и парамагнитное состояния, соответственно (а). Основные пути магнитных обменных взаимодействий для $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (б).

Таким образом, базовая спиновая модель системы может быть описана, как система из трех связанных АФМ спиновых цепочек: одна из них однородная, две других -

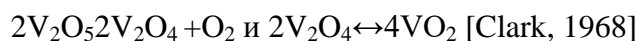
² Выполнены в группе проф. Шаха-Дасгупта Т. в Национальном Центре Естественных Наук имени С.Н. Бозе, Калькутта Индия.

альтернированные. Происхождение слабого ферромагнитного отклика в поведении может быть связано с обменными взаимодействиями типа Дзялошинского-Мория, например, между атомами Cu1 и Cu2 через фосфатные тетраэдры, вследствие асимметрии таких связей.

По сравнению с цезиевым аналогом, демонстрирующим переход в АФ упорядоченное состояние при $T_N = 14$ К и температуру Вейсса $\theta = -30$ К, $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ показывает упорядочение при более низких температурах, что делает его привлекательным для дальнейших исследований магнитных характеристик, например в импульсных магнитных полях.

2.3.3. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$.

Монокристаллы $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$ были получены методом спонтанной кристаллизации при высоких температурах на воздухе в системе Cs-Cu-V-P-O. Исходные реагенты: CsH_2PO_4 , CuO и V_2O_5 брали в мольных соотношениях 2:2:1. Реакционная смесь нагревалась в алуновом тиглях до $850^\circ C$, выдерживалась при данной температуре в течении 72 часов и далее охлаждалась до комнатной температуры. В ходе эксперимента были выделены две кристаллические фазы, погруженные в стеклообразную массу светло-желтого цвета. Новое соединение, первый медный ванадил-дифосфат, был представлен зеленовато-голубыми столбчатыми кристаллами размером до $0.1 \times 0.3 \times 1.0$ мм, ее валовый состав визуально оценивался как 65%. Примесная фаза в количестве около 10% была представлена прозрачными изометричными кристаллами α - $Cu_2P_2O_7$ дифосфата [Effenberger, 1990]. Присутствие катионов ванадия в четырехвалентном состоянии в синтезированном соединении, объясняется тем, что выше $700^\circ C$, V_2O_5 диссоциирует на V_2O_4 и O_2 , согласно следующим уравнениям:



Рентгеноспектральный анализ монокристаллов показал наличие атомов Cs, Cu, V, P и O с атомным отношением Cu:V=1.06:1.93, как средний результат по 4-ем точкам. Это значение находится в согласии с данными проведенного рентгеноструктурного исследования.

Наблюдаемая Лауэ симметрия и анализ систематических погасаний указывали на ромбические пространственные группы $Pnma$ и $Pn2_1a$. Первоначально проверялась центросимметричная пространственная группа, однако правильность выбора нецентросимметричного варианта ($Pn2_1a$, гр. №33, стандартная установка $Pna2_1$) было подтверждено в ходе дальнейшего исследования кристаллической структуры. Было установлено, что изучаемый кристалл является рацемическим двойником с уточненным коэффициентом двойникования, равным 0.49(1). Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$ представлены в Таблице 15. Результирующие значения атомных координат с эквивалентными

изотропными параметрами, межатомные расстояния и некоторые углы между связями приведены в таблицах П10 и 16, соответственно. Расчет локального баланса валентностей, выполненный с использованием алгоритма и параметров из [Braun & Altermatt, 1985] (таблица П11) подтверждают установленное валентное состояние меди (2+) и ванадия (4+) в новом ванадил дифosphate цезия и меди.

Таблица 15. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Кристаллографические данные	
Формула, М, гр мол ⁻¹	$\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, 810.79
Симметрия, пространственная группа	Ромбическая, $Pn2_1a$ (No. 33)
$a, b, c, \text{Å}$	13.7364(2), 9.2666(2), 11.5678(2)
$V, \text{Å}^3, Z$	1472.46(5), 4
$D_c, \text{гр см}^{-3}$	3.657
Размер кристалла, мм ³	0.09 x 0.10 x 0.35
Коэффициент поглощения $\mu, \text{мм}^{-1}$	8.148
Экспериментальные данные	
Диффрактометр	Xcalibur-S-CCD
Излучение $\lambda, \text{Å}$	MoK_α , 0.71073, графитовый монохроматор
Температура, К	293(2)
Метод сканирования	ω
Число рефлексов	31196
R_{int}, R_σ	0.0516, 0.0296
$\theta_{\text{max}}, \text{град}$	30.0
h, k, l интервалы	$-19 \leq h \leq 19, -13 \leq k \leq 13, -16 \leq l \leq 16$
Данные уточнения	
Метод уточнения	МНК по F^2
Число независимых /наблюдаемых рефлексов	4292/3780/239
$[I > 2\sigma(I)]$ / уточняемых параметров	
Поправка на поглощение	По форме кристалла
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.561, 0.246
Весовая схема	$1/[s^2(F_o^2)+(0.0228P)^2]$ где $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$R [F_{\text{obs}} > 4\sigma(F_{\text{obs}})]$	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0600
R (по всем рефлексам)	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0630
GOF	1.068
$\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{э/Å}^3$	0.838, -0.741

Таблица 16. Геометрические характеристики $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (расстояния Å, углы °)

Полиэдр	атом-атом	Расстояние	атом-атом	Расстояние
Cs1O_{10}	Cs1–O5	3.060(3)	Cs1–O10	3.347(3)
	Cs1–O11	3.095(3)	Cs1–O7	3.368(4)
	Cs1–O6	3.184(2)	Cs1–O13	3.397(12)
	Cs1–O1	3.315(4)	Cs1–O8	3.403(3)
	Cs1–O16	3.331(6)	Cs1–O13'	3.400(11)
	Cs1–O2	3.397(4)	среднее	3.290
Cs2O_{10}	Cs2–O8	3.175(3)	Cs2–O5	3.280(3)
	Cs2–O10	3.192(3)	Cs2–O4	3.379(4)
	Cs2–O3	3.205(3)	Cs2–O15	3.381(3)
	Cs2–O11	3.209(3)	Cs2–O13'	3.343(20)
	Cs2–O14	3.239(3)	Cs2–O13	3.499(19)
	Cs2–O9	3.241(4)	среднее	3.272
Cu1O_{4+2}	Cu1–O7	1.942(4)	Cu1–O5	2.029(4)
	Cu1–O8	1.954(4)	Cu1–O13'	2.324(7)
	Cu1–O12	1.901(5)		
V1O_{1+4}	V1–O13	1.588(7)	V1–O8	1.951(4)
	V1–O7	1.987(4)	V1–O12	1.977(5)
	V1–O5	2.013(4)		
Cu2O_{4+1}	Cu2–O10	1.938(3)	Cu2–O11	2.014(3)
	Cu2–O1	1.892(3)	Cu2–O13	2.388(7)
	Cu2–O2	1.901(4)		
V2O_{1+4}	V2–O13	1.583(7)	V2–O2	1.949(4)
	V2–O10	1.968(4)	V2–O11	1.987(4)
	V2–O1	1.975(4)		
V3O_{1+4}	V3–O4	1.595(5)	V3–O14	1.964(3)
	V3–O16'	1.893(14)	V3–O15	1.966(3)
	V3–O9	1.955(3)	V3–O16	1.986(6)
Cu3O_4	Cu3–O16	1.850(10)	Cu3–O15	1.910(8)
	Cu3–O14	1.882(8)	Cu3–O16'	1.951(16)
	Cu3–O9	1.890(8)		
P1O_4	P1–O3	1.608(3)	P1–O16	1.485(6)
	P1–O11	1.508(4)	P1–O16'	1.568(14)
	P1–O12	1.496(4)	среднее	1.528
P2O_4	P2–O1	1.513(3)	P2–O10	1.516(3)
	P2–O6	1.609(3)	P2–O14	1.515(4)
	среднее	1.538		
P3O_4	P3–O2	1.513(4)	P3–O8	1.523(3)
	P3–O6	1.608(3)	P3–O9	1.513(4)
	среднее	1.539		
P4O_4	P4–O3	1.609(3)	P4–O7	1.504(3)
	P4–O5	1.527(4)	P4–O15	1.520(3)
	среднее	1.540		
	Атом	угол	Атом	угол
	O1–P2–P3–O2	3.3(2)	P3–O6–P2	132.5(2)
	O7–P4–P1–O12	13.8(2)	P1–O3–P4	128.7(2)

Кристаллическая структура исследованного соединения характеризуется статистическим разупорядочением в позициях катионов и координирующих их атомов кислорода. Так, позиции

атомов меди Cu1 и Cu2 расщеплены на две с дополнительными V1 и V2 позициями на коротких расстояниях 0.234(2) и 0.303(2) Å вблизи атомов меди. Уточнение факторов заселенности пар позиций Cu1/V1 и Cu2/V2 привело к следующим значениям: 0.461(9):0.539 и 0.459(9):0.541. Аналогичный характер разупорядочения Cu и V атомов по двум расщепленным позициям наблюдали для кристаллических структур CaCu(VO)(PO₄), CaCu_{1.13}(VO)_{0.87}(PO₄)₂ [Meyer, 1998] и |(NH₄)₅(H₂O)₉CaVCl₃(OH)|[(Cu₆(P₂O₇)₄Cl₃] [Кирюхина и др., 2022]. Согласно нашей модели разупорядочения, включающей пары атомов Cu1/V1 и Cu2/V2, позиция кислорода, формирующего ванадилные связи с атомами V1 и V2, также расщеплена на две подпозиции O13 и O13' с уточненными факторами заселенности равными 0.53(3):0.47 (рис. 43). На заключительных этапах уточнения значения заселенностей позиций Cu1, Cu2, V1, V2, O13, O13' были зафиксированы до значения ½.

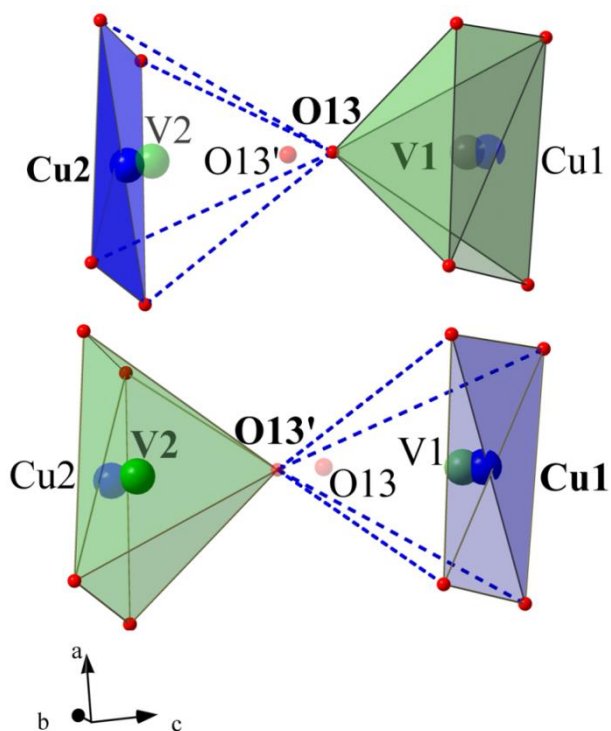


Рисунок 43. Модель разупорядочения атомов Cu, V и O в кристаллической структуре Cs₂Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P₂O₇)₂. Показано два возможных варианта нахождения катионов и анионов в расщепленных позициях.

Кроме описанных выше расщепленных позиций с одинаковой частичной заселенностью Cu1/V1, Cu2/V2 and O13/O13', позиции V3 и Cu3 находятся на близком расстоянии 0.54(1) Å, исключаящим их полную одновременную занятость атомами ванадия и меди, соответственно. Уточнение факторов заселенности этой пары V3/Cu3 составляет 0.88(1):0.12. Обнаружено

также, что позиция атомов кислорода O16 расщеплена на две, с уточненными значениями заселенности равными 0.66(1):0.34.

Установленной кристаллической структуре нового соединения отвечает формула $\text{Cs}_2[(\text{Cu}^{2+}_{0.5}\text{V}^{4+}_{0.5})_2\text{O}][(\text{V}^{4+}\text{O})_{0.9}\text{Cu}^{2+}_{0.1}](\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Идеализированная формула может быть записана как $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Описание кристаллической структуры. В кристаллической структуре цезиевого медного ванадил-дифосфата атомы меди занимают три неэквивалентные кристаллографические позиции и располагаются практически в центре базальной плоскости квадратных пирамид с расстояниями Cu-O, варьирующими в интервале 1.942(4)-2.029(4) Å (среднее 1.957 Å). Для Cu2 соответствующие значения изменяются от 1.938(3) до 2.014(3) Å (среднее 1.936 Å), для Cu3, с частичной заселенностью (10%) значения медь-кислородных расстояний находятся в интервале 1.850(10) - 1.951(16) Å. Дополнительный апикальный атом кислорода удален на расстояния 2.324(7) и 2.388(7) Å от позиций Cu1 и Cu2, соответственно, и дополняет эти полиэдры до квадратных пирамид (CuO_{4+1}) (Рисунок 43, 44). Каждый четырехвалентный атом ванадия координируется пятью атомами кислорода, образуя квадратную пирамиду с укороченным V=O

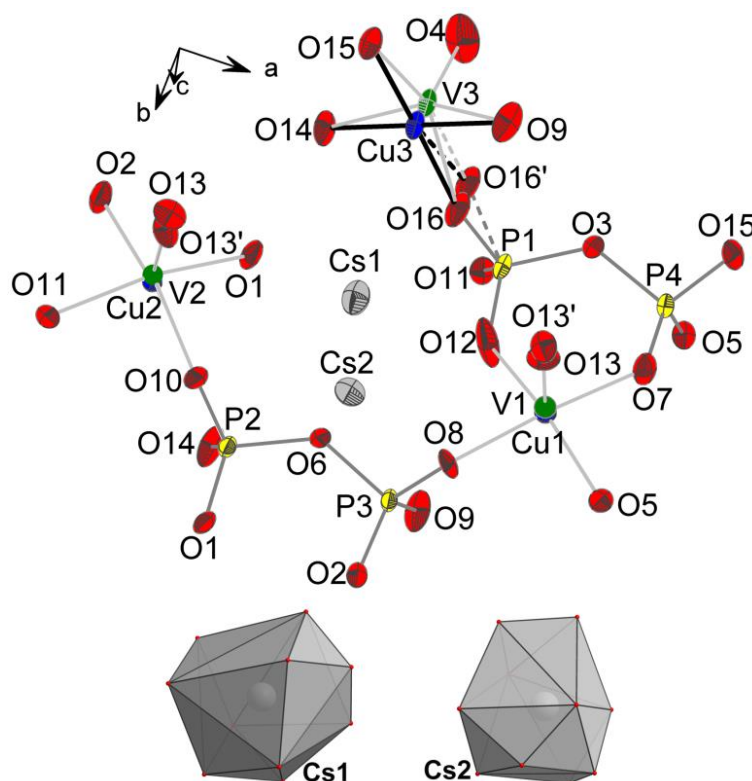


Рисунок 44. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с вероятностью 60%.

расстоянием, характеризующим ванадилльную группу. Ванадилльные связи характеризуются следующими значениями межатомных расстояний ванадий-кислород: $\text{V1}=\text{O13}=1.588(7)$,

$V2=O13'=1.583(7)$ и $V3=O4=1.595(5)$ Å. «Экваториальные» расстояния ванадий-кислород для $V1$, $V2$ и $V3$ полиэдров варьируют в интервалах 1.987(4)-2.013(4), 1.968(4)-1.987(4) и 1.893(14) - 1.986(6) Å, соответственно. Следует отметить, что обычно V^{4+} катионы смещены из базальной плоскости квадратной пирамиды к ее вершине. В нашей структуре это смещение соответствует расстоянию между двумя расщепленными позициями Cu и V атомов (Рисунки 43 и 44).

Четыре кристаллографически независимых атома фосфора имеют тетраэдрическую координацию и характеризуются расстояниями P–O равными 1.528, 1.538, 1.539, и 1.540 Å для P1, P2, P3 and P4 позиций, соответственно. PO_4 группы, связанные общей кислородной вершиной, образуют дифосфатную группу. Расстояния, характеризующие мостиковую P–O связь, закономерно увеличены и варьируют в интервале 1.608(3)-1.609(3) Å. Обе дифосфатные P_2O_7 группы имеют заслоненную конформацию, значения торсионных углов O–P...P–O равны 3.3(2) и 13.8(2)°. Углы мостиковых связей P–O–P характеризуются значениями 132.5(2)° и 128.7(2)°, обычными для дифосфатов.

Ванадиевые и медные квадратные пирамиды и дифосфатные группы, связанные вершинами, образуют ажурные слои параллельные плоскости ac (Рисунок 45а). Такие чередующиеся вдоль направления $[010]$ слои из 4-, 6- и 8-членных колец, симметрично связанные винтовой осью 2_1 , образуют анионный паракаркас смешанного типа (Рисунок 45б). Атомы кислорода O4 ванадилных групп (полиэдр V3) остаются не связанными с другими полиэдрами и обращены в полость, образованную девятичленным кольцом (Рисунок 46а).

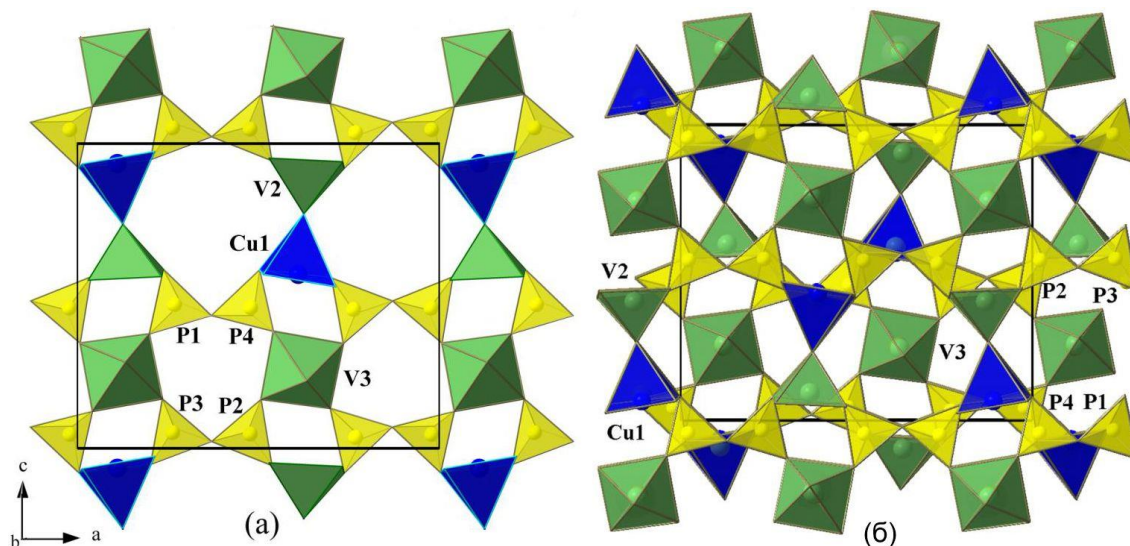


Рисунок 45. Кристаллическая структура $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$ соединения в проекции (010): (а) один слой, (б) два слоя, связанные осью 2_1 .

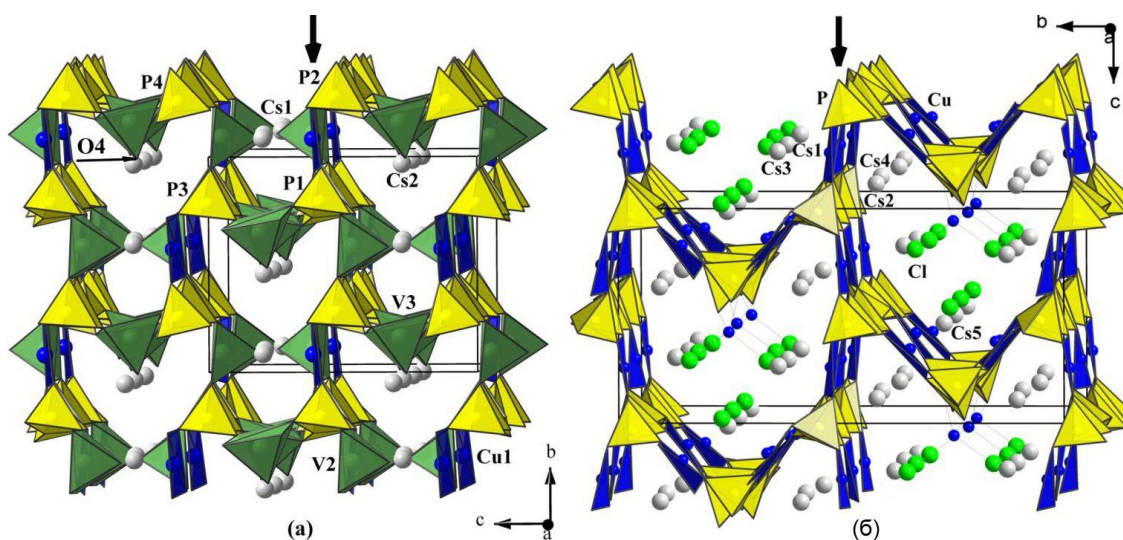


Рисунок 46. Кристаллические структуры соединений $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (для полиэдров меди показана квадратная координация) (а) и $\text{Cs}_2\text{Cu}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{CsCl}$ (б) с каналами параллельными направлению $[100]$, заполненными атомами цезия. Идентичные структурные фрагменты показаны жирной стрелкой.

Таким образом, ванадиевая связь $\text{V3}=\text{O4}$ направлена практически вдоль оси c кристаллической структуры, обеспечивая ее полярный характер. Связь между слоями осуществляется посредством обобществления кислородных вершин дифосфатных групп одного слоя и Cu/V полиэдров, принадлежащих соседнему слою. Анионный паракаркас, описываемый формулой $[\text{Cu}_{1+x}(\text{VO})_{2-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_{\infty\infty}$ имеет систему открытых каналов вдоль направления $[001]$ и ограничен семи-членными кольцами из Cu , V and P полиэдров (Рисунок 47а). Атомы цезия располагаются в каналах кристаллической структуры (Рисунок 46а), занимая две неэквивалентные кристаллографические позиции. Cs1 и Cs2 окружены десятью атомами кислорода (Рисунок 44, внизу) с расстояниями Cs1-O и Cs2-O , изменяющимися в интервале $3.060(3) - 3.403(3)$ и $3.175(3) - 3.499(19)$ Å, соответственно.

Топологически идентичный структурный фрагмент, установленный в композитных соединениях $\text{Cs}_2\text{Cu}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{CsCl}$ (I) и $\text{Cs}_2\text{Cu}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{CsCl}$ (II) [Huang et al., 2003] обнаружен и в структуре нашего ванадил дифосфата. Фазы I и II принадлежат к классу гибридных материалов на основе смешанных открытых каркасов, образующихся в присутствии структурирующих (или темплатных) агентов, например CsCl [Huang et al., 2003]. Общий для кристаллических структур I и II двумерный фрагмент состоит из связанных вершинами CuO_4 квадратов и P_2O_7 групп, как показано на Рисунке 46б и 47б. Похожие слои, вытянутые вдоль плоскости (001) (Рисунки 46а и 47а) и образованные P_2O_7 , CuO_4 и VO_{1+4} полиэдрами установлены в структуре исследуемого соединения. В нашем случае, по сравнению с аналогичными фрагментами I и II фаз, половина катионов меди Cu^{2+} замещена на VO^{2+} . Вышеупомянутые слои объединяются в трехмерный каркас посредством VO_5 оксо-комплексов.

Значительно более сложный структурный фрагмент связывает подобные Cu-P-O слои в кристаллических структурах I и II соединений [Huang et al., 2003]. Распределение атомов цезия в пустотах, сформированных вокруг идентичных структурных фрагментов трех сравниваемых фаз, также демонстрирует их подобие (Рисунок 46). Близкие значения параметров a и b кристаллических структур обсуждаемых материалов отражают топологическое родство составляющих их слоевых фрагментов. В свою очередь, различное количество вошедших в сравниваемые кристаллические структуры катионов Cs^+ и Cs^+/CsCl влияет на размер и конфигурацию смешанного анионного каркаса и приводит к различным значениям параметра c элементарных ячеек (Таблица 17).

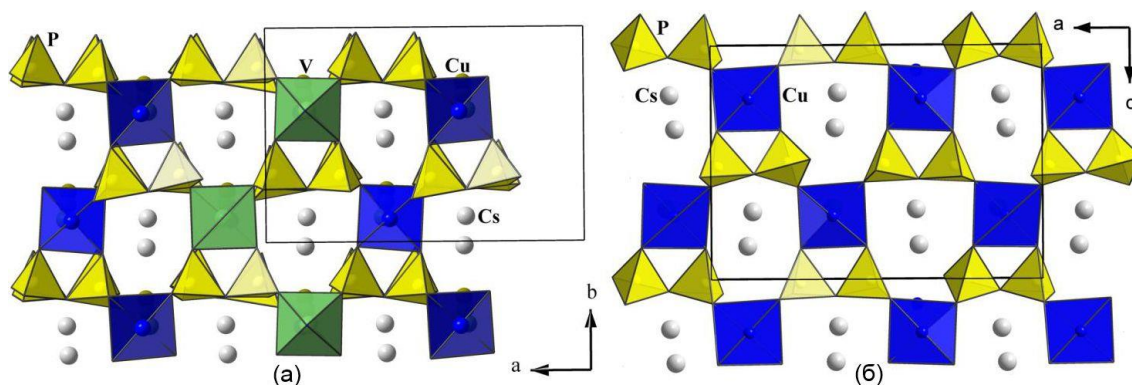


Рисунок 47. Смешанные анионные каркасы кристаллических структур $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, вид вдоль $[001]$ (а); слоевой фрагмент состава Cu-P-O в кристаллической структуре соединения $\text{Cs}_2\text{Cu}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{CsCl}$ (б)

Таблица 17. Кристаллографические характеристики сложных дифосфатов с близкими топологическими фрагментами

Параметры эл.яч.	Соединение		
	$\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{Cs}_2\text{Cu}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{CsCl}^*$	$\text{Cs}_2\text{Cu}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{CsCl}^*$
a ,	13.7364	13.9425	13.810
b ,	9.2666	9.8366	9.942
c , Å	11.5678	20.429	30.703
V , Å ³	1472.5	2801.7	4215.6
Пр. гр.	$Pn2_1a$	$Pn2_1a$	$P2_12_12_1$

* приведены к установке, принятой для $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ для удобства сравнения.

На примере изученных $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ дифосфатов, а также исследованных другими авторами морфотропных членов семейства фосфатов $A\frac{1}{2}\text{CuP}_2\text{O}_7$ (описанных выше), гибридных фосфатов $\text{Cs}_2\text{Cu}_5(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 3\text{CsCl}$ и $\text{Cs}_2\text{Cu}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4 \cdot 6\text{CsCl}$ [Huang et al., 2003] находит подтверждение концепция процессов кристаллизации как последовательной сборки устойчивых «строительных блоков» структуры. Такими блоками для перечисленных

соединений являются группировки $[(\text{Cu}/\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$ из полиэдра меди с замкнутой на его ребре дифосфатной группой. В частности в структурах $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ и $\text{Cs}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ такие медь-фосфорные группировки образуют каркас с топологией *dia* (рисунок 78д), в кристаллической структуре $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - слои (рисунок 47а), связанные в каркас дополнительными VO_5 группами.

Магнитная восприимчивость. Спиновая динамика и магнитная восприимчивость $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ описаны в работе [Shvanskaya et al., 2014] и упоминаются в докторской диссертации Е.А. Зверевой [Зверева, 2016]. На температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной в поле 0.1 Тл, обнаружена слабая аномалия при $T^* \sim 22$ К (рисунок 48). Эта аномалия может быть связана с упорядочением магнитной подсистемы, однако это предположение требует подтверждения, прежде всего в измерениях теплоемкости. Ослабление аномалии может быть связано с наблюдаемым разупорядочением в медно-ванадий-кислородной подсистеме ванадил-дифосфата $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}\text{V}_{1.9}\text{O}_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

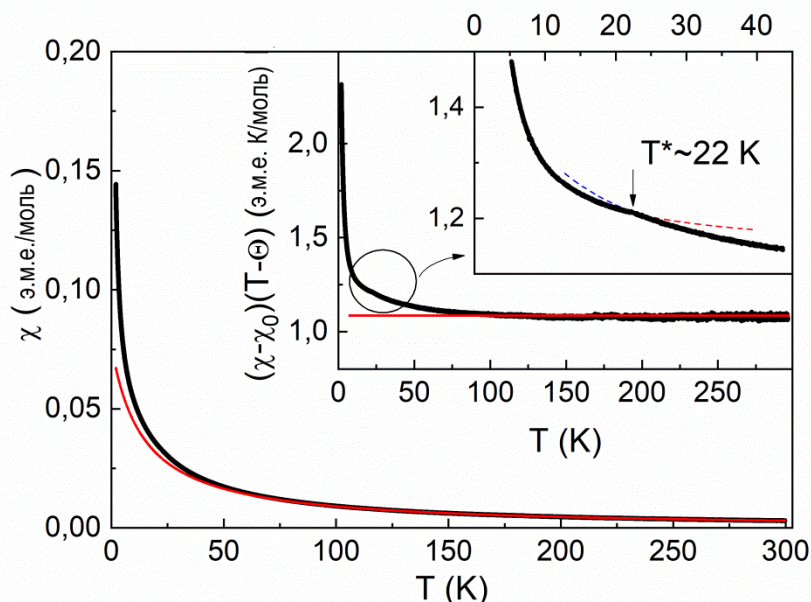


Рисунок 48. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}\text{VO}_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, измеренная в поле 0.1 Тл. Толстой и тонкой линией приведены экспериментальные данные и их обработка по закону Кюри – Вейсса. На вставке показана зависимость $(\chi - \chi_0)(T - \Theta)$ от T . Пунктирные линии приведены, чтобы подчеркнуть аномалию при T^* .

Рамановская спектроскопия. Интерпретация спектров комбинационного рассеяния кристаллов $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}\text{V}_{1.9}\text{O}_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ была выполнена на основе сравнительного анализа характеристических колебаний дифосфатных групп P_2O_7 и ванадиевых полиэдров в сравнении с наблюдаемыми для структурно-близких ванадил-дифосфатов. Спектр комбинационного рассеяния, представленный на рисунке 49, содержит ряд сильных пиков, которые относятся к

колебаниям групп P_2O_7 . Это пики 994, 1073 с плечом в 1055 см^{-1} , отвечающие симметричным валентным колебаниям ($\nu_s PO_3$) P–O связей в фосфатных тетраэдрах. Две слабые линии на 1157 см^{-1} и 1195 см^{-1} связаны с асимметричными колебаниями $\nu_{as} PO_3$. Линии деформационных колебаний P–O–P с максимумами при 340 ; 501 и 589 см^{-1} приписаны мостиковым (δPOP) и P–O (δPO_3) связям, соответственно. Средний по интенсивности пик на 739 см^{-1} относится к $\nu_s (POP)$ колебаниям. Согласно работе [Mahadevan Pillai et al., 1999] соотношение интенсивностей линий, отвечающих ν_s P–O–P и $\nu_s PO_3$ колебаниям, можно рассматривать как критерий для описания конформации дифосфатной группы. В нашем случае это соотношение равно 0.2 и указывает на заслоненную конформацию, что согласуется с данными рентгеноструктурного исследования.

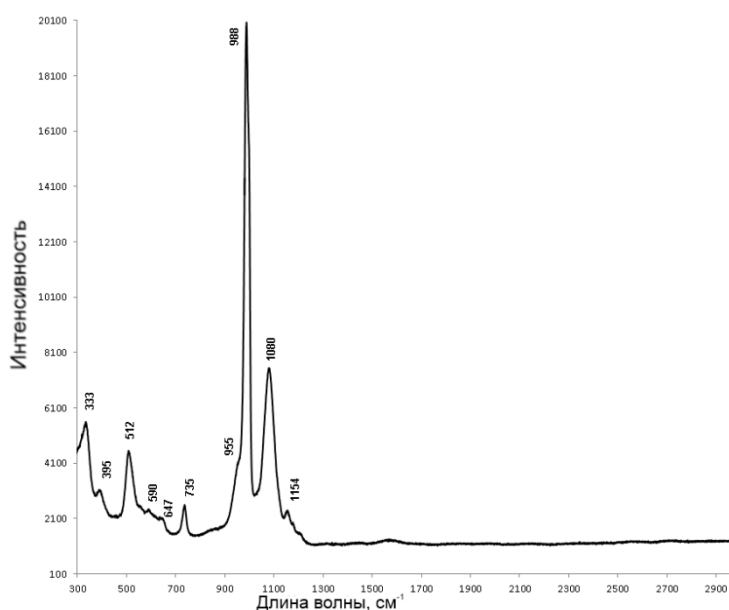


Рисунок 49. Рамановский спектр $Cs_2Cu_{1.1}V_{1.9}O_{1.9}(P_2O_7)_2$, где $x=0.1$.

Интерпретация V–O колебаний в спектрах комбинационного рассеяния ванадил-дифосфатов является очень сложной, ввиду проявления соответствующих линий в области колебаний связей P–O. Как правило, симметричные валентные колебания связей V–O и V=O (в VO_5 или VO_{5+1} полиэдрах) приписываются линии в области $900\text{--}980\text{ см}^{-1}$ [Mahadevan Pillai et al., 1999; Kuhlmann et al., 2001]. Как было показано в работе [Kuhlmann et al., 2001], частота $\nu_s V=O$ колебаний коррелирует со степенью взаимодействия ванадия с апикальным кислородом. Так, уменьшение ванадильного расстояния V=O приводит к смещению, соответствующей ему линии в область более низких частот. В рамановских спектрах соединений $Rb_2(VO)_3(P_2O_7)_2$ (средние расстояния V=O= 1.592 \AA) [Mahadevan Pillai et al., 1999], $(VO)_2P_2O_7$ (ср. V=O= 1.598 \AA) [Kuhlmann et al., 2001] и $Cs_2VOP_2O_7$ (V=O= 1.606 \AA) [Mahadevan Pillai et al., 1999], наблюдались пики около 913 , 926 и 978 см^{-1} . В нашем случае пик, отвечающий $\nu_s V=O$ колебаниям, наблюдался при 921 см^{-1} (ср. V=O= 1.589 \AA). Пики на частотах 653 и 610 см^{-1} были приписаны

симметричным валентным колебаниям V-O связей, слабый пик на 383 см^{-1} - деформационным колебаниям δVO_2 .

Результаты микро-рамановского спектроскопического анализа показали, что исследуемая фаза не содержит OH групп.

2.4. $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ в ряду структурно-родственных фосфатов.

Согласно данным монокристалльной базы неорганических соединений ICSD на сегодняшний день исследованы кристаллические структуры следующих фосфатов, содержащих одновременно атомы лития и меди: $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ [Spirlet et al., 1993; Golapakrishna et al., 2008], $\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$ [Läügt et al., 1972], $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ [Läügt et al., 1974], $\text{Li}_2\text{Cu}_4(\text{P}_2\text{O}_{10})$ [Weimann, et al., 2010], $(\text{Li,Cu})_3\text{PO}_4$ [Snyder, et al., 2014] $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ [Cui et al., 2011; Snyder & Glaum, 2012] и $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$ [Upreti et al., 2011]; борофосфатов $\text{LiCu}_2\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ [Zheng & Zhang, 2009] и $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})\text{BP}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Boy & Kniep, 2001a]. Следует отметить, что в первых четырех фосфатах и борофосфатах атомы лития и меди занимают собственные кристаллографические позиции, в то время как кристаллические структуры остальных фосфатов содержат смешанные позиции Li/Cu. Получены и исследованы также пара висмут-содержащих соединений, $(\text{Bi}_{11.67}\text{Cu}_{2.32}\text{O}_{12})\text{Li}_2(\text{PO}_4)_6$ и $(\text{Bi}_{19.80}\text{Cu}_{2.19}\text{O}_{20})(\text{Cu}_{0.64}\text{Li}_{3.36})(\text{PO}_4)_{10}$ [Endara et al., 2012], со смешанными Bi/Cu и Bi/Cu, Cu/Li позициями, соответственно. Далее представлены результаты синтеза и рентгеноструктурного исследования нового дефектного ортофосфата с идеализированной формулой $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$.

Синтез и уточнение структуры. Монокристаллы нового ортофосфата $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ были получены в многокомпонентной системе Li–Cs–Cu–V–P–O. В качестве исходных реактивов использовались Li_2CO_3 , CsH_2PO_4 , CuO , V_2O_5 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, взятые в мольных соотношениях Li : Cs : Cu : V : P = 1 : 2 : 2 : 1 : 2. Нагрев осуществлялся до температуры 700°C , с последующей выдержкой в течение 48 часов и дальнейшим медленным охлаждением до 300°C и далее до комнатной температуры.

Основные кристаллические фазы, полученные в результате данного эксперимента, представляли собой известные соединения. Это травянисто-зеленые изометричные кристаллы $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_9$ [Anderson et al., 1978] и ярко-синие призматические кристаллы $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ [Cui et al., 2011]. Преимущественно на стенках тигля кристаллизовались красно-коричневые кристаллы $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [Mercurio-Lavaud & Frit, 1973] ксеноморфной формы и 2 новые фазы. Одна из них, по предварительным данным, являлась изоструктурным Cs-аналогом ванадилфосфата рубидия и меди $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{VO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ [Yakubovich et al., 2008]. Светло-голубые, прозрачные монокристаллы удлиненно-пластинчатого габитуса нового дефектного ортофосфата лития, меди и алюминия характеризовались триклинной симметрией (Таблица 18) и были обнаружены на внутренних

стенках тигля. Качественный рентгеноспектральный микроанализ монокристалла, с которого был снят рентгеновский эксперимент, показал наличие в его составе атомов Cu, Al, P и O. Участие атомов Al в формировании кристаллов может быть объяснено проведением высокотемпературной кристаллизации в алундовых тиглях (Al₂O₃).

Кристаллическая структура нового фосфата лития, меди и алюминия решена прямыми методами с помощью программы Sir-92 [Altomare et al., 1993]. Заниженный тепловой параметр у атома Al обусловил разбавление соответствующей позиции атомами Cu, которое сопровождалось снижением фактора расходимости с $R = 0.0317$ до 0.0292 . Уточненная заселенность позиции M1 составила 0.94% Al и 0.06% Cu.

Таблица 18. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры Li₅Cu₂Al(PO₄)₄

Кристаллографические данные	
Формула, M, гр мол ⁻¹	Li _{4.85} Cu _{2.16} Al _{0.94} ³⁺ (PO ₄) ₄ , 576.15
Симметрия, пространственная группа	Триклинная, P $\bar{1}$
<i>a, b, c</i> , Å	4.8597(3) 7.7876(5) 8.3242(6)
α, β, γ , °	69.542(6) 90.016(6) 75.319(6)
<i>V</i> , Å ³ , <i>Z</i>	284.15(2), 1
<i>D_c</i> , гр см ⁻³	3.323
Размер кристалла, мм ³	0.06×0.09×0.15
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	4.78
Экспериментальные данные	
Диффрактометр	Xcalibur-S-CCD
Излучение λ , Å	MoK α , 0.71073, графитовый монохроматор
Температура, К	293(2)
Метод сканирования	ω
Число рефлексов	5331
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _{σ}	0.037, 0.039
θ _{max} , град	29.98
<i>h, k, l</i> интервалы	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 6; -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10; -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Данные уточнения	
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
Число независимых /наблюдаемых рефлексов	5331/1653/1486/144
[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]/ уточняемых параметров	
Поправка на поглощение	По форме кристалла
<i>T</i> _{max} , <i>T</i> _{min}	0.670, 0.831
Весовая схема	1/[<i>s</i> ² (<i>Fo</i> ²)+(0.0234 <i>P</i>) ² +0.1935 <i>P</i>], <i>P</i> =(<i>Fo</i> + 2 <i>Fc</i> ²)/3
<i>R</i> ₁ / ω <i>R</i> ₂ (по N1)	0.0323/0.0656
<i>R</i> ₁ / ω <i>R</i> ₂ (по N2)	0.027/0.065
GOF	1.09
Параметр экстинкции	0.028(3)
ρ _{max} , $\Delta\rho$ _{min} , э/Å ³	0.48, -0.49

На заключительном разностном синтезе электронной плотности проявился дополнительный максимум, на расстоянии 0.72(3) Å от атома Li2. Характер координационного окружения атомами кислорода позволил отождествить остаточный пик электронной плотности с дополнительными атомами Cu (таблица П12). Расчет локального баланса валентностей [Brown & Altermatt, 1985] (таблица П13) подтверждает характер распределения катионов по структурным позициям. Заметим, что в кристаллической структуре Fe-аналога $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$ [Upreti et al., 2011] также была зафиксирована дополнительная к Li низкокочаселенная атомами Fe позиция.

Установленной кристаллической структуре нового соединения отвечает формула $\text{Li}_{4.85}\text{Cu}_{2.16}\text{Al}_{0.94}^{3+}(\text{PO}_4)_4$ (идеализированная $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$). Межатомные расстояния, рассчитанные по уточненным координатам базисных атомов, приведены в таблице 19.

Таблица 19. Межатомные расстояния (Å) и некоторые валентные углы (°) для $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$

Cu1-квадрат		M2-пятивершинник		M1-октаэдр	
Cu1–O7	1.928(2)х2	Cu3, Li2 – O2	1.976(2)	M1–O8	1.838(2)х2
O1	1.943(2)х2	O5	2.003(2)	O4	1.950(2)х2
<Cu1–O>	1.936	O1	2.003(2)	O6	1.956(2)х2
Li1-пятивершинник		O4	2.079(2)	<M1–O>	1.915
Li1 – O3	1.945(5)	O6	2.207(2)	P1-тетраэдр	
O7	1.978(5)	<M2–O>	2.054	P1–O8	1.517(2)
O2	2.028(5)	Li2-пятивершинник		O5	1.523(2)
O3	2.086(5)	Li2–O5	1.860(8)	O2	1.547(2)
O3	2.780(6)	O3	1.913(7)	O6	1.555(2)
<Li1–O>	2.163	O6	2.189(8)	<P1–O>	1.536
Cu2-пятивершинник		O2	2.255(8)	P2-тетраэдр	
Cu2 – O3	1.81(2)	O2	2.621(8)	P2–O3	1.518(2)
O5	1.96(2)	<Li2–O>	2.168	O7	1.540(2)
O2	2.06(2)			O4	1.544(2)
O7	2.54(2)			O1	1.551(2)
O1	2.56(2)			<P2–O>	1.538
<Cu2–O>	2.19(2)				

Анализ межатомных расстояний и описание структуры в сравнении с родственными соединениями. Полученное нами соединение является Al-аналогом синтезированного ранее в гидротермальных условиях фосфата $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$ [Upreti et al., 2011]. Еще одно изоструктурное соединение $\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$, полученное методом твердофазного синтеза в вакуумированной ампуле изучено в работе [Mosymow et al., 2014].

В кристаллической структуре $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ атомы меди Cu1 в частном положении имеют квадратную координацию по кислороду (рисунок 50), расстояния Cu–O варьируются в диапазоне 1.928(2)–1.943(2) Å с большим разбросом значений Cu–O по сравнению с соответствующими значениями для Fe-аналога 1.936(2)–1.943(2) Å. В хром-содержащем

фосфате соответствующая позиция с КЧ=4 занята атомами хрома в степени окисления 2+ (Таблица 20). Позиция *M2* в структуре нашего фосфата, статистически заселена атомами Cu и Li в соотношении 0.53:0.47, которые координируются четырьмя ближайшими атомами O на расстояниях 1.976(2)–2.079(2) Å (среднее 2.015(2) Å) и пятый атом кислорода, достраивающий искаженный квадрат до тетрагональной пирамиды, удален на расстояние 2.207(2) Å. Среднее значение расстояний *M2*–O=2.054(2) Å близко к величине 2.043 Å, в структуре $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$, где аналогичный полиэдр занят атомами меди и лития на 55% и 45%, соответственно. В кристаллической структуре хромового аналога соответствующая позиция также является смешанной и заселена поровну атомами лития и хрома. Заметим, что смешанные (Cu, Li)-полиэдры характерны и для соединения $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ [Cui et al., 2011; Snyder & Glaum, 2012], являющегося основной фазой нашего эксперимента по кристаллизации из раствора в расплаве.

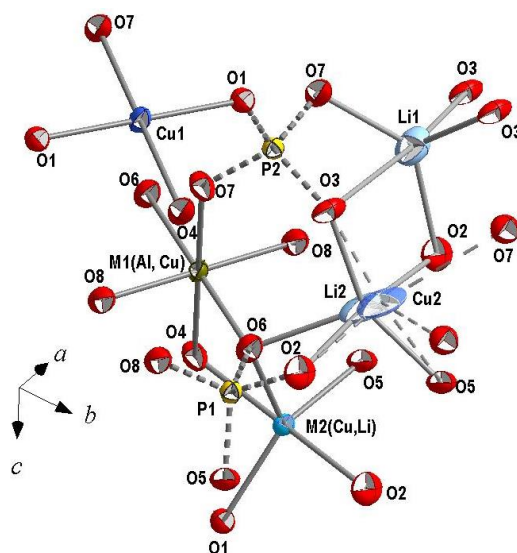


Рисунок 50. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов представлены с 90 % вероятностью.

Таблица 20. Симметрия и заселение катионных позиций в структурах сложных фосфатов

Соединение	$\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$	$\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$	$\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4^*$	$\text{Na}_2\text{Mn}_5(\text{PO}_4)_4$
пространственная группа $P\bar{1}$, $Z=1$				
параметры элементарной ячейки: a, b, c (Å), α, β, γ (°), V (Å ³)				
Параметры a, b, c , Å	4.8597, 7.7876, 8.3242	4.895, 7.847, 8.388	4.9379, 7.917, 8.426	5.160, 7.923, 8.124
α, β, γ , град	284.2	290.9	293.7	302.8
V , Å ³				
Основные позиции катионов	(1f) 0.94Al+0.06Cu (<i>M1</i>) (1a) Cu (Cu1) (2i) 0.53Cu+0.47Li (<i>M2</i>) (2i) Li (Li1) (2i) 0.95Li (Li2) (2i) P1 (2i) P2	(1f) Fe (1a) Cu (2i) 0.55Cu+0.45Li (2i) 0.92Li (2i) P1 (2i) P2	(1f) Cr ^{III} (1a) Cr ^{II} (2i) 0.5Cr ^{II} +0.5Li (2i) Li (2i) P1 (2i) P2	(1f) Mg3 (2i) Na (2i) Mg2 (2i) Mg1 - (2i) P1 (2i) P2

* Углы элементарной ячейки и начало координат приведены к установке, принятой для кристаллической структуры $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$

Позиции Li1, Li2 координируются пятью атомами кислорода на расстояниях 1.945(5)–2.086(5) и 1.860(8)–2.255(8) Å, соответственно. Дополнительные атомы кислорода удалены на расстояния Li1–O3=2.780(6) и Li2–O2=2.621(8) Å (таблица 19). Координационный полиэдр вокруг атомов Cu2 в дополнительной к Li2 слабозаселенной позиции представляет собой искаженную тетрагональную пирамиду с расстояниями Cu–O, лежащими в интервале 1.81(2)–2.56(2) Å. Этот пятивершинник характеризуется большим разбросом значений, по сравнению с расстояниями Fe–O, варьирующими от 1.891(6) до 2.334(6) Å в структуре Li₅Cu₂Fe(PO₄)₄.

Атомы фосфора занимают две независимые кристаллографические позиции общего типа со средними значениями длин связей P–O в тетраэдрах 1.536(2) и 1.538(2) Å, что в пределах стандартных отклонений соответствует величинам расстояний фосфор-кислород в железо- и хром-содержащих аналогах. Межатомные расстояния Al–O в октаэдрах (позиция M1) изменяются в диапазоне 1.838–1.956 Å (среднее 1.915(2) Å) и закономерно укорочены в сравнении с соответствующими расстояниями Fe³⁺/Cr³⁺ – O, варьирующими от 1.891–2.041/1.933–2.014 Å. Как показало наше исследование, позиция Al в структуре Li₅Cu₂Al(PO₄)₄ «разбавлена» на 6% атомами Cu. Изоморфизм катионов меди и алюминия встречается редко, описан, например, для минерала бушмакинита Pb₂(Al,Cu)PO₄(V,P,Cr)O₄(OH) [Якубович и др., 2002].

В кристаллической постройке нашего фосфата можно выделить кластеры из двух (Cu, Li)-пятивершинников и Al-октаэдра, связанных ребрами M2–M1–M2, ориентированные вдоль направления [011] (рисунок 51а). Li1O₅ и Li2O₅ полиэдры, обобществляя ребра, формируют широкие ленты (рисунок 51б), вытянутые вдоль направления [100]. Такие ленты объединяют тримеры в катионную постройку, которая дополнительно армируется [CuO₄] квадратами, и фосфорными группировками (рисунок 52а). [CuO₄]- плоские квадраты делят кислородные вершины с Li1- и M2-полиэдрами.

Наличие вакансий в позициях Li2, а также достаточно короткие межатомные расстояния Li1–Li1=2.797(11) Å и Li1–Li2=2.874(11) Å, позволяют предположить подвижность ионов лития в каркасе. Теоретически возможен дополнительный путь транспорта ионов лития, обусловленный наличием смешанных структурных позиций Cu/ Li, а также близко расположенных, связанных общими ребрами пятивершинников M2 и Li2: расстояние M2–Li2=2.974(9) Å. Тогда можно ожидать двумерную катионную проводимость за счет миграции ионов лития в плоскости (010) (рисунок 53).

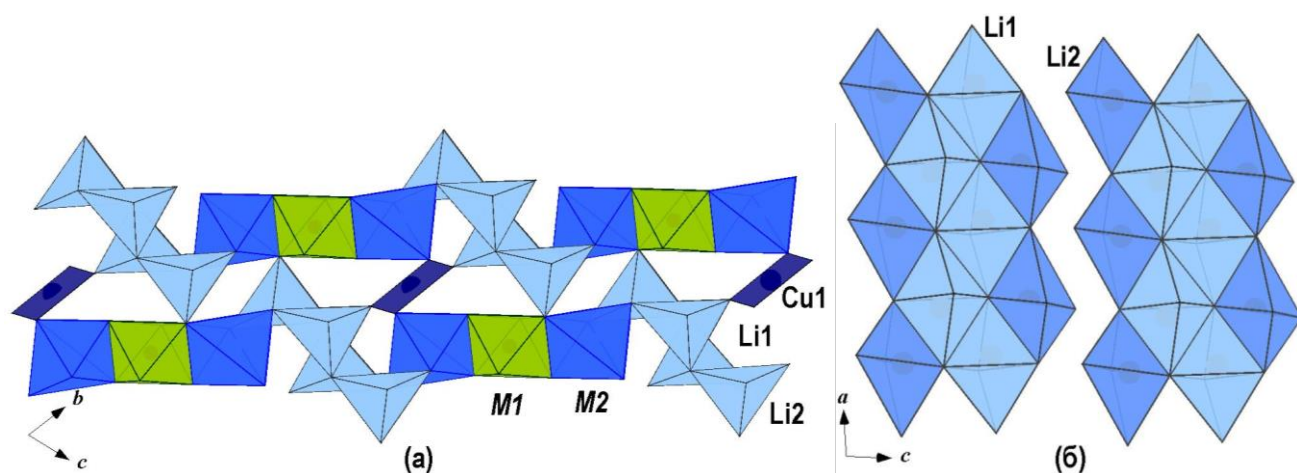


Рисунок 51. Фрагменты кристаллической структуры $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$: а – катионный каркас в проекции на плоскость (100) (не показаны атомы меди в позиции Cu_2 с низкой заселенностью); б – ленты из связанных ребрами пятивершинников лития, вытянутые вдоль направления [100].

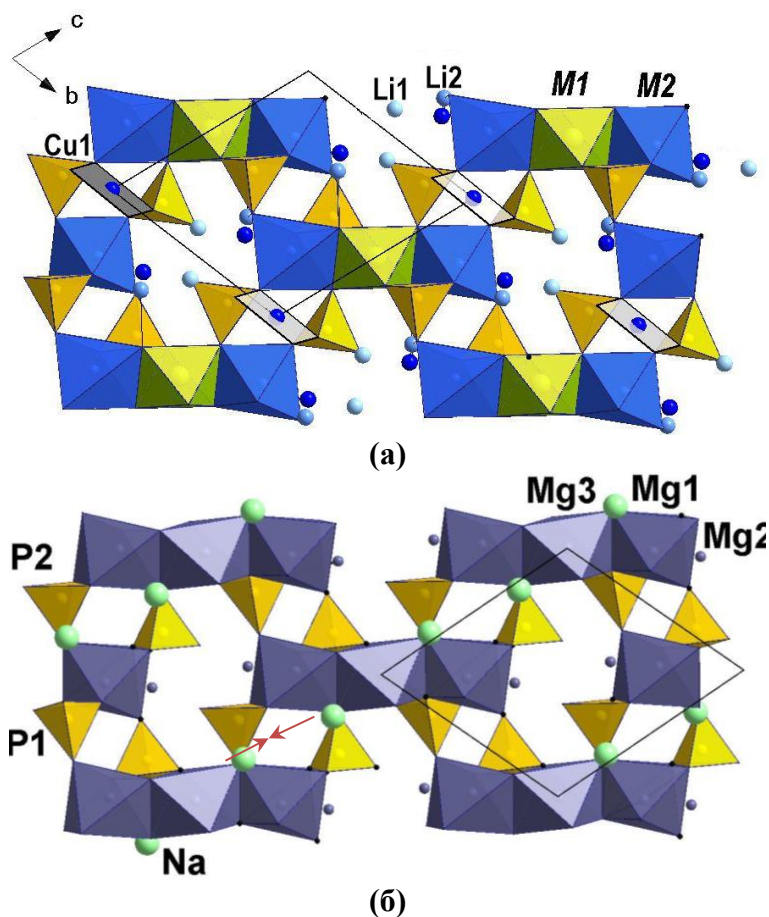


Рисунок 52. Кристаллические структуры каркасного типа $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ (а) и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ (б); стрелками показана частная позиция 1а, аналогичная положению атомов меди Cu_1 в структуре $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$.

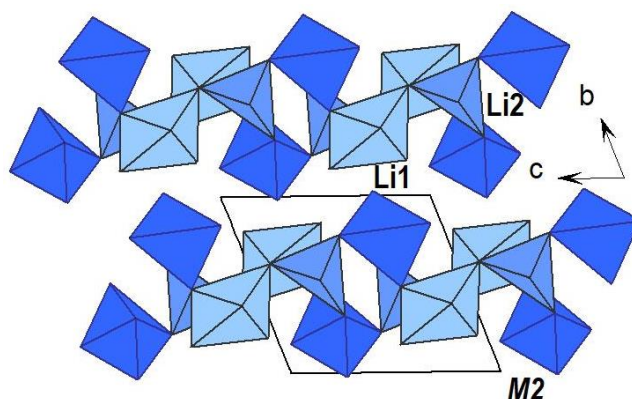


Рисунок 53. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$: слои из Li1, Li2- и M2-пятивершинников, параллельные плоскости (010).

Кристаллическая структура $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ имеет топологические связи с тетрафосфатом натрия и магния $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ [Yamakawa et al., 1994]. Обе низкосимметричные триклинные фазы (пр.гр. $P\bar{1}$) характеризуются близкими параметрами элементарных ячеек (таблица 20). В структуре $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ можно выделить одномерные фрагменты из восьмичленных колец, состоящие из октаэдров Mg1 и Mg2, и полуоктаэдров Mg3, связанных ребрами. Такие ленты вытянуты вдоль направления [001] и объединяются $[\text{PO}_4]$ тетраэдрами в каркас, в пустотах которого содержатся катионы натрия (рисунок 54б). Топологически близкие структурные фрагменты – ленты из восьмичленных колец, образованные M1-октаэдрами и пятивершинниками M2, вытянутые вдоль [100] и связанные между собой фосфатными тетраэдрами, формируют кристаллическую постройку $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ (рисунок 54а). Дополнительное укрепление катионных каркасов осуществляется атомами натрия, либо лития в структурах $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ и $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$, соответственно. Заметим также, что атому меди Cu1 в частной позиции (1a) в квадратной координации структуры $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ (рисунок 54а) противопоставлены два атома Na, связанные центром инверсии в кристаллической постройке $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ (рисунок 54б).

Структурной особенностью фосфатов $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$, $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$ и $\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ является наличие тримеров M2-M1-M2 из связанных ребрами октаэдров и пятивершинников. В случае полного заселения этих позиций катионами переходных металлов возможно появление низкоразмерного магнитного поведения. Изучение магнитных свойств $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ не представляет особого интереса, так как октаэдрическая позиция M1 занята не магнитным Al. Магнитные свойства $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$ не изучены. Для $\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ [Mosymow et al., 2014] исследовалась магнитная восприимчивость в интервале 5-300 К. В области температур ниже 100 К магнитное поведение хромового фосфата свидетельствует о наличии сильных ферримагнитных обменных взаимодействий, которые авторы связывают с обменами между ионами Cr^{3+} и Cr^{2+} внутри трехмерных кластеров.

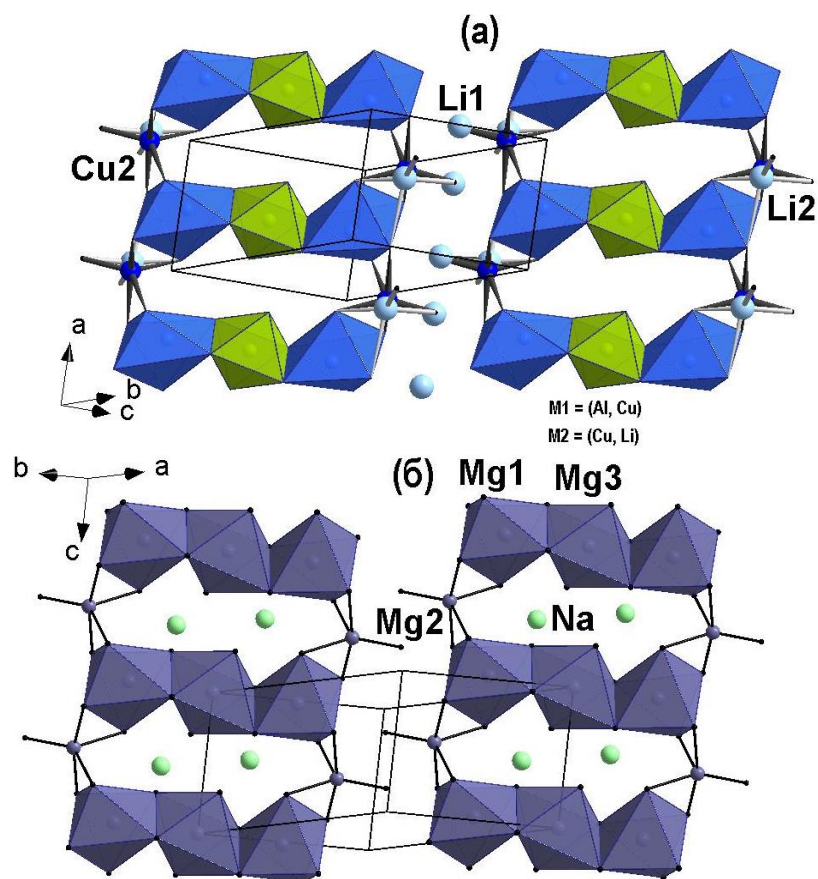


Рисунок 54. Топологически сходные фрагменты кристаллических структур $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ (а) и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ (б): ленты из восьмичленных колец, образованных $M1$, $M2$ -, $\text{Li}2$ - (а) и Mg -полиэдрами (б).

Резюмируя, кристаллические постройки ортофосфатов $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$, $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$ [Upreti et al., 2011], $\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$ [Mosymow et al., 2014] и $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ [Yamakawa et al., 1994] с одинаковой анионной подрешеткой из атомов кислорода различаются типом катионов и характером их распределения в пустотах. Закономерно, сходные химические составы обуславливают формирование изоструктурных соединений $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ и $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_4$, $\text{Li}_5\text{Cr}_2^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_4$. Во всех рассмотренных структурах выделяются топологически близкие стабильные фрагменты, это тримеры делящих ребра полуоктаэдров (Cu) и/или октаэдров (Al, Fe, Mg), и фосфатные тетраэдры, связанные с ними общими вершинами. Усложнение построек за счет внедрения атомов Li или Na сопровождается формированием индивидуальных структурных типов. Важно отметить, что в рамках Na/Mg состава образуется упорядоченная кристаллическая структура, тогда как высокая активность Li сопровождается кристаллизацией построек с большим количеством различных дефектов в катионных позициях как вакансионных, так и изоморфных.

ГЛАВА 3. Минералоподобные фосфаты переходных металлов первого ряда и их технологический потенциал

3.1. Новые полиморфные разновидности тридимитоподобных фосфатов KCoPO_4 и CsMnPO_4 : кристаллохимические факторы стабилизации и магнитное поведение

3.1.1. Ромбическая модификация $\delta\text{-KCoPO}_4$

Синтез и рентгеноструктурное исследование. Монокристаллы новой полиморфной разновидности KCoPO_4 , δ -фаза, были получены О.В. Димитровой и А.С. Волковым методом гидротермального синтеза при $T = 553 \text{ K}$ и $P = 7 \text{ МПа}$ [Yakubovich et al., 2021]. Большая часть продуктов кристаллизации (~60%) была представлена кристаллами насыщенно синего цвета пластинчатого габитуса размером до 0.1 мм (рисунок 55); две дополнительные фазы, агрегаты бесцветных игольчатых кристаллов и кристаллов призматического габитуса малинового цвета, каждая в количестве около 20%, были идентифицированы как синтетические аналоги минералов пегматитов - литиофосфата, Li_3PO_4 и Co - аналога трифилита LiCoPO_4 по результатам предварительного качественного микронзондового анализа и определения параметров элементарных ячеек.

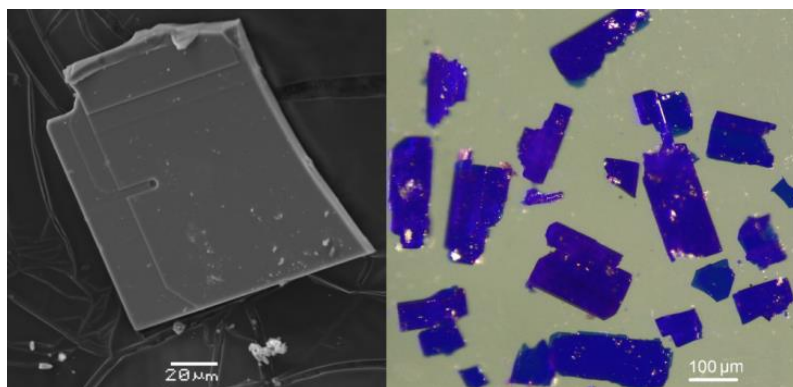


Рисунок 55. Изображение сканирующей электронной микроскопии в режиме обратного рассеяния электронов (слева) и фотография (справа), показывающая габитус и размер кристаллов KCoPO_4 . Синий цвет кристаллов обусловлен тетраэдрической координацией атомов кобальта.

Микронзондовый анализ кристаллов новой фазы проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 10 нА; время накопления спектра составило 100 с. Использовались следующие стандарты: калиевый полевой шпат, KAlSi_3O_8 , для определения К, синтетический KTiPO_5 для Р и металлический кобальт для Со. Средние результаты количественного микронзондового анализа неполированного образца в двух точках составляют: K_2O - 24.80, СоО - 37.98, P_2O_5 - 39.03 и всего 101.81 мас. %. Формула соединения, рассчитанная на основе

четырёх атомов О следующая: $K_{0.98}Co_{0.95}P_{1.03}O_4$, что соответствует формуле $KCoPO_4$, установленной в результате рентгеноструктурного анализа.

Первоначально набор экспериментальных дифракционных отражений с кристалла δ - $KCoPO_4$ был получен на дифрактометре Xcalibur-S при комнатной температуре. Полученные данные позволили найти структурную модель, но очень высокий коэффициент усреднения эквивалентных отражений указывал на вероятную доменную структуру кристалла. Уточнение кристаллической структуры на основе полученных стандартных экспериментальных данных характеризовалось довольно высоким фактором расходимости в 13%. Поэтому, отобранный под поляризационным микроскопом кристалл размером $0.08 \times 0.1 \times 0.002$ мм было решено исследовать с помощью источника синхротронного излучения. Новые экспериментальные рентгеновские данные были получены при температуре 100 К на многофункциональном дифрактометре PILATUS@SNBL [Dyadkin et al., 2016] с детектором PILATUS2M, с использованием охлаждающей приставки Oxford Crystream 700+, на станции BM01 (SNBL) Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Гренобль). Дифракционные данные обработаны с учетом коррекции фона, поглощения, эффектов Лоренца и поляризации в программе CrysAlis Pro. Основные кристаллографические характеристики и данные эксперимента представлены в Таблице 21. Кристаллическая структура решена прямыми методами в пространственной группе $P2_12_12_1$ с помощью комплекса программ SHELX [Sheldrick, 2015].

Таблица 21. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры δ - $KCoPO_4$.

Химическая формула	$KCoPO_4$
M_r	145.00
Симметрия, пространственная группа	Ромбическая, $P2_12_12_1$
Температура (К)	100
a, b, c (Å)	8.5031(8), 10.2830(5), 54.170(4)
V (Å ³), Z	4736.5(6), 48
Тип излучения	Синхротронное, $\lambda = 0.64066$ Å
μ (mm ⁻¹)	4.151
Размер кристалла (мм)	0.08 x 0.10 x 0.002
Дифрактометр	PILATUS@SNBL с детектором PILATUS 2M на BM01 станции (SNBL) Европейского Центра Синхротронного излучения
Учет поглощения	Эмпирический
Число отражений измеренных, независимых, наблюдаемых с [$I > 3\sigma(I)$]	25635, 5778, 4308
R_{int}	0.082

$(\sin \theta/\lambda)_{\max} (\text{Å}^{-1})$	0.685
$R(F_{obs}), wR(F_{obs}), S_{obs}$	0.077, 0.091, 1.46
Число отражений	5156
Число параметров	514
Число ограничений	3

Обнаружена сверхструктура, построенная из шести топологически одинаковых фрагментов. Попытка описать кристаллическую структуру исследуемого соединения, как соразмерно модулированную в представлении (3+1)D с базисной ячейкой с параметрами a , b , $c/6$ не была реализована. Амплитуды модулирующих позиций почти всех атомов были слишком велики, а траектории вращения тетраэдров фосфора и кобальта слишком сложны для описания функциями кренеля. Уточнение параметров модуляции без искажения формы и размеров тетраэдров, а также без смещения центральных атомов из тетраэдрических полостей требовало бы введения ряда жестких ограничений на углы и межатомные расстояния. В связи с этим структурная модель была уточнена в трехмерном приближении с помощью программы JANA2006 [Petříček et al., 2014]. Большинство сильно рассеивающих атомов демонстрировали трансляционную псевдосимметрию вдоль направлений [010] и [001], таким образом, отвечая за исключительно сильные псевдопериоды $b/2$ и $c/6$ истинной элементарной ячейки. Из-за большой величины оси $c = 54.174(3) \text{ Å}$, интенсивности некоторых дифракционных отражений, близко расположенных вдоль оси обратной решетки c^* , частично перекрываются (рисунок 56) и были измерены с некоторой погрешностью. Кроме того, было обнаружено, что исследуемый образец с нецентросимметричной кристаллической структурой представляет собой двойник с центром инверсии, уточненное соотношением двойникующих компонентов составило 31 : 69. Эти структурные особенности позволили уточнить атомы Со, К и Р в анизотропном приближении, в то время как атомы О были уточнены изотропно. Координаты атомов и параметры тепловых смещений приведены в таблице П14. Таблица П15 содержит результаты расчета баланса валентных усилий с использованием параметров из [Brese & O'Keeffe, 1991], которые подтверждают валентное состояние кобальта.

Особенности кристаллической структуры. Кристаллическая структура δ -KCoPO₄, представляет собой смешанную анионную постройку из Со - и Р-центрированных тетраэдров, делящих кислородные вершины. Тетраэдрический каркас $\{\text{CoPO}_4\}_{-\infty}$ может быть описан, как состоящий из слоев, чередующихся вдоль оси a (рисунок 57). Открытые в направлении [100] каналы, ограниченные шестичленными кольцами содержат ионы K^+ .

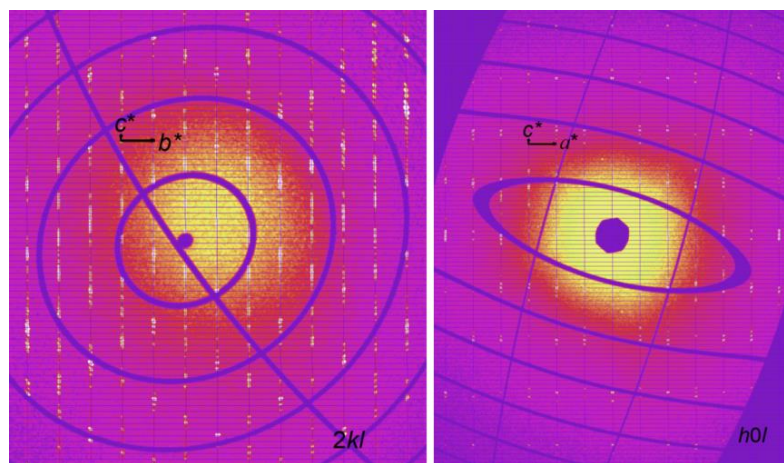


Рисунок 56. $2kl$ и $h0l$ слоевые обратного пространства кристаллической структуры δ -KCoPO₄.

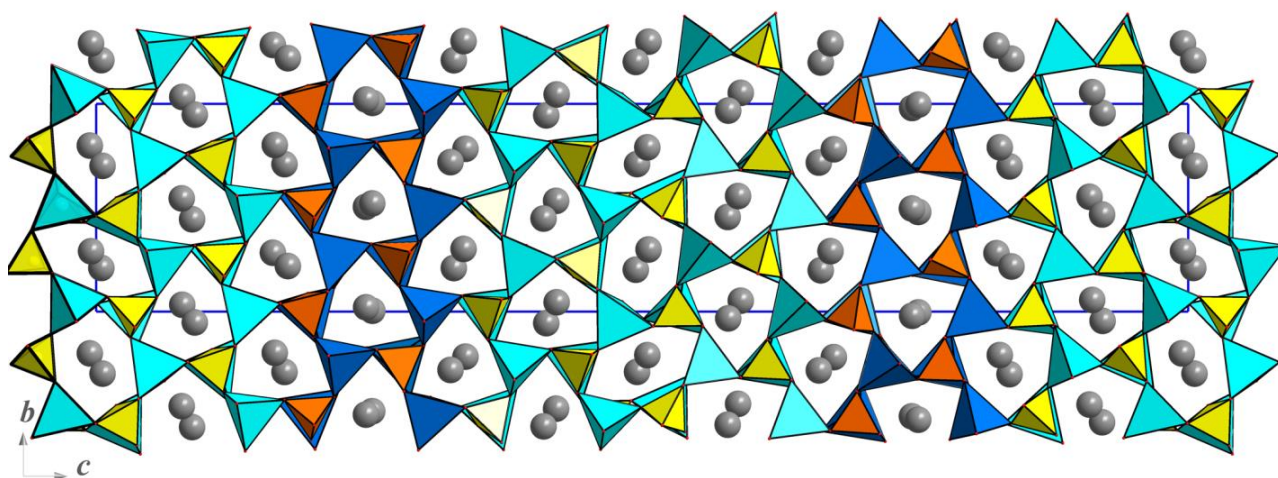


Рисунок 57. Кристаллическая структура δ -KCoPO₄ вдоль оси a . Тетраэдры CoO₄ показаны бирюзовым цветом, тетраэдры PO₄-желтым. Параллельно направлению [010] другим цветом, синий для CoPO₄ и оранжевый для PO₄, выделены ленты, построенные из шестичленных колец с топологией (UUDUDD).

В элементарной ячейке δ -KCoPO₄ содержится 12 симметрично независимых атомов Co, 12 атомов P и 12 атомов K. Длины связей P – O являются обычными для ортофосфатов; они находятся в интервале 1.46(1)–1.59(1) Å со средним значением 1.53(1) Å. Расстояния Co – O варьируют от 1.91(1) до 2.03(1) Å (в среднем 1.96(1) Å). Большинство ионов K⁺ занимают позиции в центрах семивершинников (шесть случаев), восьмивершинников (четыре случая) и двух октаэдров с кратчайшим расстоянием K – O, равным 2.62(1) и наибольшим 3.47(1) Å.

В соответствии с ориентацией тетраэдров в шестичленных кольцах относительно плоских сеток можно различить два типа топологий: «носики» тетраэдров направлены вверх (U) и вниз (D). Большинство колец имеют три соседних тетраэдра, направленных в одном направлении, а три других - в противоположном направлении (UUUDDD). Однако существуют также кольца с альтернативной топологией, а именно (UUDUDD) (рисунок 57). Соотношение

колец с топологиями (UUUDDD) и (UUDUDD) равно 5 : 1. Заметим, что это второй пример такой комбинации топологий в одной кристаллической постройке. Аналогичная комбинация характеризует кристаллическую структуру “O1” модификации KAlSiO_4 , но с другим соотношением колец (UUUDDD) : (UUDUDD) равным 1:2 [Gregorkiewitz et al., 2008].

Все сдвоенные шестичленные кольца характеризуются заслоненной конформацией тетраэдров, соседних вдоль оси $a = 8.503 \text{ \AA}$. Большинство колец имеют почти тригональный вид с идентичными диагоналями, близкими к $5.25 (\pm 0.75) \text{ \AA}$. Существуют также кольца, значительно искаженные, характеризующиеся одним большим расстоянием между противоположными атомами кислорода 7.05 \AA и двумя более короткими расстояниями 4.73 и 4.05 \AA . Такие кольца «центрируются» осью 2_1 в положениях $\{x \frac{1}{4} 0\}$.

Сильные псевдопериоды, равные $b/2$ и $c/6$, возникают из-за распределения атомов Co, K и P в кристаллической структуре (рисунок 57), которая также может быть описана как образованная гофрированными цепочками чередующихся Co - и P-центрированных тетраэдров, делящих кислородные вершины. Эти цепочки параллельны направлению [010]; вдоль цепочки апикальные вершины групп CoO_4 и PO_4 ориентированы в следующей последовательности (UUDDUDD). В элементарной ячейке имеется 24 таких цепочки; они соединяются вместе вдоль оси c с образованием шестичленных колец, рассмотренных выше.

Изученное соединение, $\delta\text{-KCoPO}_4$, является еще одной полиморфной разновидностью, наряду с α , β и γ и является представителем большого семейства производных фосфатов от β -тридимита с общей формулой $A\{M\text{PO}_4\}$, где A атомы щелочных металлов, Tl, Ag, NH^{4+} или ионы H_3O^+ , M - Be, Zn, Co, Mn, Ni или Mg в тетраэдрической координации атомов кислорода. Все обсуждаемые фазы могут быть интерпретированы, как каркасные, построенные из слоев гексагональных колец тетраэдров, делящих вершины; эти слои соединены друг с другом через кислородные мостики. Как было показано в Главе 1, в этом семействе можно выделить различные типы структур в соответствии с ориентацией тетраэдров в шестичленных кольцах относительно плоских сеток. В настоящее время известно 13 типов кристаллических структур производных от тридимита, имеющих различные комбинации топологии колец (Таблица 2, Глава 1).

В литературе имеется противоречивая информация о параметрах элементарной ячейки и симметрии полиморфных разновидностей ортофосфата калия-кобальта KCoPO_4 (таблица 22). Согласно [Lujan et al., 19946], это может быть связано с трудностью получения однодоменных кристаллов. В настоящее время достоверно установлена кристаллическая структура только низкотемпературной α -фазы. Эта гексагональная модификация $\alpha\text{-KCoPO}_4$ может быть синтезирована из водного раствора при температуре $343\text{-}363 \text{ K}$ или из геля при 338 K . Кристаллическая структура $\alpha\text{-KCoPO}_4$ представляет собой каркас, образованный кольцами двух

типов в соотношении 3:1. Кольца, в которых тетраэдры PO_4 и CoO_4 ориентируются попеременно вверх и вниз относительно базовой плоскости (UDUDUD), и кольца, в которых три соседних тетраэдра ориентированы в одном направлении, а остальные три - в другом направлении (UUUDDD). Атомы К расположены в каналах структуры и распределены слоями, параллельными плоскости ab (рисунок 58). Слои находятся на расстоянии около 4.26 Å в направлении оси c [Lujan et al., 19946].

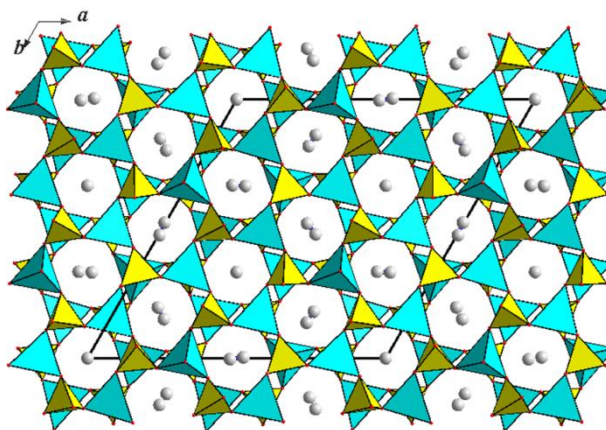


Рисунок 58. Кристаллическая структура $\alpha\text{-KCoPO}_4$ в проекции xy . Тетраэдры CoO_4 показаны бирюзовым цветом, а тетраэдры PO_4 -желтым.

Высокотемпературная ромбическая β -фаза KCoPO_4 , образуется в результате фазового перехода при нагревании $\alpha\text{-KCoPO}_4$ при 838 К [Zhang et al., 2018; Ben Smida et al., 2015]. При охлаждении β -фаза превращается в моноклинную γ -фазу. Lujan и Schmid [Lujan & Schmid, 1996] предполагают, что параметры элементарной ячейки $\beta\text{-KCoPO}_4$ фазы соответствуют пространственной группе $Pnma$, в то время как структура изотипна структуре CsLiSO_4 , о которой сообщалось в работе [Zhang et al., 2018]. Согласно данным [Blum et al., 1984] на основе исследования монокристалла с помощью камеры Вайсенберга была установлена пр. группа $P2_12_12_1$ для $\beta\text{-KCoPO}_4$. Кроме того, на изображениях, полученных в прецессионной камере, наблюдалась следующая особенность: каждое отражение было окружено четырьмя-шестью более или менее слабыми пятнами [Blum et al., 1984], что может указывать на наличие модуляций в кристаллической структуре.

Аналогичные противоречия упоминаются и в связи с γ -полиморфом, который, как полагают, имеет доменную кристаллическую структуру. Было показано [Ben Smida et al., 2015], что эти домены появляются при температуре около 692 К при охлаждении ромбической $\beta\text{-KCoPO}_4$, переходящей в несоизмеримую моноклинную γ -модификацию со средней структурой, изотипной с CsLiSO_4 , пр. группа $P2_1/c$. Однако две попытки установить кристаллическую

Таблица 22. Кристаллохимические данные и некоторые физические свойства полиморфов KCoPO_4 с каркасными кристаллическими структурами, построенными из тетраэдров CoO_4 и PO_4

KCoPO_4 модификация	Параметры эл.яч. a, b, c (Å), β (°), V (Å ³)	Симметрия, пр.гр., Z , ρ_c (гр/см ³)	Метод синтеза	Топология колец, структурный тип	Физические свойства	Ссылка
α -фаза	a 18.206(1) c 8.5135(8) V 2443.8(4)	Гексагональная $P6_3, 24$ 3.147	1. Из водного раствора при Т 343-363 К 2. Золь-гель метод при Т 338 К	(UUUDDD): (UDUDUD) = 3:1	магнитоэлектрический эффект при 4.4 К; пьезоэлектрический эффект	Lujan et al., 1994a,б
β -фаза	a 8.944(2) b 5.297(1) c 8.551(2) V 405.1(5) a 8.90 b 5.31 c 8.56	Ромбическая $P2_12_12_1, 4$ Ромбическая $Pnma, 8$	Из расплава при 1273 К, скорость охлаждения 100 К/час Фазовый переход из α -фазы при нагревании Т 838 К	Новый структурный тип (?) Изотипизм с CsLiSO_4 (?)		Rakotomahani na Ralaisoa, 1972; Engel, 1976; Lujan & Schmid, 1996
γ -фаза	a 8.746(2) b 5.399(1) β 91.053(1) c 8.561(2) V 404.2(5) a 5.3052(3) b 8.5571(4) β 120.833(2) c 10.3926(6) V 405.11(4) a 5.2917(7) b 8.934(2) β 90.12(1) c 8.547(2) V 404.1(4)	Моноклинная $P2_1$ от $P2_1/m$ Моноклинная $P2_1/c^*, 4$ 3.164 Моноклинная $P2_1/n^*, 4$	1. Фазовый переход из β -фазы при охлаждении Т около 722 К. 2. Из расплава при Т 1373 К→1073 К→293 К (медленное остывание) 3. Нагрев золь-геля при Т 373 К→673 К→973 К	(UUUDDD), Структурный тип фазы высокого давления (7 kbar) NH_4LiSO_4 ($P2_1$) (?) (UUUDDD), несоразмерно модулированная структура типа CsLiSO_4 (?) (UUUDDD), модулированная структура типа CsLiSO_4 (?)	Ферроэластик образование доменных стенок при охлаждении (фазовый переход) γ - KCoPO_4 электроды на основе γ - KCoPO_4 с удельной емкостью заряда 309°С г ⁻¹ при 1 мВ с ⁻¹ в 1 М КОН	Rakotomahani na Ralaisoa, 1972 Lujan & Schmid, 1996 Priyadharsini et al., 2019
δ -фаза	a 8.5031(8) b 10.2830(5) c 54.170(4) V 4736.6(6)	Ромбическая $P2_12_12_1, 48$ 3.248	Гидротермальные условия (Т 553 К, Р 7 МПа)	(UUUDDD): (UDUDUD) = 5:1	Скошенный антиферромагнетик, Т _c =24.8 К	Yakubovich et al., 2021

структуру γ -KCoPO₄ в этой пространственной группе [Ben Smida et al., 2015; Kubota et al., 2018] вряд ли можно считать успешными, в первую очередь из-за неадекватной геометрии PO₄ тетраэдров. Ацентричная пр. группа $P2_1$ была подтверждена рентгеновскими исследованиями моноклинной модификации RbCoPO₄ аналога [Blum et al., 1984]. Примечательно, что в той же работе одна из двух возможных пространственных групп $P2_1$ или $P2_1/m$ была идентифицирована по регулярным погасаниям рефлексов с индексами hkl в случае γ -KCoPO₄. Автор подчеркнул, что эта моноклинная модификация, скорее всего, изотипна Rb аналогу из-за близких ионных радиусов K⁺ и Rb⁺. Заметим, что моноклинная кристаллическая структура $P2_1$ была обнаружена при изучении кристаллической структуры моноклинной модификации NH₄LiSO₄ под высоким давлением [Feng et al., 1997c]. Все эти факты указывают на то, что γ -KCoPO₄ модификация скорее всего изоструктурна по отношению к NH₄LiSO₄, а не к CsLiSO₄, как это было предложено в [Ben Smida et al., 2015, Kubota et al., 2018], поскольку значение ионного радиуса K⁺ аналогично размеру (NH₄)⁺, а не радиусу Cs⁺.

Для удобства сравнения кристаллические структуры полиморфных модификаций KCoPO₄ можно описать как построенные из идентичных гофрированных цепочек Co - и P-центрированных тетраэдров, делящих вершины (рисунок 59). В α -фазе такие цепочки параллельны псевдоромбической оси гексагональной элементарной ячейки. Вдоль цепочки апикальные вершины тетраэдров направлены «вверх» и «вниз» в соответствии с последовательностью (UUUDUUUD). При этом каждая вторая цепочка вдоль оси a имеет противоположное направление апикальных вершин (DDDUDDDU) (рисунок 59а). Другая топология цепочек присуща структуре γ -модификации, где цепочки (DDDDDD) или (UUUUUU) параллельны направлению [100] (рисунок 59б). Третий вариант ориентации тетраэдров «вверх» и «вниз» вдоль цепочек наблюдается в кристаллической структуре δ -фазы с топологией (UUDDUDD) цепей, ориентированных по оси b (рисунок 59в).

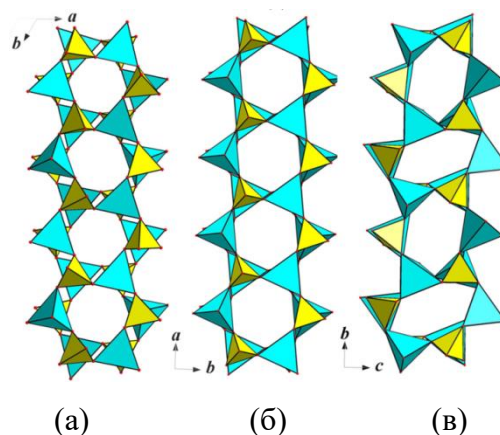


Рисунок 59. Фрагменты кристаллических структур KCoPO₄ - двойные цепочки различной топологии, образованные чередующимися Co - и P-центрированными тетраэдрами. Тетраэдры

CoO₄ показаны бирюзовым цветом, а тетраэдры PO₄-желтым; (а), (б) и (в) обозначают цепочки в структурах α-, γ-и δ-модификаций, соответственно.

Однако в кристаллической структуре моноклинной γ-фазы легко различить цепочки с топологией (UUDUUU), которые параллельны диагоналям плоскости *ab* (рисунок 60) и присущи δ-форме. Заметим, что такого рода цепочки пересекаются с цепочками (DDDDDD) под углом около 60°, тем самым определяя псевдогексагональную симметрию γ-KCoPO₄. Отметим также, что шестичленные кольца двух разных топологий соответствуют структурам гексагональной и ромбической модификаций, построенным из цепочек одной топологии. И, наоборот, более низкая по симметрии моноклинная структура основана на кольцах одного типа, которые могут быть собраны из цепочек разных топологий.

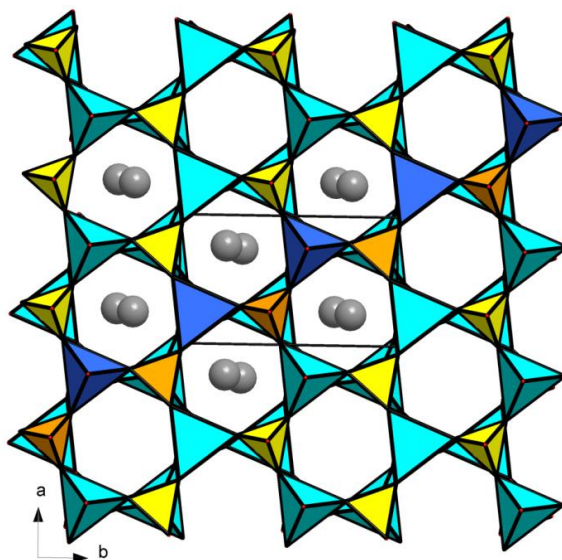


Рисунок 60. Кристаллическая структура γ - KCoPO₄ вдоль оси *c* (8.5 Å). Тетраэдры CoO₄ показаны бирюзовым цветом, а тетраэдры PO₄-желтым. Цепочка, параллельная диагонали плоскости *xу*, обозначена синими и оранжевыми тетраэдрами.

Как было отмечено в работе [Wallez et al., 1999] в отношении изотипного фосфата цинка KZnPO₄, высокоупорядоченный характер α-фазы является самой причиной его трансформации при высоких температурах. Шестичленные кольца того же химического состава, но с другой топологией, вряд ли останутся неизменными при нагревании по очевидным термодинамическим причинам, даже если эти кольца образуют стабильную структуру при комнатной температуре. Согласно экспериментальным данным ДТА, ТГА [Lujan et al., 1997; Lujan & Schmid, 1996], при нагревании гексагональная фаза α-KCoPO₄ переходит в ромбическую β-модификацию при температуре около 865 К. При охлаждении было обнаружено

необычное выделение тепла. Фазовый переход начинается при 834 К и происходит в диапазоне температур выше 110 К, что может быть связано с образованием запрещенных симметрией сегнетоупругих стенок и наличием модуляции в структуре [Lujan et al., 1997]. Такие модуляции были установлены для высокотемпературной ромбической модификации ($P2_12_12_1$) [Rakotomahanina Ralaisoa, 1972], полученной закалкой при быстром охлаждении от 1273 К (Таблица 22). В соответствии с нашими экспериментальными данными упорядоченная ромбическая δ -форма может быть стабилизирована в гидротермальных условиях. Давление, по-видимому, является ключевым фактором в этой стабилизации, наряду с наличием компонентов минерализаторов. Структура δ -формы обладает сильными псевдопериодами $a/2$ и $c/6$ по сравнению с модулированной структурой, предполагаемой в работе [Rakotomahanina Ralaisoa, 1972]. Эта трансляционная псевдосимметрия возникает из упорядоченного распределения лент, построенных из шестичленных колец с топологией, отличной от топологии большинства колец в структуре δ -KCoPO₄ (рисунок 57). В некотором смысле эти встроенные ленты с другой топологией колец можно интерпретировать как архетипы ферроупругих стенок, внезапно образовавшихся при $T=723$ К [Lujan et al., 1997; Lujan & Schmid, 1996]. Наше предположение основано на том факте, что как ромбическая, так и моноклинная кристаллические структуры δ - и γ -модификаций включают цепочки тетраэдров одной и той же топологии (UUDDUDD) (рисунок 61), и образование этих модификаций происходит в результате перераспределения этих цепочек, смежных по оси c вдоль направления [010]. Из рисунка 61а,в видно, что, фактически, элементарная ячейка δ -KCoPO₄ содержит фрагмент кристаллической структуры γ -модификации. Структурное сходство ромбической и моноклинной модификаций KCoPO₄ очевидно из сравнения их порошковых дифрактограмм (рисунок 62). Можно также увидеть разницу (в диапазоне 35-45°) между дифракционными картинками модулированной β - и упорядоченной δ -модификации, кристаллизующимися в одной и той же пространственной группе $P2_12_12_1$.

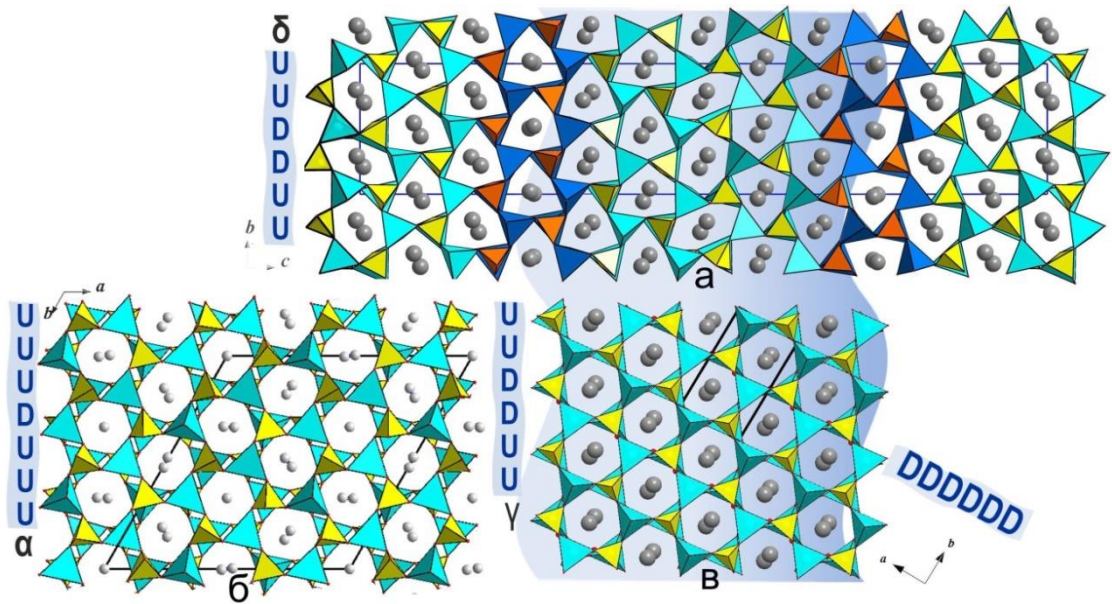


Рисунок 61. Кристаллические структуры KCoPO_4 – модификаций: (а) - δ -фаза оси a . Тетраэдры CoO_4 показаны бирюзовым цветом, тетраэдры PO_4 -желтым. Параллельно направлению $[010]$ другим цветом: синий для CoPO_4 и оранжевый для PO_4 , выделены ленты, построенные из шестичленных колец с топологией (UUDUDD); (б, в) – α , γ -фазы вдоль оси c . Голубым фоном выделены идентичные фрагменты структур γ - и δ -полиморфов.

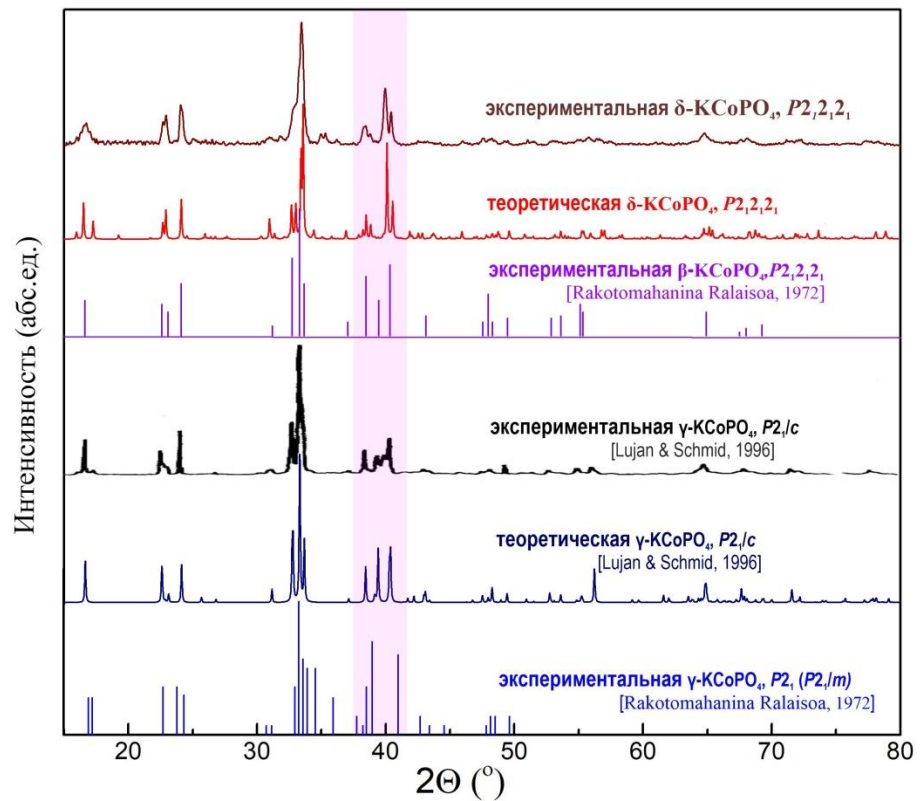


Рисунок 62. Экспериментальные и теоретические дифрактограммы ромбических и моноклинных модификаций KCoPO_4 . Розовым цветом выделена зона в интервале $35\text{-}45^\circ$ по 2θ .

Физические свойства. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в KCoPO_4 , измеренная в поле $B = 0.1$ Тл, показана на рисунке 63. В области высоких температур кривая $\chi(T)$ следует закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$$

с температурно-независимым слагаемым $\chi_0 = -1.85 \times 10^{-4}$ э.м.е./моль, константой Кюри $C = 2.77$ э.м.е. \cdot К/моль и температурой Вейсса $\Theta = -26.3$ К в диапазоне аппроксимации от 200 до 300 К. Отрицательное значение χ_0 связано с диамагнитным вкладом составляющих ионов [Vain & Berry, 2008]. Значение C позволяет оценить g -фактор $g = 2.43$ для ионов Co^{2+} со спином $S = 3/2$. Отрицательное значение Θ свидетельствует о преобладании антиферромагнитных обменных взаимодействий. При понижении температуры кривая $\chi(T)$ отклоняется вверх от закона Кюри-Вейсса, показанного пунктирной линией на главной панели рисунка 63. Фактически, это указывает на вклад ферромагнитных обменных взаимодействий ниже ~ 50 К. Производная, $d\chi/dT$ от T , показанная на вставке к рисунку 63, демонстрирует резкий пик при $T_c = 24.8$ К, что свидетельствует о формировании дальнего магнитного порядка в KCoPO_4 . При самых низких температурах поведение магнитной восприимчивости диктуется в основном дефектами/примесями.

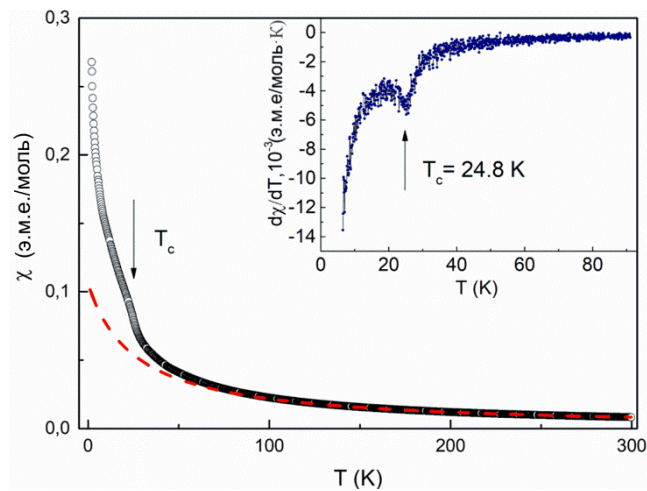


Рисунок 63. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в KCoPO_4 , измеренная в поле $B = 0.1$ Тл. Аппроксимация по закону Кюри-Вейсса показана пунктирной линией. Вставка представляет температурную зависимость $d\chi/dT$. Критическая температура T_c дальнего порядка отмечена стрелками.

Температурная зависимость теплоемкости C_p в диапазоне $2 \div 220$ К показана на рисунке 64. При низких температурах кривая $C_p(T)$ отклоняется от поведения $\sim T^3$, обычно приписываемого вкладу фононов. Избыточная теплоемкость ниже ~ 50 К может быть объяснена вкладом магнонов. Для оценки этого вклада кривая $C_p(T)$ в диапазоне $50 \div 220$ К была аппроксимирована суммой функций Дебая и двух функций Эйнштейна. Эти режимы,

экстраполированные на низкую температуру, показаны на рисунке 64 сплошными линиями. Температуры Дебая и Эйнштейна и соответствующие коэффициенты равны: $\theta_D = 147.5$ К, $n_D = 1.62$, $\theta_{E,1} = 270.5$ К, $n_{E,1} = 1.90$, $\theta_{E,2} = 612.7$ К, $n_{E,2} = 2.15$. В то время как кривая Дебая отражает низкочастотную часть колебательного спектра KCoPO_4 , кривая Эйнштейна 1 описывает колебания тетраэдров CoO_4 , а Эйнштейна 2 относится к тетраэдрам PO_4 .

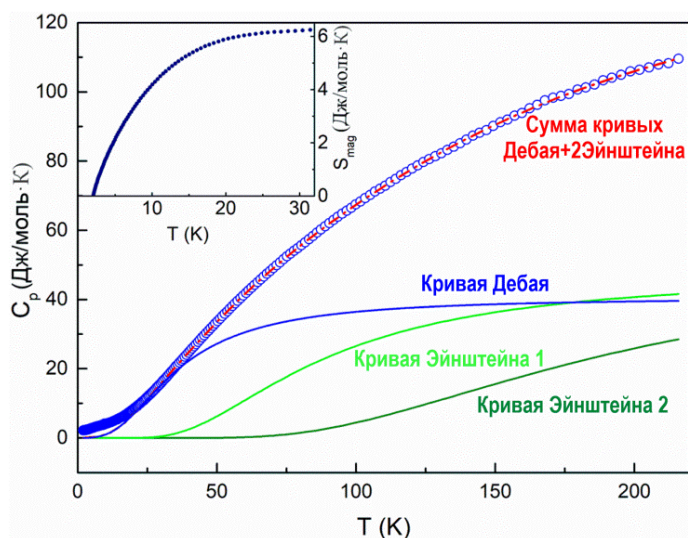


Рисунок 64. Температурная зависимость удельной теплоемкости C_p . Вклады Дебая и две моды Эйнштейна показаны сплошными линиями, сумма этих мод показана пунктирной линией. Вставка представляет собой температурную зависимость магнитной энтропии S_{mag} .

3.1.2. Моноклинная $\beta\text{-CsMnPO}_4$

Получение и рентгеноструктурный анализ. Кристаллы новой модификации CsMnPO_4 были синтезированы гидротермальным методом при температуре 553 К и предоставлены для исследования кристаллической структуры и свойств Димитровой О.В. и Волковым А.С. Микрондовый качественный анализ (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 10 нА, время накопления спектра 100 с) кристаллов показал наличие в их составе Cs, Mn, P, O. Соотношение Cs:Mn:P составило 1:1:1.

Анализ экспериментального набора интенсивностей дифракционных отражений полученных при комнатной температуре на дифрактометре Xcalibur, Sapphire3, выявил основные отражения, соответствующие моноклинной ячейке со значениями параметров $a = 11.0699$ (4), $b = 11.0819$ (6), $c = 9.1106$ (3) Å и $\gamma = 119.480$ (5)°. Были обнаружены дополнительные рефлексы, ориентированные в нескольких направлениях от основных отражений, что предположительно указывало на модуляции смещения атомов в двух направлениях. Соразмерно модулированная структура $\beta\text{-CsMnPO}_4$ была описана с использованием подхода суперпространства в $(3 + 2)D$ группе симметрии $P11a$

$(a1,b1,0)0(a2,b2,0)0$ и уточнена до $R = 0.083$ для 10 266 отражений с $I > 3\sigma(I)$ в программе Jana2006 [Petricek et al., 2014] Болотиной Н.Б. [Bolotina et al., 2019]. Основные и сателлитные отражения были проиндексированы пятью индексами $hklmn$, так что $\mathbf{H}(hklmn) = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q1} + n\mathbf{q2}$, где $\mathbf{q1} = 0.4\mathbf{a}^*$ и $\mathbf{q2} = 0.4\mathbf{b}^*$ с помощью программы CrysAlisRED [Rigaku Oxford Diffraction, 2015]. Сателлитные рефлексы, соответствующие структурной модуляции были довольно сильными, как показано на рисунке 65.

Первоначально, определялась средняя кристаллическая структура $\beta\text{-CsMnPO}_4$ с параметрами $a = 11.0699$ (4), $b = 11.0819$ (6), $c = 9.1106$ (3) Å и $\gamma = 119.480$ (5)° в пространственной группе $P11a$ с помощью программы SHELX [Sheldrick, 2015]. Полученные в результате этого уточнения координаты атомов использовались для уточнения структуры в суперпространственной группе [Smaalen, 2007; Stokes et al., 2011]. Позиционные модуляции описывались четырьмя – семью гармониками в зависимости от сорта атомов. Для обеспечения стабильности, во время уточнения накладывались жесткие ограничения на длины связей P—O до 1.53 ± 0.01 Å, как среднее наблюдаемое значение в структурах ортофосфатов [Якубович, Урусов, 1997]. Такое ограничение на геометрию связей было необходимо, в связи с сильной псевдопериодичностью в расположении большинства атомов с высокой рассеивающей способностью и псевдосимметрией кристаллической структуры. К тому же кристалл представлял собой псевдомерздрический двойник, компоненты которого связаны поворотом на 180° вокруг оси $[110]$ с уточненным соотношением сдвойникованных компонентов 69:31. Основные характеристики структуры, эксперимента и уточнения приведены в Таблице 23. Таблицы П16, П17 содержат координаты базисных атомов с изотропными тепловыми поправками и межатомные расстояния, соответственно.

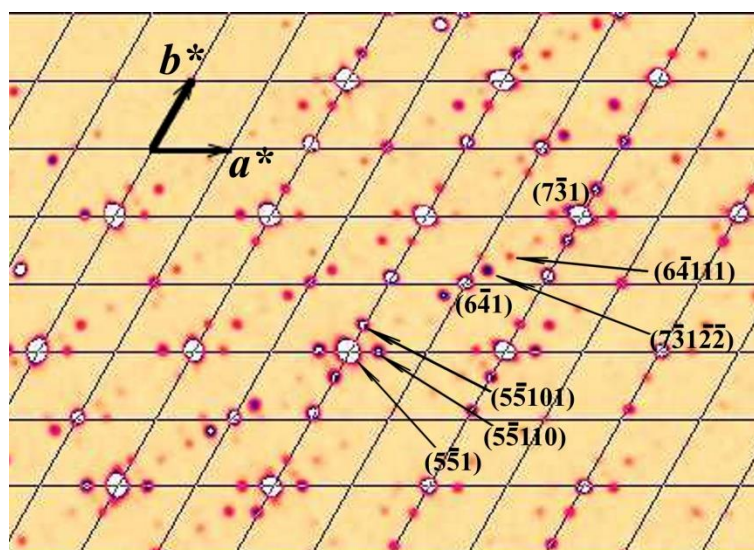


Рисунок 65. Часть реконструированного слоя обратной решетки $\beta\text{-CsMnPO}_4$ с индексами $hk100$ для основных отражений и индексами $hklmn$ для их саттелитов.

Таблица 23. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры β -CsMnPO₄

Химическая формула	CsMnPO ₄
M_r	282.8
Симметрия, пространственная группа	Моноклинная, $P11a(a1,b1,0)0(a2,b2,0)0^\dagger$
Температура (К)	293
Векторы модуляции	$\mathbf{q}_1 = 0.4\mathbf{a}^*$; $\mathbf{q}_2 = 0.4\mathbf{b}^*$
a, b, c (Å)	11.0699 (4), 11.0819 (6), 9.1106 (3)
γ (°)	119.480 (5)
V (Å ³)	972.94 (9)
Z	8
Излучение	Mo $K\alpha$
μ (мм ⁻¹)	10.31
Размер кристалла (мм)	0.30 × 0.07 × 0.06
Диффрактометр	Xcalibur, Sapphire3
Учет поглощения	Эмпирический
T_{\min}, T_{\max}	0.154, 1
Число измеренных, независимых, наблюдаемых с $[I > 3\sigma(I)]$ отражений	415051, 140203, 10266
R_{int}	0.144
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.722
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.083, 0.116, 2.88
Число отражений	10266
Число параметров	832
Число ограничений	46
Абсолютная структура	4349 Фриделевских пар использовалось при уточнении

† Операции симметрии: (1) x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 ; (2) $x_1+1/2, x_2, -x_3, x_4, x_5$.

Описание кристаллической структуры. Сверхструктурная ячейка β -CsMnPO₄ со значениями параметров $a_{\text{супер}} = 5a$, $b_{\text{супер}} = 5b$, $c_{\text{супер}} = c$ (пространственная группа $P11a$) содержит 700 симметрично независимых атомов (рисунок 66а). Эта соразмерно модулированная кристаллическая структура является производной от структуры β -тридимита и представляет собой каркас, образованный чередующимися вдоль направления $[001]$ слоями из шестичленных колец MnO₄ и PO₄ тетраэдров, связанных вершинами. Ориентация тетраэдров в шестичленных кольцах (UUUDDD), такая же, как и в высокотемпературной α -CsMnPO₄ модификации³, синтезированной гидротермально при температуре 623 К [Якубович и др., 1990]. Каналы каркаса, параллельные $[110]$ и $[001]$ включают катионы Cs⁺ (Рисунок 66).

³ Описание структуры в Главе 1, стр. 31

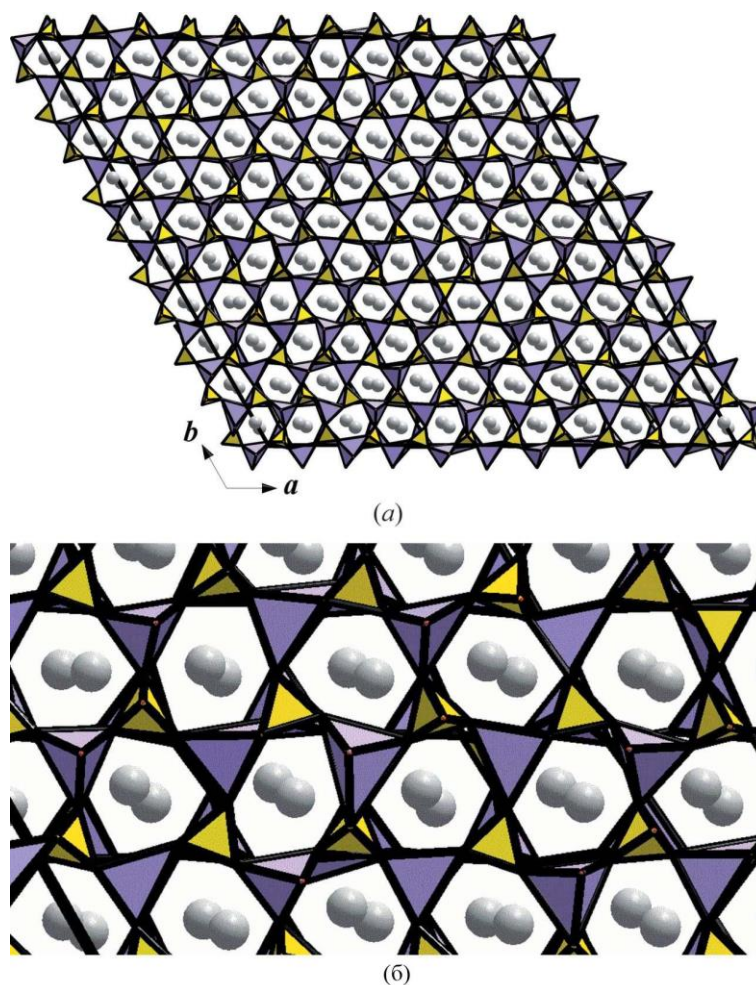


Рисунок 66. (а) проекция x кристаллической структуры β - CsMnPO_4 и (б) ее фрагмент, демонстрирующий разворот тетраэдров. Атомы Cs показаны серым цветом, тетраэдры MnO_4 и PO_4 сиреневым и желтым цветами, соответственно.

Основное различие кристаллических структур α - и β - CsMnPO_4 связано с характером распределения атомов кислорода. В структуре α фазы три из четырех кристаллографически независимых позиций атомов кислорода расщепляются. Это означает, что тетраэдры MnO_4 и PO_4 развернуты примерно на 30° вокруг одной вершины (рисунок 10, Глава 1). В структуре β - CsMnPO_4 отсутствуют дефекты расщепления. Все позиции атомов O в структуре β -фазы заселены целиком, т.е. не содержат вакансионных дефектов. Как можно видеть на рисунках 66 и 67, в кристаллической структуре β -полиморфа все атомы Cs, Mn и P распределены вдоль осей a и b сверхячейки с псевдопериодами $a_{\text{супер}}/5$ и $b_{\text{супер}}/5$. Такие псевдопериоды нарушаются в основном положением атомов кислорода, т.е. ориентацией Mn- и P-центрированных тетраэдров. Это означает, что упорядочение атомов O приводит к увеличению параметров a и b в пять раз в β -фазе. Обе модификации демонстрируют идентичную топологию UUUDDD смешанных анионных каркасов. Следовательно, можно полагать о возможности структурного перехода второго рода между α - и β -модификациями вследствие разворота тетраэдров.

Геометрическое взаимоотношение элементарных ячеек двух полиморфов представлено на рисунке 68. Важно отметить, что пр. гр. $C^9_{2v} = Pna2_1$ (α -CsMnPO₄) является надгруппой симметрии по отношению к группе $C^2_s = P1a1$, характерной для β -CsMnPO₄. Подчеркнем также, что плоскость скользящего отражения a (b) перпендикулярна оси элементарной ячейки равной ≈ 9.1 Å в обоих случаях. Ось двойникования [110] в моноклинной β -фазе соответствует винтовой оси 2_1 , перпендикулярной, параллельной оси c ромбической α -фазы (рисунок 68).

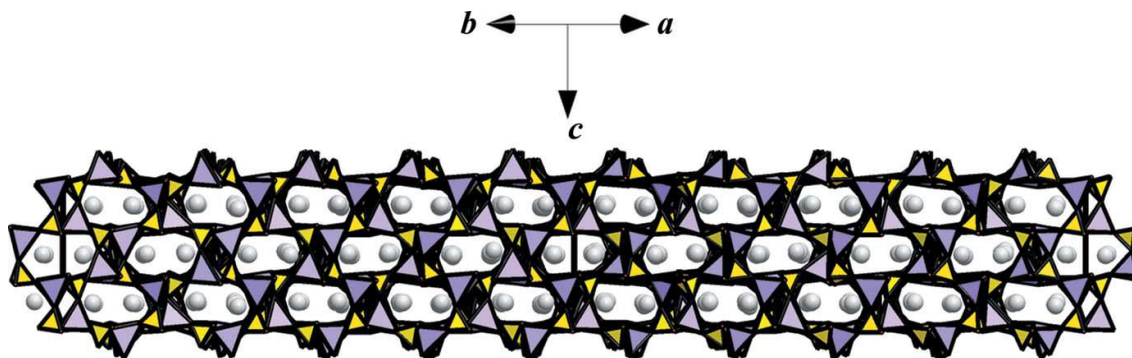


Рисунок 67. Кристаллическая структура β -CsMnPO₄ в проекции [110].

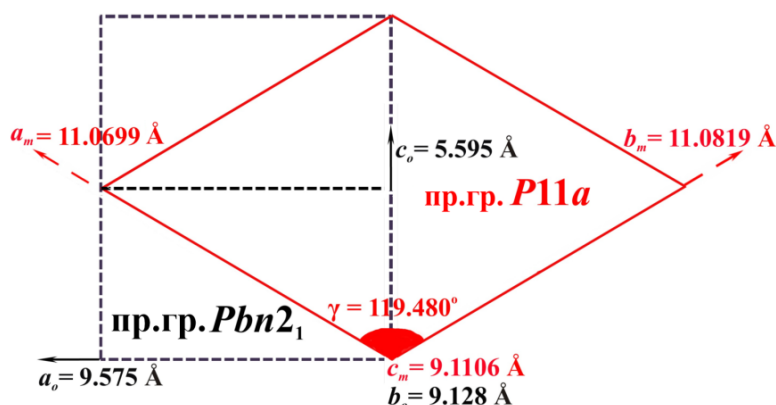


Рисунок 68. Геометрическая связь элементарных ячеек ромбической α -фазы (э.яч. показана черной линией) и моноклинной β -CsMnPO₄ (красная линия).

Все атомы Mn в структуре β -CsMnPO₄ имеют искаженную тетраэдрическую координацию с длинами связей Mn—O, варьирующими от 1.66 (12) до 2.59 (12) Å (Таблица П17). Тетраэдрическая координация Mn²⁺ является достаточно редкой. Сильное искажение тетраэдров MnO₄, видимо, связано со стремлением ионов Mn²⁺ оказаться в более выгодном координационном окружении по кислороду - пятивершинниках или октаэдрах. Фактически для всех катионов марганца наблюдается наличие дополнительных атомов кислорода на удаленных от центрального Mn на расстояниях от 2.72 до 2.91 Å (Таблица П17). Этот факт может указывать на ключевую роль модуляции, вызванной необходимостью изменения крайне «неудобной» для катионов двухвалентного марганца координации по тетраэдру. Средние расстояния Cs—O равные 3.43 (9) Å являются обычными для крупных полиэдров цезия.

Изученная β - CsMnPO_4 модификация является новым членом морфотропного ряда фосфатов марганца AMnPO_4 с крупными щелочными катионами $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ и Ag (таблица 24). В отличие от большинства изоформульных соединений с переходными металлами первого ряда, большинство марганец-содержащих фаз не образуют так называемые структуры типа "производных внедрения" от тридимита.

Рубидиевый аналог, RbMnPO_4 , кристаллизуется в моноклинной симметрии, пр.гр. $P2_1$ [Yahia et al., 2007]. Размеры его элементарной ячейки сопоставимы с параметрами для K-аналога. Однако KMnPO_4 характеризуется триклинной центросимметричной пространственной группой $P\bar{1}$ [Lujan & Kubel, 1995]. Каждая из Rb- и K-содержащих фаз имеет два симметрично неэквивалентных положения, занимаемых атомами Mn, в кристаллической структуре. В обоих случаях эти атомы образуют MnO_4 тетраэдры и MnO_5 пятивершинники. Наличие атомов марганца с координацией по кислороду 5 определяет основное различие между производными структурами тридимита CsMnPO_4 и K- и Rb- разновидностями. В работе [Yakubovich et al., 2005] было показано, что тридимитоподобные кристаллические структуры со смешанными анионными каркасами, построенные из двух разных типов тетраэдров, могут быть описаны как состоящие из лент из чередующихся тетраэдров фосфора и переходных металлов, делящих общие вершины. В той же статье было показано, что в каркасной структуре KMnPO_4 можно выделить ленты двух типов. Лента первого типа состоит из Mn- и P-центрированных тетраэдров, связанных вершинами. Ленты второго типа образованы димерами из связанных по ребру MnO_5 тригональных бипирамид, каждая из которых делит ребро с тетраэдром PO_4 , как показано на рисунке 69.

Кристаллохимическое различие формульных Rb- и K- аналогов проявляется в различной симметрии их элементарных ячеек (триклинной в первом случае и моноклинной во втором) и обусловлено разным строением ленточных фрагментов, образованных полиэдрами MnO_5 и PO_4 , точнее, в конструкции лент второго типа. Так, в кристаллической структуре RbMnPO_4 отсутствуют реберные контакты между двумя MnO_5 полиэдрами [Yahia et al., 2007], рисунок 69.

Таблица 24. Кристаллохимические характеристики фосфатов морфотропной серии $AMnPO_4$.

Соединение	Параметры элементарной ячейки (a, b, c), Å, углы, ^o объем V , Å ³	Пр.гр., Z, ρ_c , гр/см ³	R_A^+ , Å	Тип Mn-полиэдра	Расположение каналов вдоль осей/оси	ссылка
α -CsMnPO ₄	9.128(3), 9.575(2) 5.595(1), $V = 489.01$	$Pna2_1$, 4, 3.84	1.67	тетраэдр	a, c	Якубович и др., 1990
β -CsMnPO ₄	11.0699(4), 11.0819(6) 9.1106(3) $\gamma = 119.480(5), V = 972.94(9)$	$P11a(a1,b1,0)0$ (a2,b2,0)0, 8, 3.86	1.67	тетраэдр	$c, [110]$	Bolotina et al., 2019
RbMnPO ₄ *	8.94635(9), 5.43415(5) 9.10250(8), $\beta = 90.4209(6), V = 442.52$	$P12_11$, 4, 3.53	1.47	тетраэдр и квадратная пирамида	a, b	Yahia, et al., 2007
KMnPO ₄	5.4813(5), 8.6274(10), 8.8865(13) $\alpha = 87.728(10) \beta = 89.101(10)$ $\gamma = 88.009(10),$ $V = 419.6$	$P\bar{1}$, 4, 2.99	1.33	тетраэдр и тригональная бипирамида	a, b	Luján & Kubel, 1995
AgMnPO ₄	9.6710(6), 5.695(2) 6.629(3), $\alpha = 102.55(3) \beta = 105.85(2) \gamma = 80.70(2),$ $V = 340.8$	$P\bar{1}$, 4, 5.02	1.26	тригональная бипирамида и октаэдр	b	Yahia et al., 2009

* Согласно данным по нейтронам, методу Ритвельда

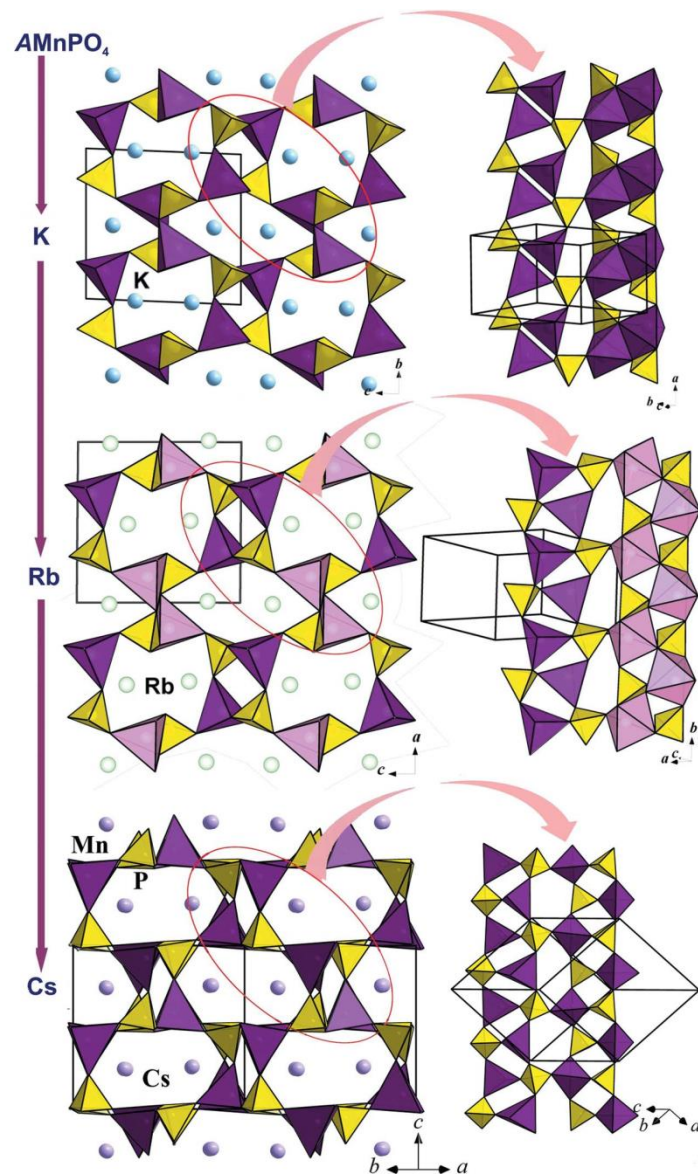
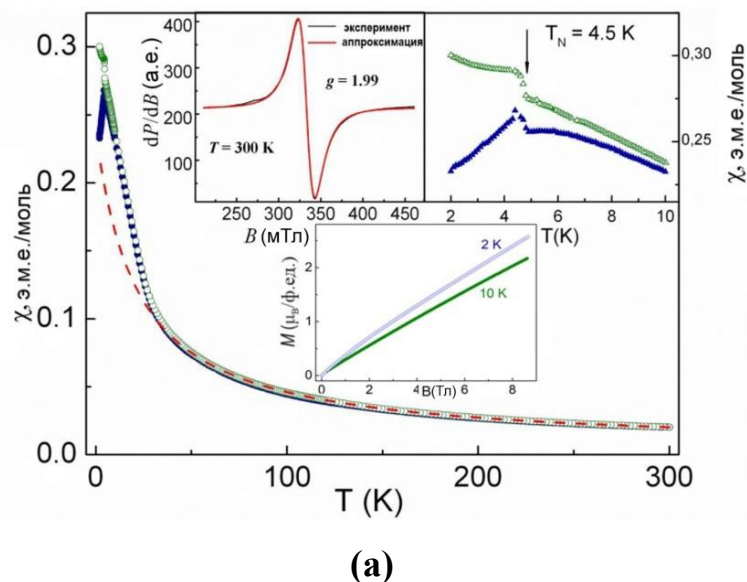


Рисунок 69. Кристаллические структуры KMnPO_4 , RbMnPO_4 и CsMnPO_4 , как состоящие из лент, образованных тетраэдрами PO_4 и MnO_n -полиэдрами, где $n=4, 5$. Для CsMnPO_4 показана усредненная ячейка β -модификации.

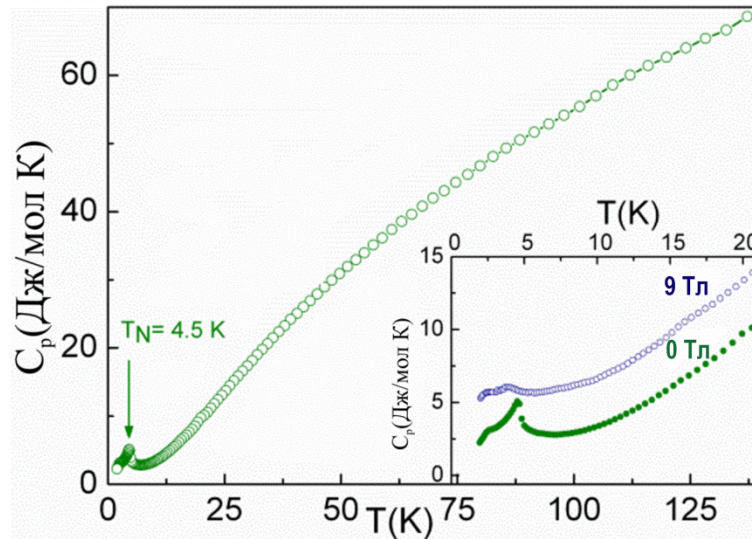
Из таблицы 24 видно, что еще один представитель семейства с общей формулой AMnPO_4 , а именно AgMnPO_4 , кристаллизуется в триклинной симметрии и отличается от Cs, K и Rb аналогов меньшим объемом элементарной ячейки и более высокой плотностью. В отличие от других представителей обсуждаемого семейства, кристаллическая структура AgMnPO_4 не содержит атомов Mn в тетраэдрическом окружении по кислороду. В его структуре к димерам из связанных ребрами MnO_6 октаэдров прикрепляются по вершинам тригональные бипирамиды MnO_5 , образуя ленты, параллельные оси b элементарной ячейки. В направлениях x и z эти ленты объединяются тетраэдрами PO_4 , формируя каркас с открытыми каналами, параллельными оси b [Yahia et al., 2009]. Эти примеры подтверждают отмеченную тенденцию

ионов Mn^{2+} в фосфатах к увеличению координационного числа до 5 и 6, стремление к которым проявляется в модуляции низкотемпературной β - $CsMnPO_4$ фазы.

Физические свойства. На рисунке 70а показаны графики температурных зависимостей магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ в поле $B = 0.1$ Тл, измеренные для β - $CsMnPO_4$ в режимах FC (охлаждение в поле) и ZFC (охлаждение в нулевом поле). В области высоких температур зависимости $\chi(T)$ следуют модифицированному закону Кюри–Вейсса: $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$. Аппроксимация кривой FC в интервале температур 200–300 К с g -фактором $g = 1.99$, оцененным по результатам измерений ЭПР⁴ при комнатной температуре (рисунок 70а, левая вставка), дает следующие значения: температурно-независимый вклад $\chi_0 = 5.84 \times 10^{-3}$ э.м.е.·моль⁻¹, постоянная Кюри $C = 4.33$ э.м.е.·К·моль⁻¹ и температура Кюри–Вейсса $\Theta = -2$ К. Отрицательное значение температуры Кюри–Вейсса свидетельствует о присутствии слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий. Отклонение кривой $\chi(T)$ от экстраполяции закона Кюри–Вейсса при более низких температурах (рисунок 70а, штриховая линия) означает усиление ферромагнитных обменных взаимодействий при приближении к температуре Нееля $T_N = 4.5$ К. Как видно на правой вставке к рисунку 70а, кривые ZFC и FC расходятся в окрестности температуры магнитного упорядочения, что может указывать на присутствие слабой ферромагнитной компоненты в намагниченности β - $CsMnPO_4$, по аналогии с никелевой системой, $KNiPO_4$ [Lujan et al., 1994]. На слабый ферромагнетизм указывает также изгиб кривых $M(B)$ при $T < T_N$ на центральной вставке к рисунку 70а.



⁴ ЭПР выполнен Г. Раганияном, аспирантом кафедры физики низких температур и сверхпроводимости



(б)

Рисунок 70. Температурные зависимости магнитной восприимчивости β -CsMnPO₄, полученные в режимах FC (незакрашенные кружки) и ZFC (закрашенные кружки) в поле $B = 0.1$ Тл. Штриховая линия аппроксимирует экспериментальные данные по закону Кюри–Вейсса. Левая вставка представляет спектр электронного спинового резонанса β -CsMnPO₄ при комнатной температуре. На правой вставке показана низкотемпературная область кривых $\chi(T)$ при большем увеличении. На центральной вставке полевые зависимости намагниченности при $T = 2$ и 10 К (а). Температурная зависимость теплоемкости в нулевом поле для β -CsMnPO₄. На вставке увеличенная область $C_p(T)$ кривых, измеренных в поле $B = 0$ и 9 Тл (б).

Формирование дальнего магнитного порядка подтверждают также результаты измерения теплоемкости: при $T_N = 4.5$ К кривая $C_p(T)$ демонстрирует острую аномалию λ -типа (рисунок 70б). При понижении температуры, $T < T_N$, наблюдается дополнительная слабая аномалия при $T^* \sim 2.5$ К, как показано на вставке рисунка 70б. При приложении магнитного поля, аномалия λ -типа смещается в область более низких температур, тогда как положение аномалии типа «плечо» не зависит от поля. Очевидно, что антиферромагнитный дальний порядок подавляется внешним магнитным полем, в то время как нечувствительность к магнитному полю аномалии типа Шоттки при T^* указывает на ее немагнитное происхождение.

Магнитное поведение β -CsMnPO₄ похоже на поведение его формульного аналога RbMnPO₄. Последний демонстрировал переход в магнитоупорядоченное состояние со слабым ферромагнетизмом при $T_N = 4.7$ К. Вследствие эффектов магнитной фрустрации в температурном диапазоне 4.7 – 5.1 К наблюдали образование промежуточной магнитной фазы, что позволило характеризовать соединение как мультиферроик. Согласно данным теоретических расчетов и нейтронографии [Néner et al., 2013], антиферромагнитное основное состояние RbMnPO₄ обусловлено обменными взаимодействиями между двумя типами

зигзагообразных цепочек (лент), вытянутых вдоль оси b кристаллической структуры, как показано на рис. 69. В цепочках первого типа MnO_5 полиэдры связаны вершинами, второго типа через фосфатные группы. Принимая во внимание некоторое сходство в поведении β - $CsMnPO_4$ и $RbMnPO_4$ и их структурные отличия, можно предположить, что наблюдаемое магнитное упорядочение для β - $CsMnPO_4$ связано со взаимодействием между 1D фрагментами, ориентированными вдоль направления $[110]$ из тетраэдров марганца, связанных PO_4 тетраэдрами. Представляет интерес исследование β - $CsMnPO_4$ методом нейтронной порошковой дифракции.

3.2. Новые Na, Ni/Co содержащие фосфаты – синтетические аналоги элленбергерита: низкоразмерные октаэдрические структурные фрагменты как источник нетривиального магнитного поведения

Гидротермальный синтез. Для получения фосфатов никеля с элленбергеритоподобными каркасами была поставлена серия экспериментов в гидротермальных условиях при варьировании источника переходного металла. Использовали оксид, хлорид, карбонат и нитрат никеля. Первоначально, брали реактивы со стехиометрическим соотношением основных компонентов $Ni:P = 7:4$ (Таблица П18). В ряде экспериментов были получены однофазные зеленые порошки, дифрактограммы которых демонстрировали хорошее соответствие с фазой состава $Ni_{12}(HPO_4)_6(PO_4)_2(OH)_6$ из COD (Crystallography Open Database), карточка #3500056 (автор A. Le Bail). Заметим, что информация об условиях синтеза данного соединения и описание его кристаллической структуры не были опубликованы в периодической литературе. Сообщалось только, что соединение относится к дюмортьеритоподобным фазам и структурно связано с фосфитом никеля $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ и арсенатом никеля $Ni_{1-x}Ni_x(OH)_3(AsO_4)_{2x/3}(HAsO_4)$. Добавление различных минерализаторов в систему, таких как Na_2MoO_4 , $KF \cdot 2H_2O$, Li_2CO_3 не оказало влияния на степень раскристаллизации и изменение фазового состава. Уменьшение количества никеля в системе по отношению к фосфору, $Ni:P=1:2$, не привело к фазовым изменениям в системе. При использовании в качестве источника катионов фосфора - гидрофосфата аммония, $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$, в ряде экспериментов вместо элленбергеритоподобных фаз был получен $(NH_4)Ni(PO_4)H_2O$ фосфат [Torre-Fernández et al., 2013], являющийся никелевым аналогом минерала диттмарита [Strunz & Nickel, 2001], в остальных элленбергеритоподобные фазы. Заметим, что $(NH_4)Ni(PO_4)H_2O$ был получен в эксперименте P35 с концентрацией ионов аммония, в 4 раза превышающей таковую по сравнению с экспериментами P28 и P32, основным продуктом которых были элленбергеритоподобные фосфаты. Фактически в двух последних случаях ионы NH_4^+ выступали лишь в роли минерализаторов, а их значительный избыток в растворе (P35)

способствовал кристаллизации аммоний-содержащей фазы. Заметим, что кристаллическая структура $(\text{NH}_4)\text{Ni}(\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$ является слоистой. Образование такой более рыхлой структуры, по сравнению с плотной элленбергеритоподобной может быть связано с увеличением основности системы при добавлении гидрофосфата аммония. Таким образом, элленбергеритоподобные фосфаты никеля были устойчивыми в гидротермальных системах при варьировании отношений $\text{Ni}:\text{P}=3:6/5:4/6:4.5/7:4$. Для исследования кристаллической структуры и магнитных свойств были выбраны поликристаллы (II) (опыт P22), содержащие в своем составе атомы Na, Ni, P и O в соотношении 1:18:11:48 (атомные %) по данным микрорентгеноспектрального анализа. Для приготовления этого образца готовили смесь реактивов $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Na_2CO_3 , которая загружалась в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновой футеровкой объемом 25 мл. Затем добавляли 85% H_3PO_4 для достижения молярного соотношения $\text{Ni}:\text{P} = 7:4$. Далее, автоклав заполняли дистиллированной водой до объема 83% и нагревали при 220°C в течение 7 дней. Были получены игольчатые кристаллы зеленого цвета размером не более 3 мкм, образующие сферические агрегаты срастания, как видно на рисунке 71б. Полученный поликристаллический образец промывали водой и высушивали на открытом воздухе.

Монокристаллы нового фосфата никеля и натрия $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I) размером до $0.2 \times 0.1 \times 0.1$ мм призматического габитуса (рисунок 71а) были синтезированы Волковым А.С. и Димитровой О.В. и предоставлены для исследования кристаллической структуры и магнитных свойств. Кристаллы (I) получены при более высокой температуре 280°C , по сравнению с порошковой фазой (II). Для приготовления исходного раствора использовались следующие реактивы $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, взятые в мольном соотношении 3:1:2. Степень заполнения автоклава составила 80%, давление 7 МПа, продолжительность синтеза 20 дней.

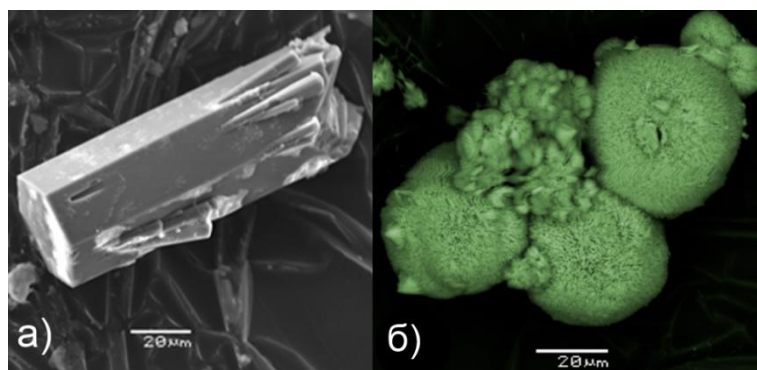


Рисунок 71. Фото (СЭМ) элленбергеритоподобных фосфатов никеля: (а) – призматические кристаллы $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I); (б) – сферические агрегаты игольчатых микрокристаллов $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II).

Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений, необходимый для изучения кристаллической структуры (I), получен с монокристалльного зерна размером 0.62x0.08x0.05 мм на дифрактометре XtaLAB Synergy-DW с детектором HYPHX-Arc 150 (излучение MoKa, графитовый монохроматор) при 297 К. Кристаллографические параметры $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I), данные рентгеновского эксперимента и уточнения структуры приведены в Таблице 25; координаты базисных атомов с тепловыми поправками – в таблице П19, геометрические характеристики водородных связей – в таблице П20. Уточнение фактора заселенности атома Na в позиции Уайкова 2a привело к значению 0.091(3) (0.546%). Этот параметр был зафиксирован на заключительных циклах уточнения. Положения трех кристаллографически независимых атомов водорода, образующих гидроксильные группы, были выявлены на разностном синтезе Фурье и уточнены в изотропном приближении. Коэффициент заселенности атома H2 был зафиксирован как 0.454 из-за его корреляции с вакансиями в позиции Na. Длины связей O–H были зафиксированы с ограничением эмпирических значений до 0.82 Å. Полученная химическая формула показала наличие некомпенсированного отрицательного заряда катионного каркаса. Электронейтральности формулы в этом случае можно достичь двумя способами, задать: 1) дополнительные атомы водорода или 2) двухвалентного никеля в позиции натрия. Проверка последней модели не была успешной. Анализ остаточной электронной плотности вблизи атома кислорода O3, показал возможность присутствия дополнительной позиции атомов водорода H4 с низкой заселенностью ~3%. В этом случае была достигнута сбалансированность химической формулы. Итоговая кристаллохимическая формула записывается как $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3[\text{H}_{0.45}\text{PO}_4]_3[\text{H}_{1.10}\text{PO}_4]$; упрощенная $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$. Состав находится в согласии с результатами микрорентгеноспектрального анализа, среднее значение соотношения Na:Ni:P (в атомных %) составило 0.6:5.8:4.0 по данным измерений трех кристаллических зерен; полученное из рентгеновских данных значение равно 0.55:6:4. Результаты расчета локального баланса валентностей [Brown & Altermatt, 1985] (Таблица П21), подтверждают валентное состояние атомов Ni^{2+} .

Были получены также рентгеновские экспериментальные данные при низких температурах, 40 и 50 К, и уточнена кристаллическая структура (I) при 50 К с использованием модели, полученной при комнатной температуре. Результаты уточнения кристаллической структуры (I) (Таблицы 25, П22, П23) на основе низкотемпературных данных подтвердили отсутствие структурных превращений. Наблюдалось закономерное сокращение параметров элементарной ячейки (рисунок 72) при понижении температуры и смещении одного атома кислорода из позиции частного типа (2b) в общее положение (6c).

Таблица 25. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I)

M_r	798.27	
Симметрия, пр. гр., Z	Гексагональная, $P6_3mc$, 2	
Температура (К)	297	50
a, c (Å)	12.5342 (1), 4.9470 (1)	12.5176 (1), 4.9352 (1)
V (Å ³)	673.08 (2)	669.70 (2)
Излучение	Mo K α	
Коэффициент поглощения μ (мм ⁻¹)	8.84	8.88
Размер кристалла (мм)	0.62 × 0.08 × 0.05	
Диффрактометр	XtaLAB Synergy-DW с детектором HyPix-Arc 150	
Учет поглощения	По форме кристалла	
Число рефлексов измеренных, независимых и наблюдаемых с $[I > 2\sigma(I)]$	26244, 714, 712	26195, 724, 721
R_{int}	0.027	0.026
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.714	0.724
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, wR(F ²)	0.013, 0.037	0.013, 0.034
S	1.12	1.12
Число рефлексов/параметров/ограничений	712/67/5	721/70/5
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	0.66, -0.53	1.02, -0.58
Параметр Флека	0.016 (16)	0.000 (7)

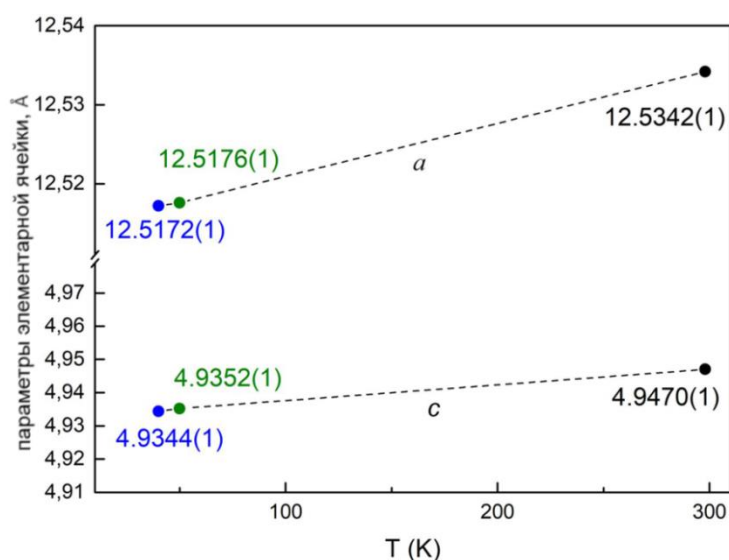


Рисунок 72. Изменение значений параметров элементарной ячейки $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I) при 40, 50 и 297 К на основе монокристаллических рентгеновских данных.

Фазовый состав объемного образца (I) подтверждался методом рентгенофазового анализа. Порошковые данные были получены на дифрактометре АДП-2 при комнатной температуре в геометрии Брэгга-Брентано с использованием излучения Co-K α ($\lambda = 1.79027$ Å,

35 кВ, 25 мА, диапазон сканирования: 6-70°, шаг: 0.01°, экспозиция 1 с). Анализ показал наличие небольшого количества примесной фазы (рисунок 73), которую не удалось идентифицировать.

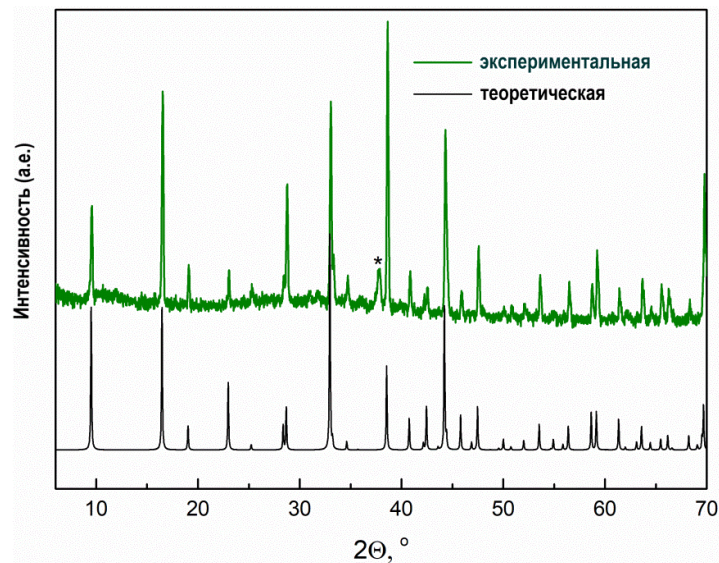


Рисунок 73. Экспериментальная и теоретическая дифрактограммы для $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I). Знаком * показан пик примесной фазы с интенсивностью $I/I_0 \sim 6\%$.

Для уточнения кристаллической структуры (II) методом Ритвельда дифракционные данные были получены в диапазоне сканирования: 6-110°, шаг: 0,01°, экспозиция 2500 с (АДП-2). Уточнение кристаллической структуры (II) проводилось в программе JANA2006 [Petricek et al., 2014]. Применяли структурную модель для (I). Для описания формы дифракционных пиков использовали функцию Псевдо-Войта. Уровень фона задавали в виде комбинации из 36 полиномов Лежандра. На геометрию фосфорных тетраэдров накладывались ограничения, межатомные расстояния P-O были зафиксированы, как $1.540(\pm 2) \text{ \AA}$, близкие к значениям для (I). Уточнение фактора заселенности атомов Ni в позиции M1 привело к значению 0.947(4). В исходной структурной модели позиция атомов металла (M2) (позиция Уайкова (2a)) заселена атомами натрия. Уточнение фактора заселенности этой позиции показало значение >1 . Исходя из данных микрорентгеноспектрального анализа для (II), а именно атомного отношения $\text{Ni}/\text{Na}=18.2$, с учетом уточненной заселенности позиции Ni1 (0.947(4)) и веса позиции M2, было задано следующее расчетное соотношение $0.33\text{Na}+0.31\text{Ni}$ для M2. Уточнение фактора ее заселенности, при фиксированном значении тепловой поправки, дало значение $\text{Ni}:\text{Na} = 0.319(6):0.320(6)$. Уточнение было проведено до $wRp=0.0243$, $Rp = 0.0186$ и $R_2=3.17$ в изотропном приближении колебаний для всех атомов. Положение атомов водорода не определялось. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры (II) методом Ритвельда приведены в Таблице 26 и на рисунке 74. Уточненные координаты базисных атомов в таблице П24. Расчет локального баланса

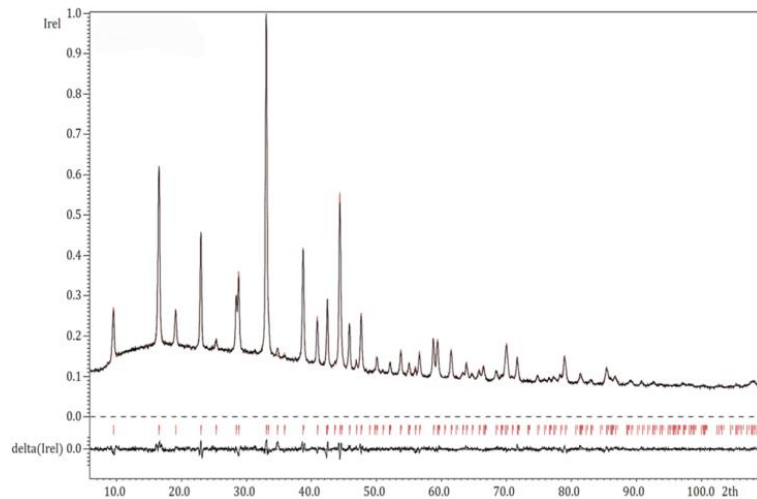


Рисунок 74. Экспериментальная (красная линия) и теоретическая (черная линия) дифрактограммы $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (**II**). Положение брегговских пиков показано вертикальными штрихами. Нижний график - разностная кривая интенсивностей экспериментальной и расчетной дифрактограмм.

Таблица 26. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (**II**)

M_r	795.04
Симметрия, пр.гр.	Гексагональная, $P6_3mc$
a, c (Å), Z	12.4708(2), 4.94345(1), 2
V (Å ³)	665.82(2)
Излучение	Co K α
T, K	293
Диффрактометр	АДП-2
$2\theta_{\min}, 2\theta_{\max}, \text{ шаг } (^\circ)$	6.000, 110.004, 0.018
Число точек/параметров	5779/71
R_1/wR_1 (для независимых)	0.0321/0.0363
R_2, wR_2 (для наблюдаемых с $I > 3\sigma(I)$)	0.0317/0.0362
R_p, wR_p	0.0186, 0.0243
GOF(S)	0.94
$\Delta\rho_{\min}, \Delta\rho_{\max}, e$ (Å ⁻³)	0.54, -0.56

валентностей [Brown & Altermatt, 1985] показал хорошее согласие сумм валентных усилий анионов с формальной валентностью катионов Ni^{2+} , P^{5+} и формальной валентностью смешанной позиции $M2$ ($0.319\text{Ni}+0.320\text{Na}$), составившей 0.96 (Таблица П25). Отклонение сумм валентных усилий катионов от формальной валентности 2 для атомов кислорода O4, O5, O6 указывали на их участие в водородных связях, что находилось в согласии с характером протонирования для (**I**) и структурно близких фосфата кобальта [Yakubovich et al., 2015] и арсената никеля [Hughes et al., 2003]. Уточненная формула нового соединения может быть записана как $(\text{Na}_{0.319}\text{Ni}_{0.320})\text{Ni}_{5.682}(\text{OH})_3[(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4]$ (**II**) с учетом атомов

водорода, количество которых рассчитывалось из условия электронейтральности формулы. Упрощенная формула $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$.

Описание кристаллических структур. Исследование кристаллических структур (I) и (II) методами монокристаллического рентгеновского анализа и методом Ритвельда, соответственно, подтвердили, что обе фазы принадлежат к семейству соединений структурного типа элленбергерита. Их независимые структурные фрагменты включают два металла (*M1*) - центрированных октаэдра и два фосфатных тетраэдра (рисунок 75а, 76). Октаэдр $M1\text{O}_6$ в кристаллической структуре (I) полностью занят атомами Ni и менее искаженный по сравнению с соответствующим октаэдром в структуре (II) с ~6% вакансий. Пять расстояний Ni1 - O лежат в интервалах 2.032(2)-2.100(2) Å (I) / 2.009(9)-2.068(8) Å (II); шестой атом кислорода находится на расстоянии 2.154(2) Å (I) / 2.246 (7) Å (II) (таблица 27). Таким образом, средние значения связей Ni1-O составляют 2.065 и 2.075 Å для (I) и (II) соответственно.

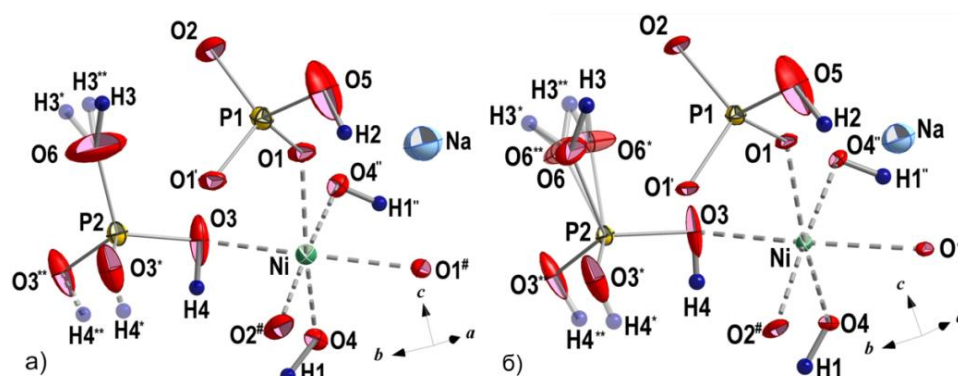


Рисунок 75. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I) при 298 (а) и 50 К (б). Эллипсоиды тепловых колебаний показаны с 80% вероятностью. Коды симметрии: (') $-x+y, y, +z$; (') $1-x, 1-y, 0.5+z$; (*) $1-y, 1+x-y, z$; (**) $-x+y, 1-x, z$; (#) $x, y, -1+z$.

Таблица 27. Некоторые межатомные расстояния в кристаллических структурах (I), (II) (Å)

атом-атом	(I)		(II)
	50 К	297 К	
(M1) Ni1—O1	2.028 (2)	2.032 (2)	2.009(9)
Ni1—O1	2.029 (2)	2.032 (2)	2.049(7)
Ni1—O3	2.034 (2)	2.035 (2)	2.057(5)
Ni1—O2	2.048 (1)	2.053 (2)	2.018(4)
Ni1—O4	2.096 (2)	2.100 (2)	2.246(7)
Ni1—O4	2.146 (2)	2.154 (2)	2.068(8)
(M2) M2—O5x3	2.256 (4)	2.267 (5)	2.152(9)
M2—O5x3	2.259 (4)	2.270 (5)	2.239(9)
P1—O5	1.549 (3)	1.545 (3)	1.538(5)
P2—O3x3	1.515 (2)	1.516 (2)	1.544(4)
P2—O6x2	1.554 (10)	-	-
P2—O6	1.554 (10)	1.537 (9)	1.544(13)

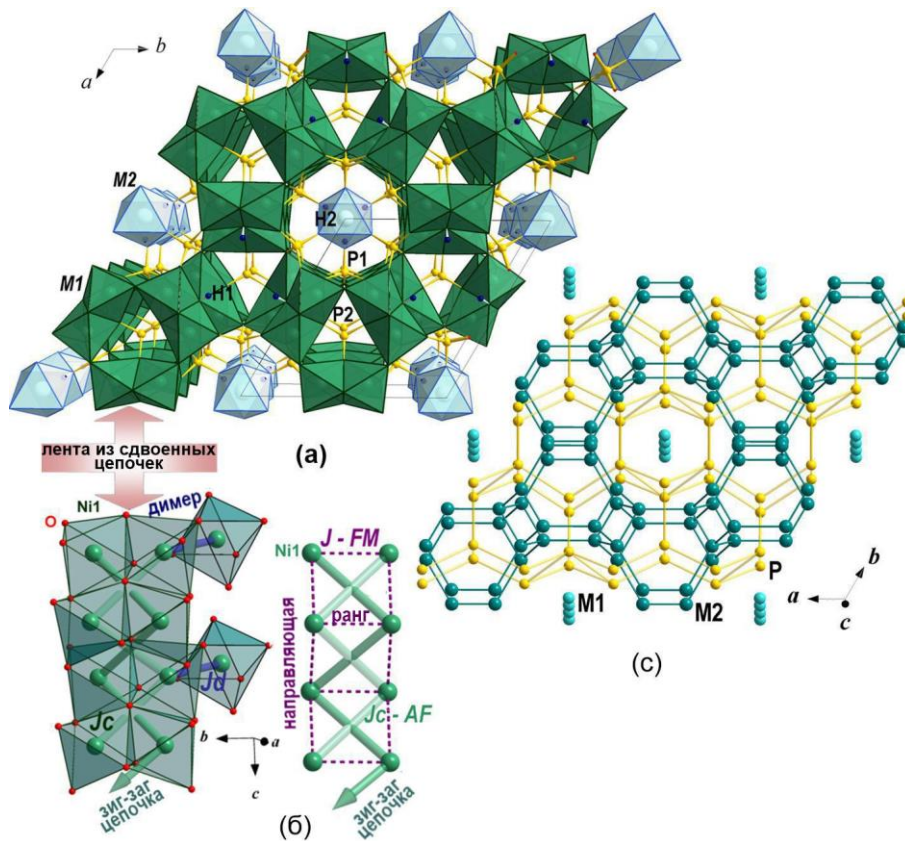


Рисунок 76. Кристаллическая структура и топология элленбергеритоподобного фосфата $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I): (a) аксонометрическая проекция xu с дефектными цепочками октаэдров $M2O_6$ в центре больших каналов с шестичленными окнами; (б) двойные ленты Ni-центрированных октаэдров со спиновой моделью магнитных обменных взаимодействий (справа), образованной зигзагообразными цепочками с антиферромагнитными обменными взаимодействиями J_C ; взаимодействия между ионами Ni^{2+} в двойной цепочке – ферромагнитные; также показаны два дополнительных октаэдра NiO_6 соседней ленты из двойных цепочек; (c) катионные подструктуры, построенные атомами Ni (зеленый) и P (желтый).

В кристаллической структуре (I) атомы Na заполняют позицию M2 на 0.55%, в то время как в структуре (II) аналогичная октаэдрическая позиция занята статистически поровну атомами Ni (32%) и Na (32%). Среднее расстояние натрий-кислород равно 2.269 Å для (I). Дефектный полиэдр $(\text{Ni},\text{Na})\text{O}_6$ в (II) характеризуется меньшим значением среднего расстояния $M2\text{-O} = 2.196$ Å, что может быть связано с присутствием катионов никеля. Заметим, что меньшее среднее расстояние, равное 2.12 Å, наблюдалось в структуре арсената никеля $\text{Ni}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_3(\text{AsO}_4\text{H}_{2x/3})_3(\text{HAsO}_4)_8$ [Hughes et al., 2003] для никелевых октаэдров с заселенностью 67%. Два атома P характеризуются обычными расстояниями P–O, лежащими в интервале 1.516 (2) Å – 1.545 (3) Å (I)/ 1.515 (4) – 1.548 (5) Å для (II). Октаэдры NiO_6 обобществляя грани и ребра, образуют ленты из двойных цепочек, вытянутые вдоль направления [001]. Такие ленты

объединяются вершинами с образованием каркаса, включающего каналы двух типов: широкие каналы шестиугольного сечения и узкие каналы с тригональными окнами (рисунок 76). Октаэдры M_2O_6 связываются гранями, образуя дефектные цепочки, которые инкрустированы тетраэдрами P_1O_4 и располагаются в центре каналов гексагонального типа. Узкие каналы включают тетраэдры P_2O_4 . Основное отличие кристаллических структур (I) и (II) связано с типом катионов и степенью их заполнения широких каналов каркаса. В случае (I) в каналах гексагонального типа присутствуют только катионы Na^+ с фактором заселенности 55%, что способствует образованию дополнительных гидроксильных групп (ОН4) необходимых для компенсации отрицательного заряда никель-кислородной трехмерной постройки. Для фазы (I) при снижении температуры не наблюдалось изменения симметрии. На рисунке 75б представлен независимый структурный фрагмент (I) при 50 К. Как и ожидалось, тепловые эллипсоиды всех атомов уменьшаются при низкой температуре. Атомы O5, O2, O3, O6 проявляют значительную анизотропию тепловых колебаний при комнатной и при температуре 50 К.

В изученном нами ранее натрий-содержащем фосфате кобальта, $Na_{0.9}Co_6(OH)_3(H_{0.53}PO_4)_4$ [Yakubovich et al., 2015], заселенность позиции Na в широких каналах каркаса равна 0.91%. Установленные параметры элементарной ячейки и ее объем, $a = 12.630(3) \text{ \AA}$, $c = 5.0170(10) \text{ \AA}$, $V = 693.1(3) \text{ \AA}^3$ (Таблица 28), закономерно больше, чем соответствующие значения для фосфатов никеля (I), (II) вследствие большего ионного радиуса Co^{2+} , по сравнению с радиусом Ni^{2+} .

Таблица 28. Кристаллохимические характеристики элленбергерито-подобных фосфатов и арсенатов никеля и натрий-содержащего фосфата кобальта.

Формула	параметры элементарной ячейки, \AA $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			физические свойства	заселенность M_2	ссылка
	$a = b$	c	$V, \text{\AA}^3$			
$Ni_{12}(HPO_4)_6(PO_4)_2(OH)_6$	12.4544(4)	4.94856(18)	664.75(4)	нет данных	0.366 Ni	Bali A. #350056 COD
$Ni_{12+x}H_{6-2x}(PO_4)_8(OH)_6$ $x = 0.76$	12.4697(3)	4.9531(1)	666.9	нет данных	0.38 Ni	Marcos et al., 1993
$(Na, Ni)_{0.64}Ni_{5.68}(OH)_3(H_{0.67}PO_4)_4$ (II)	12.4708(2)	4.9435(2)	665.82(2)	$T_N = 63 \text{ K}$, AF со скошенными спинами	0.32Na+0.32Ni	Shvanskaya et al., 2022
* $Na_{0.55}Ni_6(OH)_3(H_{0.61}PO_4)_4$ (I)	12.5342(1)	4.9470(1)	673.08(2)	$T_N = 61 \text{ K}$, AF со скошенными спинами	0.55 Na	Shvanskaya et al., 2022
* $Na_{0.9}Co_6(OH)_3(H_{0.53}PO_4)_4$	12.630(3)	5.0170(10)	693.1	$T_N = 44 \text{ K}$, AF со скошенными спинами	0.91 Na	Yakubovich et al., 2015
$Ni_{12+x}H_{4-2x}(PO_4)_6(HPO_4)_2(OH)_6$ $x = 0.78$	нет данных			отсутствует упорядочение до 2 К	0.39 Ni	Pizarro et al., 1993
$Ni_{12+x}H_{6-2x}(AsO_4)_8(OH)_6$ $x = 0.78$	12.678(4)	5.0259(4)	699.6	нет данных	0.39 Ni	Marcos et al., 1993
$Ni_{12+x}H_{6-2x}(AsO_4)_8(OH)_6$ $x = 1.16$	12.7018(2)	5.03223(9)	703.11	нет данных	0.58 Ni	Marcos et al., 1995
$Ni_{12+x}H_{6-2x}(AsO_4)_8(OH)_6$ $x = 1.33$	12.6953(2)	5.0311(1)	702.23	нет данных	0.66 Ni	Marcos et al., 1995
* $Ni_{1-x}Ni_6(OH)_3(AsO_4)_{2x/3}(HAsO_4)$ $x = 2/3$	12.7021(2)	4.9966(10)	698.2	$T_N = 42 \text{ K}$, AF со скошенными спинами	0.33 Ni	Hughes et al., 2003

*По монокристалльным данным

Схема водородных связей⁵ в кристаллической структуре фосфата никеля (**I**) немного отличается от схемы, наблюдаемой в структурно близком Со-фосфате [Yakubovich et al., 2015]. Гидроксильная группа O4—H1 играет роль донора, образующего бифуркированные водородные связи с атомами кислорода O6 и O3 (рисунок 77), в то время как в кристаллической структуре Со-аналога соответствующая группа O6—H1 образует водородную связь только с одним атомом O5, укрепляя катионный каркас. Заметим, что водородная связь O4—H1...O6 с расстоянием $D—A = 2.901 \text{ \AA}$ сильнее по сравнению с водородными связями O4—H1...O3 = 3.196 \AA в (**I**) и соответствующими связями O6—H1...O5 = 3.255 \AA в Со-фосфате, которые классифицируются как очень слабые. Основной функцией O4—H1...O6 связи является дополнительное фиксирование тетраэдров PO₄ в каналах тригонального типа кристаллической структуры. Наличие дополнительной водородной связи типа O3—H4...O6 обусловлено, главным образом, необходимостью достижения электронейтральности формулы. Как и в структуре Со-аналога, в Ni-фосфате (**I**) кислородная вершина O5 октаэдра NaO₆ является одновременно и донором и акцептором при образовании разупорядоченной водородной связи O5—H2...O5. Наличие этой связи коррелирует с вакансиями в Na-центрированных октаэдрах, число которых равно 45% и 9% для Ni(**I**)- и Со-фосфатов, соответственно. В кристаллических структурах обоих фосфатов не связанный с каркасом атом кислорода фосфатных тетраэдров действует как донор в водородных связях O6—H3...O2 и O4—H3...O3 для Ni- и Со-аналогов, соответственно. В результате все водородные связи направлены к центрам каналов гексагонального или тригонального типа (рисунок 76а, 77) и выполняют двоякую функцию: укрепляют катионный каркас и компенсируют его отрицательный заряд.

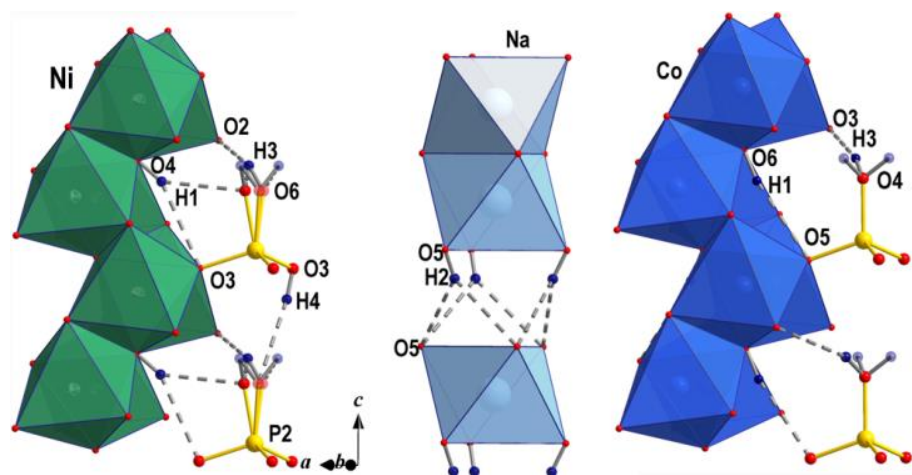


Рисунок 77. Различия в схемах водородных связей для кристаллических структур Ni- и Со-содержащих фосфатов структурного типа элленбергерита.

⁵ Система водородных связей проанализирована на основе данных рентгеновской дифракции, полученных при температуре 50 К.

Исследование термического поведения. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с помощью термоанализатора Netzsch STA449 F5. Порошок $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II) нагревали от комнатной температуры до 1000°C со скоростью 20 K/мин в атмосфере аргона. Как видно из рисунка 78, практически сразу при нагревании наблюдается незначительная потеря веса образца (II), что может быть связано с удалением адсорбированной воды. Образец теряет около 4% при температуре 690°C и еще 2% при температуре 800°C . Существование двух эндотермических пиков на кривой ДСК при 690° и 800°C можно объяснить двухстадийным процессом дегидроксилирования, связанным с наличием симметрично различных положений атомов водорода. Общая потеря массы составляет около 6%, что соответствует удалению 3 молекул воды для $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II). Рентгенофазовый анализ порошка, после нагрева до 1000°C , показал, что основной фазой является $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. П1). Таким образом, элленбергеритовый тип структуры трансформируется в структуру типа саркопсида при нагреве.

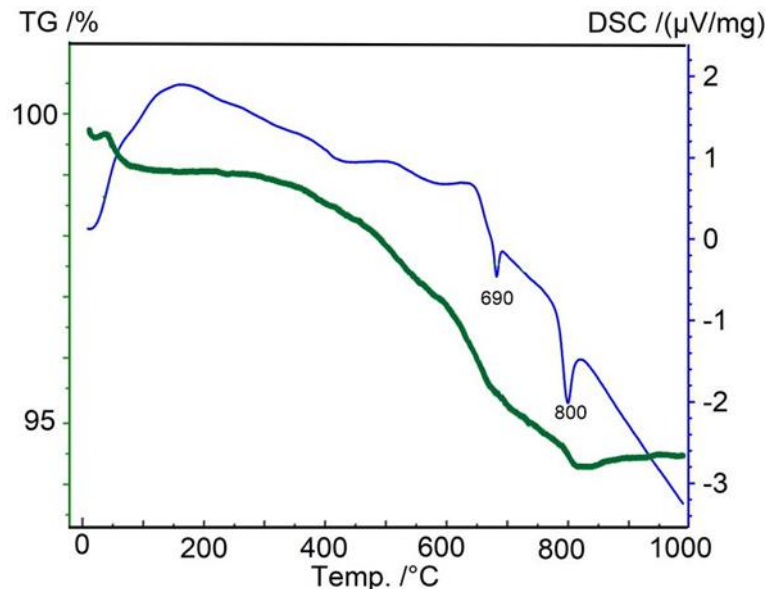


Рисунок 78. Данные термогравиметрического анализа для $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II).

Физические свойства натрий содержащих фосфатов кобальта и никеля типа элленбергерита. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ для натрий содержащих фосфатов никеля (I) и (II) показаны на рисунке 79. В обоих режимах ZFC и FC кривые $\chi(T)$ свидетельствуют о наличии широкого корреляционного максимума при $\sim 100\text{ K}$. При температуре $T_N(\text{I}) = 61\text{ K}$ и $T_N(\text{II}) = 63\text{ K}$ кривые $\chi(T)$ демонстрируют небольшие аномалии, связанные с формированием магнитоупорядоченного состояния. Для фосфата (I) наблюдается дополнительная аномалия при 14 K , которая соответствует присутствию слабоферромагнитной примеси в образце, подтвержденной рентгенофазовым анализом (Рис. 73). Эта аномалия полностью подавляется магнитным полем и не проявляется при измерениях теплоемкости образца (I).

Ниже температуры магнитного упорядочения T_N кривые температурных зависимостей магнитной восприимчивости ZFC и FC расходятся, что указывает на присутствие остаточной намагниченности в обоих соединениях при низких температурах. Появление широких корреляционных максимумов на кривых $\chi(T)$ связано с низкоразмерными мотивами никель-кислородного каркаса. Магнитная восприимчивость никелевого каркаса включает значение независимого от температуры слагаемого χ_0 . Кривая $\chi(T)$ для фазы (II) также включает вклад ионов $n_c = 0.32 \text{ Ni}^{2+}$, находящихся в каналах гексагонального типа структуры, которые можно рассматривать как парамагнитные центры.

Обработка $\chi(T)$ зависимостей соединений (I) и (II) в интервале температур 300 – 395 К законом Кюри-Вейсса

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$$

проведена с учетом $\chi_0 = 1.5 \times 10^{-3}$ э.м.е./моль. Это значение соответствует сумме парамагнитного вклада Ван-Флека ионов Ni^{2+} и диамагнитной составляющей от всех ионов. Полученные значения констант Кюри, $C = 7.7$ э.м.е.·К/моль, равны для (I) и (II) фаз, в то время как температуры Вейсса отличаются: Θ (I) = -180 К and Θ (II) = -150 К. Экспериментальное значение константы Кюри позволило установить значение g-фактора, $g = 2.27$, с помощью формулы

$$C = \frac{ng^2S(S+1)\mu_B^2 N_A}{3k_B}$$

где μ_B , N_A и k_B – константы Бора, Авогадро и Больцмана. Аппроксимация экспериментальных кривых законом Кюри-Вейсса показана на рисунке 79 штрих-пунктирной линией.

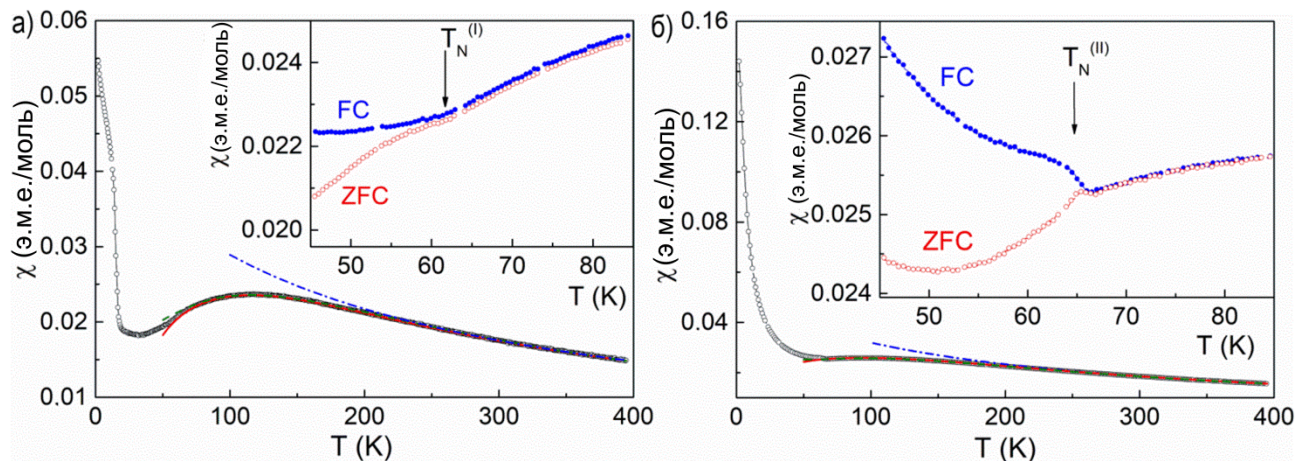


Рисунок 79. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ для $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I) (а) и $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II) (б), измеренные в режиме FC в поле $B = 0.1$ Тл. Сплошными, пунктирными и штрих-пунктирными линиями показаны аппроксимации в моделях димеров, цепочек и закона Кюри-Вейсса. На вставках: зависимости $\chi(T)$, измеренные в режимах ZFC и FC в полях $B = 1$ Тл и 0.1 Тл для (I) и (II), соответственно.

На основании полученных рентгеноструктурных данных для **(I)**, **(II)**, а именно значениях межатомных расстояний и углов между ионами Ni^{2+} в каркасе, можно предположить знак и величину магнитных обменных взаимодействий. Согласно правилам Гуденафа – Канамори – Андерсона [Goodenough, 1963; Motida & Miyahara, 1970], вдоль направляющих и рангов ленты из двойных цепочек (фактически лестница) (см. рисунок 76а, б) взаимодействия являются ферромагнитными, но вдоль диагоналей такой лестницы взаимодействие является антиферромагнитным. Это позволяет рассматривать магнитную подсистему элленбергеритоподобных фосфатов как совокупность зигзагообразных антиферромагнитных цепочек ионов Ni^{2+} , связанных ферромагнитным обменным взаимодействием. Другим низкоразмерным мотивом в их кристаллических структурах являются димеры ионов Ni^{2+} , образованные октаэдрами, делящими общие вершины (рисунок 76б).

Обработка экспериментальных данных при $T > T_N$ была выполнена в рамках модели димеров со спином $S = 1$ [Lipps, 2017], где парамагнитный вклад (второе слагаемое в приведенном ниже уравнении) может быть отнесен к x дефектам/примесям, например, ионам Ni^{2+} , локализованным в каналах структуры:

$$\chi = \chi_0 + x \frac{g^2 S(S+1) \mu_B^2 N_A}{3k_B T} + (6 - x) \frac{g^2 \mu_B^2 N_A}{k_B T} \frac{\left(\exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3J}{k_B T}\right)\right)}{\left(1 + 3 \exp\left(-\frac{J}{k_B T}\right) + 5 \exp\left(-\frac{3J}{k_B T}\right)\right)},$$

где $J = J_d$ интеграл обменного взаимодействия внутри димера.

Альтернативно, температурные зависимости магнитной восприимчивости обрабатывали в модели цепочки со спином $S = 1$ [Goodenough, 1963]:

$$\chi = \chi_0 + x \frac{g^2 S(S+1) \mu_B^2 N_A}{3k_B T} + (6 - x) \frac{g^2 \mu_B^2 N_A}{k_B T} \frac{\left(2 + 0.019\left(\frac{J}{k_B T}\right) + 0.777\left(\frac{J}{k_B T}\right)^2\right)}{\left(3 + 4.36\left(\frac{J}{k_B T}\right) + 3.232\left(\frac{J}{k_B T}\right)^2 + 5.834\left(\frac{J}{k_B T}\right)^3\right)},$$

где $J = J_c$ интеграл обменного взаимодействия внутри цепочки.

Результаты обработки экспериментальных кривых для двух моделей показаны на рис. 79 сплошной и пунктирной линиями. Параметры, полученные в результате аппроксимации представлены в таблице 29.

Таблица 29. Параметры аппроксимации экспериментальных зависимостей $\chi(T)$ в интервале $T > T_N$ для **(I)** и **(II)** фаз в моделях димеров J_d и цепочек J_c

Соединение	Модель	χ_0 (э.м.е./моль)	x	g	J (К)
$\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I)	Димер	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.09	2.04	118
	Цепочка	$5.3 \cdot 10^{-4}$	0	2.27	88
$(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II)	Димер	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.45	2.17	130
	Цепочка	$6.9 \cdot 10^{-4}$	0.2	2.31	89

Полевые зависимости намагниченности M для соединений (I) и (II) показаны на рисунке 80а. В поле $B = 9$ Тл значения намагниченностей M достигают $0.31 \mu_B$ и $0.75 \mu_B$ для (I) и (II), соответственно. Эти значения меньше значений магнитного момента насыщения около $13 \mu_B$, что указывает на наличие в системе сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий. Кривая $M(B)$ для фазы (II) зависит от присутствия парамагнитных ионов никеля в каналах кристаллической структуры. Температурные зависимости удельной теплоемкости C_p для (I) и (II) представлены на рисунке 80б. При температуре около 160 К теплоемкость далека от термодинамического предела, оцениваемого как $3RN \approx 875 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}$ ($N = 35$, N -число атомов в формуле). При температуре $T_N(\text{I}) = 61 \text{ К}$ и $T_N(\text{II}) = 63 \text{ К}$, на кривой удельной теплоемкости видны пики, отвечающие формированию дальнего магнитного порядка.

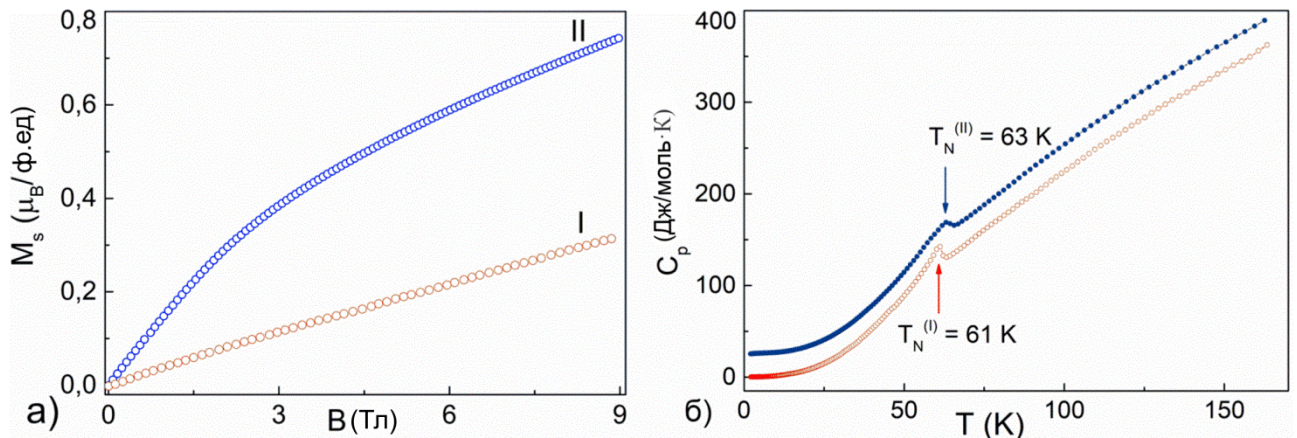


Рисунок 80. Полевые зависимости намагниченности при $T = 2 \text{ К}$ (а) и температурные зависимости теплоемкости (б) для $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I) и $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II).

Были изучены также термодинамические свойства кобальтового фосфата, $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$ (Таблица 28). Его элленбергеритоподобная кристаллическая структура основана на трехмерной постройке из октаэдров кобальта с катионами натрия (заселенность позиции Na 0.91%) в каналах каркаса и описана в работах [Кирюхина, 2016; Yakubovich et al., 2015]. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости для $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$ также свидетельствовали об установлении дальнего антиферромагнитного упорядочения, как и в случае Ni-аналогов, но при более низкой температуре $T_N = 44 \text{ К}$ (рисунок 81). При данной температуре теплоемкость демонстрировала плавный подъем, за которым следовал пик при $T \sim 39 \text{ К}$. Такой подъем является признаком усиления магнитных флуктуаций, предшествующих фазовому переходу второго рода. Разница в поведении магнитной восприимчивости, измеренной в режимах охлаждения при температурах $T < T_N$ в поле и в отсутствие поля (рисунок 81а), указывала на наличие ферромагнитной компоненты в магнитоупорядоченной фазе соединения

$\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$. Источником такого слабого ферромагнетизма может быть взаимодействие Дзялошинского–Мория.

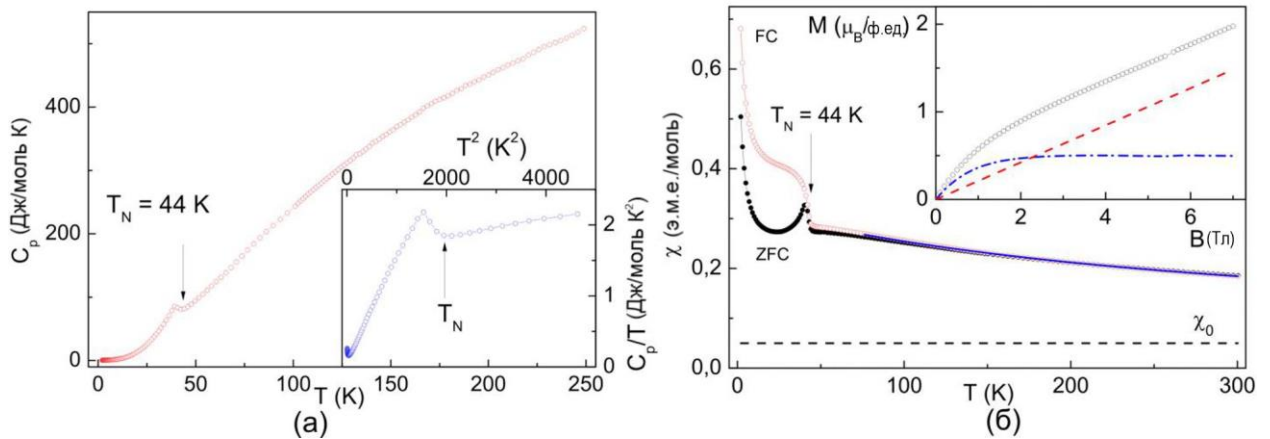


Рисунок 81. Температурные зависимости: (а) теплоемкости соединения $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$, на вставке – приведенная теплоемкость; (б) магнитной восприимчивости, измеренные в режимах ZFC и FC, на вставке – полевая зависимость магнитной восприимчивости при $T = 2$ К (символы) с линейным (штриховая линия) и нелинейным вкладами (штрих-пунктирная линия).

Заметим, что недавно [Poupon et al., 2019] была изучена магнитная структура $\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{TeO}_3)_4(\text{OH})$ теллурата с элленбергеритоподобным каркасом, и впервые показано, что слабый ферромагнетизм в магнитоупорядоченном состоянии ($T_N = 75.5$ К) связан именно с наличием антисимметричных взаимодействий Дзялошинского–Мория в плоскости ab кристаллической структуры. Для этого соединения установлено метамагнитное поведение с тремя различными антиферромагнитными состояниями со скошенными спинами. В случае изученных нами $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$, $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I) и $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II) фосфатов не наблюдалось каких-либо индуцированных полей переходов до 9 Тл. Полевая зависимость намагниченности для $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$ была описана как сумма линейного и нелинейного вкладов (рисунок 81б). Предположительно, линейный вклад вносит антиферромагнитная матрица элленбергеритоподобного фосфата кобальта, а нелинейный вклад может быть связан с парамагнитными примесными включениями и спонтанной намагниченностью.

В целом физические свойства натрий содержащих фосфатов кобальта и никеля схожи со свойствами структурно родственных арсенатов, ванадатов, фосфатов структурного типа элленбергерита (Таблицы 1, 28). По сравнению с Ni-арсенатами, Na, Ni-фосфаты (I) и (II) демонстрируют более высокую температуру магнитного упорядочения (таблица 28), что коррелирует с меньшим размером фосфатной группы, по сравнению с арсенатной, через

которую могут осуществляться магнитные обменные взаимодействия в каркасах, подобных элленбергериту.

3.3. Диссимметризация кристаллических структур и парамагнитные свойства поллцитоподобных алюмофосфатов, $\text{Cs}_2(M,\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$, где $M=\text{Cu}, \text{Mn}$.

Синтез и определение структуры. Монокристаллы $\text{Cs}_2(M,\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ где $M = \text{Cu}$ (I), Mn (II), были получены методом спонтанной кристаллизации из высокотемпературных растворов – расплавов. Реактивы CsH_2PO_4 , Al_2O_3 , CuO/MnCO_3 , V_2O_5 and H_3BO_3 брали в мольных соотношениях $\text{Cs}:\text{Cu}:\text{Al}:\text{V}=4:2:1:0.5/\text{Cs}:\text{Mn}:\text{Al}:\text{V}=4:2:1:1$ для синтеза соединений (I)/(II), соответственно. Избыточные количества CsH_2PO_4 и $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H}_3\text{BO}_3$ являлись растворителем в процессе кристаллизации. Смеси указанных реактивов тщательно перетирали, помещали в алуновы тигли и нагревали до температуры 750°C с выдержкой в течение 48 ч и последующим медленным охлаждением до 300°C . Полученные кристаллы отмывали в горячей воде. Кристаллы соединения (I) были представлены светло-зелеными индивидами столбчатого габитуса размером до $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$; кристаллы (II) были изометричными светло-аметистового цвета, размером до $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$ (Рисунок 82). Качественный рентгеноспектральный анализ подтвердил наличие Cs, Cu(Mn), P, Al и O в составе образцов (I) и (II). Однофазность полученных образцов подтверждалась РФА. Экспериментальные и теоретические спектры $\text{Cs}_2(M,\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (где $M=\text{Cu}, \text{Mn}$) фаз представлены на рисунке 83; экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с рассчитанными по данным монокристалльного анализа теоретическими спектрами. На дифрактограмме фазы (I) наблюдается присутствие слабого непроиндексированного пика, который может быть отнесен к наличию примеси, а именно AlPO_4 .

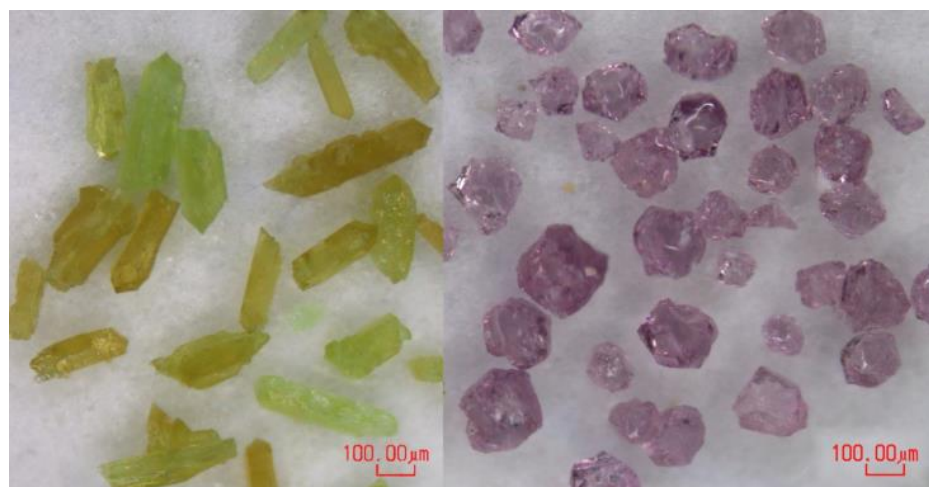


Рисунок 82. Фото под оптическим микроскопом кристаллов поллцитоподобных алюмофосфатов: $\text{Cs}_2(\text{Cu},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (слева), $\text{Cs}_2(\text{Mn},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (справа).

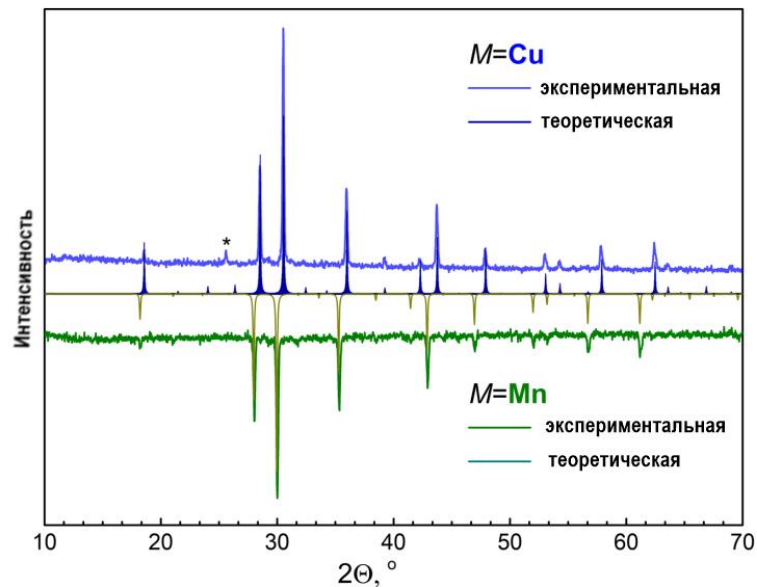


Рисунок 83. Экспериментальные и теоретические дифрактограммы поллуцитоподобных алюмофосфатов: $\text{Cs}_2(\text{Cu},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (I), $\text{Cs}_2(\text{Mn},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (II). Знаком * отмечен пик, принадлежащий примесной фазе AlPO_4 .

Экспериментальные наборы интенсивностей дифракционных отражений были получены на дифрактометре Xcalibur-S-CCD при комнатной температуре. Основные кристаллографические характеристики изученных поллуцитоподобных фаз, параметры получения эксперимента и результаты уточнения структур представлены в Таблице 30. Было установлено, что кристаллы относятся к кубической сингонии, анализ массива полученных отражений указывал на пр.гр. $I4_132$ (Лауэ класс $m\bar{3}m$). Уточнение показало наличие смешанных тетраэдрических позиций M , заселенных атомами Cu/Mn и Al в соотношении 0.550(4):0.450(4) для (I) и 0.52(4):0.48(4) для (II). Для компенсации избыточного положительного заряда в химической формуле, позиции фосфора были разбавлены атомами Al/Mn в количестве 6%/5%, для (I)/(II). Способ «разбавления» катионных позиций тетраэдрического типа коррелировал с низким/высоким уточненным значением фактора заселенности позиции $T2$ в обеих кристаллических структурах. В случае соединения (I) атом O2 характеризовался вытянутым эллипсоидом тепловых колебаний. Эта позиция была расщеплена на две подпозиции O2 и O21; уточнение их заселенностей в изотропном приближении тепловых колебаний атомов дало значения 0.55(2):0.45(2), что коррелировало со статистической заселенностью позиции $T1$. Значения факторов заселенностей атомов металлов позиции $T1$ и кислорода O2/O21 были зафиксированы на финальных циклах уточнения. Абсолютная конфигурация кристаллических структур соединений (I)/(II) подтверждалась параметрами Флэка, равными -0.016(19) и 0.060(38), соответственно.

Таблица 30. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур алюмофосфатов $Cs_2(M, Al)_3P_3O_{12}$

Соединение	(I)	(II)
Формула	$Cs_2(Cu_{0.55}Al_{0.45})_3(Al_{0.058}P_{0.942})_3O_{12}$	$Cs_2(Mn_{0.52}Al_{0.48})_3(P_{0.95}Mn_{0.05})_3O_{12}$
Молярная масса, гр/моль	691.30	678.88
Симметрия, пр.гр., Z	Кубическая, $I4_132$ (№ 214), 8	
Параметры эл.яч. a , Å	13.5911(5)	13.8544(7)
V , Å ³	2510.5(3)	2659.3(4)
D_x , гр/см ³	3.658	3.391
Излучение λ , Å	MoK α , 0.71069 (графитовый монохроматор)	
μ [мм ⁻¹]	9.051	7.525
Температура, К	293(2)	
Размер кристалла, мм	0.35x0.08x0.07	0.22x0.20x0.18
Диффрактометр	Xcalibur-S-CCD	
Метод сканирования	ω	
Учет поглощения	по форме кристалла	
T_{max}, T_{min}	0.556, 0.206	0.377, 0.315
R_{int}, R_{σ}	0.0508, 0.0096	0.0690/0.0149
θ_{max} [град]	29.92	24.92
h, k, l интервал	-19 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16
Число рефлексов; измеренных/независимых (N1)/ с $I > 2\sigma(I)$ (N2)	25532/620/595	18455/401/401
Метод уточнения	Метод наименьших квадратов по F^2	
Число уточняемых параметров	37	34
Весовая схема	$1/[s^2(Fo^2) + (0.0243P)^2 + 12.9862P]$ где $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$	$1/[s^2(Fo^2) + 213.5P]$ где $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
R_1/wR_2 for N1	0.0415/0.0789	0.0758/0.1476
R_1/wR_2 for N2	0.0386/0.0776	0.0758/0.1476
S	1.244	1.249
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ [e/Å ³]	0.379, -0.489	1.022, -0.901
Параметр Флека, F	-0.016(19)	0.06(4)

Из-за высокого значения фактора расходимости в результате уточнения кристаллической структуры (II), проверялось наличие двойникования по мерздрическому и псевдомерздрическому законам. Данные предположения не подтвердились.

Атомные координаты и тепловые параметры, межатомные расстояния приведены в Таблицах П26, 31. Расчет баланса валентных усилий (Таблица П27) проводился в соответствии с алгоритмом [Brown & Altermatt, 1985], и параметрами, взятыми из работы [Brese & O'Keeffe, 1991]; результаты расчетов согласуются со степенью окисления катионов Mn^{2+} и Cu^{2+} .

Таблица 31 Межатомные расстояния в структурах поллуцитоподобных фаз **(I)**, **(II)**, (Å)

$\text{Cs}_2(\text{Cu}, \text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$		$\text{Cs}_2(\text{Mn}, \text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$	
Cs1—O1(x6)	3.12 (4)	Cs1—O1(x6)	3.22 (3)
Cs1—O11(x6)	3.33 (3)	Cs1—O1(x6)	3.79 (3)
Cs1—O11(x6)	3.510 (18)	Cs2—O2(x6)	3.42 (3)
Cs2—O2(x6)	3.351 (7)	Cs2—O2(x6)	3.45 (3)
Cs2—O2(x6)	3.371 (9)	M—O2(x2)	1.90 (3)
M—O1(x2)	1.80 (3)	M—O1(x2)	1.91 (2)
M—O2(x2)	1.839 (7)	P—O1(x2)	1.58 (2)
M—O11(x2)	1.86 (2)	P—O2(x2)	1.46 (3)
P—O11(x2)	1.48 (2)		
P—O2(x2)	1.502 (7)		
P—O1(x2)	1.62 (3)		

Исходя из уточнения, кристаллохимические формулы поллуцитоподобных алюмофосфатов, легированных катионами переходного металла, можно представить как $\text{Cs}_2(\text{Cu}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_3(\text{P}_{0.94}\text{Al}_{0.06})_3\text{O}_{12}$ и $\text{Cs}_2(\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.48})_3(\text{P}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_3\text{O}_{12}$. Упрощенные формулы могут быть записаны, как $\text{Cs}_2(M, \text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$, где $M=\text{Cu}, \text{Mn}$.

Описание кристаллических структур. Оба медный и марганцевый алюмофосфатные аналоги поллуцита обладают нецентросимметричной кубической структурой и кристаллизуются в пространственной группа $I4_132$. По сравнению с максимально возможной симметрией полностью разупорядоченного алюмосиликатного каркаса поллуцита с одной независимой тетраэдрической позицией, при переходе к пространственной группе $I4_132$ с потерей систем координатных и диагональных зеркальных плоскостей, возникают две независимые тетраэдрические позиции и наблюдается частичное упорядочение атомов металла и фосфора по этим позициям (рисунок 84). Позиция $T1$ статистически заселена катионами переходного металла (Cu^{2+} или Mn^{2+}) и алюминия в соотношениях 0.55: 0.45 для соединения **(I)** и 0.52: 0.48 для **(II)**. Установлено, что средняя длина связи $T1\text{—O}$ составляет 1.84 Å для **(I)** и 1.91 Å для **(II)**; эти значения близки к теоретическим значениям 1.84/1.89 Å, соответствующим сумме расстояний Cu/Mn—O и Al—O в тетраэдрах с учетом заселенности позиции (1.92/2.01 и 1.74 Å соответственно). В случае соединения **(I)** модель расщепленного кислорода (рисунок 85) подтверждается наблюдаемыми длинами связей $T1\text{—O}$, равными 1.80 (3) и 1.86 (2) Å. Большее значение соответствует атому кислорода O11 с коэффициентом заполнения 0.55 в соответствии с присутствием катионов Cu в смешанной позиции $T1$. Позиция $T2$ занята преимущественно атомами фосфора ($T2 = 0.94\text{P} + 0.05\text{Al} / 0.96\text{P} + 0.04\text{Mn}$ для **(I)** / **(II)** соответственно). Расстояния $T2\text{—O}$ варьируются от: 1.48 (2) до 1.61 (3) Å для **(I)** и от 1.46 (3) до 1.58 (2) Å для **(II)**. Подобное искажение тетраэдров PO_4 наблюдалось в кристаллической структуре Со-алюмофосфатного аналога поллуцита (а именно 1.46-1.58 Å) [Hirst et al., 2003].

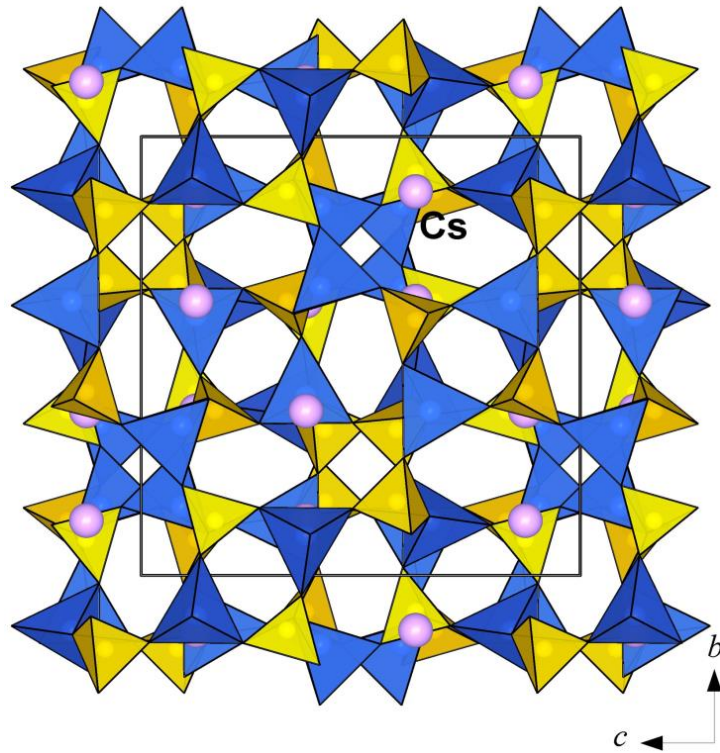


Рисунок 84. Кристаллическая структура $\text{Cs}_2(\text{Mn,Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$: чередование PO_4 (желтые) и $(\text{Mn,Al})\text{O}_4$ (голубые) тетраэдров в поллцитоподобном каркасе.

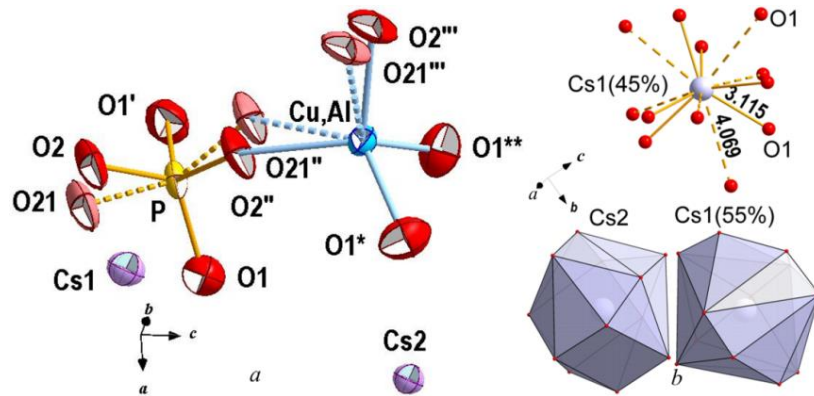


Рисунок 85. Координация катионов в кристаллической структуре $\text{Cs}_2(\text{Cu}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_3(\text{P}_{0.94}\text{Al}_{0.06})_3\text{O}_{12}$. Независимый фрагмент с эллипсоидами тепловых колебаний, представленных с вероятностью 50% (а); координационные полиэдры цезия (б). Коды симметрии: (*) z, x, y ; (**) $-1/4+y, 3/4-x, 1/4+z$; (') $-1/4+y, 1/2+x, 1/2-z$; (") $-1/4+x, 1/4+z, 1/2-y$; ("") $-y, 1/2-z, x$.

Катионы Cs^+ координированы двенадцатью ближайшими атомами кислорода и занимают большие пустоты анионного каркаса. Cs1-центрированный полиэдр более искажен по сравнению с Cs2. В соответствие с моделью (I) «расщепленного кислорода», 55% атомов цезия

в положении Cs1 имеют двенадцать ближайших атомов кислорода на расстояниях, варьирующихся от 3.33 (4) до 3.51 (2) Å. Координация оставшихся 45% атомов Cs1 может быть описана, как образованная шестью ближайшими атомами O1 на расстоянии 3.12 (4) Å и шестью дополнительными O1 на значительно более удаленных расстояниях 4.06 Å. Подобные искаженные октаэдры были описаны в кристаллической структуре CsCdVO₃ [Hongwei et al., 2013] с расстояниями Cs-O, варьирующимися от 3.124 (3) до 3.154 (3) Å (в среднем 3.139 (3) Å). В структуре Mn алюмофосфата, расстояния Cs1-O лежат в интервале от 3.22 (3) до 3.79 (3) Å. Расстояния Cs2 – O изменяются от 3.351 (7) до 3.370 (9) Å и 3.42 (3) - 3.45 (3) Å для Cu и Mn-аналогов, соответственно. Среднее расстояние Cs – O, равное 3.43 Å, меньше в медь-содержащем алюмофосфатном аналоге поллуцита, по сравнению с соответствующими значениями средних расстояний Cs – O, равными 3.47 и 3.50 Å, в структурах Cs₂(Mn, Al)₃P₃O₁₂ (Таблица 32) и Cs₂Co₂AlP₃O₁₂ [Hirst et al., 2003], соответственно.

Проведенное исследование подтвердило для (I) и (II) фаз ранее установленную на примере кобальтового аналога, Cs₂Co₂AlP₃O₁₂ (Hirst et al. 2003), диссимметризацию поллуцитоподобного каркаса, связанную с чередованием преимущественно занятых фосфором и смешанных тетраэдров переходный металл/алюминий. Подобный тип упорядочения, но, связанный с чередованием тетраэдров Al и P/Si обнаружен в кристаллической структуре синтетического анальцима Na₁₃Al₂₄Si₁₃P₁₁O₉₆ · 16H₂O [Artioli et al., 1984].

Таблица 32 содержит данные о структурно изученных до настоящего времени поллуцитоподобных фазах, содержащих катионы переходных металлов. Кристаллизуются они в трех различных пространственных группах. Очевидно, что упорядочение тетраэдрических катионов приводит к уменьшению углов T–O–T. Как видно из таблицы 32, кристаллические структуры упорядоченных фаз характеризуются меньшими средними значениями углов T–O–T, варьирующимися от 134.4° до 139.4°, по сравнению с близкими значениями около 142° в структурах неупорядоченных фаз CsAlSi₂O₆ [Yanase et al., 1997] и Cs₂CuSi₅O₁₂ [Bell et al., 2010]. Закономерно, что благодаря «гибкости» каркаса типа ANA, разница в радиусах катионов, занимающих различные тетраэдрические позиции, компенсируется степенью искажения каркаса. Так, крайне искаженный каркас с минимальным средним значением угла T–O–T, равным 134.4° наблюдается для Mn-содержащей фазы. Из таблицы 32 видно также, что для твердых растворов Cs₂(M,Al)₃P₃O₁₂ с симметрией I4₁32 параметры и объемы элементарных ячеек увеличиваются в ряду Cu → Co → Mn (13.5911 (5) Å → 13.73267 (3) Å → 13.8544 (7) Å) с увеличением радиуса переходного металла.

Таблица 32. Состав, кристаллографические и некоторые геометрические (расстояния, углы) параметры поллицитоподобных фаз

Соединение	<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Симметрия, <i>Z</i>	<i>T</i> или <i>T1</i> ; <i>T2</i>	<i>T-O</i> _{ср} или <i>T1-O</i> _{ср} ; <i>T2-O</i> _{ср} , Å	<i>T-O-T</i> _{ав} , °	<i>Cs-O</i> _{ср} , Å	ссылка
CsAlSi ₂ O ₆	13.6645(3)	2551.42	<i>Ia</i> $\bar{3}d$, 16	Al _{0.33} +Si _{0.67}	1.646	142.8	3.454	Yanase et al., 1997
Cs ₂ (Cu _{0.55} Al _{0.45}) ₃ (P _{0.94} Al _{0.06}) ₃ O ₁₂	13.5911(5)	2510.5	<i>I4</i> ₁ 32, 8	Al _{0.45} +Cu _{0.55} ; P _{0.94} +Cu _{0.06}	1.836 1.536	135.68	3.43	Shvanskaya et al., 2018
Cs ₂ (Co _{0.66} Al _{0.33}) ₃ P ₃ O ₁₂	13.73267(3)	2589.79	<i>I4</i> ₁ 32, 8	Al _{0.33} +Co _{0.66} ; P	1.83 1.52	138.36	3.50	Hirst et al., 2003
Cs ₂ (Mn _{0.52} Al _{0.48}) ₃ (P _{0.95} Mn _{0.05}) ₃ O ₁₂	13.8544(7)	2659.3	<i>I4</i> ₁ 32, 8	Al _{0.48} +Mn _{0.52} ; P _{0.95} +Mn _{0.05}	1.91, 1.52	134.36	3.47	Shvanskaya et al., 2018
Cs ₂ CuSi ₅ O ₁₂	13.58943(6) 13.57355(5) 13.62296(4)	2512.847	<i>Pbca</i> , 8	Cu, 5Si	1.914, 1.615	139.4	3.459	Bell et al., 2010
Cs ₂ CuSi ₅ O ₁₂	13.6322 (4)	2533.4	<i>Ia</i> $\bar{3}d$, 8	Cu _{0.17} +Si _{0.83}	1.642	142.9	3.446	Bell et al., 2010

Основываясь на полученных кристаллохимических данных, можно предполагать, что медьсодержащий алюмофосфатный аналог поллуцита, характеризующийся наименьшими расстояниями цезий-кислород и объемом ячейки, является потенциально лучшим кандидатом для иммобилизации радиоактивного цезия по сравнению с другими исследованными фазами (таблица 32).

Явление «ростовой диссимметризации», т.е. понижение симметрии кристалла в процессе роста [Shtukenberg et al., 2006; Akizuki, 1978], широко распространено в твердых растворах. Наряду с соединениями, обладающими каркасами типа ANA [Akizuki, 1981], были описаны явления «ростовой диссимметризации» для гранатов [Frank-Kamenetskaya et al., 2007; Akizuki, 1984), турмалина [Hughes et al., 2011], квасцов [Shtukenberg et al., 2006; 2007] и др. Понижение симметрии связано с упорядочением катионов и/или анионов при определенных условиях роста кристаллов и обусловлено кинетическими факторами, а именно составом кристаллов и питательной среды, температурой роста и скоростью роста [Shtukenberg et al., 2006]. В большинстве случаев выяснение этого явления дифракционными методами затруднено из-за слабого эффекта упорядочения. В нашем случае степень упорядочения высока из-за большого количества Cu/Mn катионов в исходной реакционной среде (высокотемпературного раствора-расплава) и значительной разнице в кристаллохимических свойствах (размер, формальный заряд) атомов Al, Cu/Mn и P, заселяющих тетраэдрические позиции каркаса типа ANA. «Разбавление» позиции фосфора атомами металлов в наших частично упорядоченных образцах отражает флуктуацию параметров в процессе спонтанной кристаллизации. По-видимому, разупорядоченный $Cs_2Co_2AlP_3O_{12}$ поллуцитоподобный алюмофосфат [Feng et al., 1997], полученный в гидротермальных условиях при 180° С, кристаллизовался в неравновесных условиях, в то время как его упорядоченный аналог [Hirst et al., 2003], а также изученные нами фазы Cu и Mn были получены в квазиравновесных условиях высокотемпературных растворов-расплавов.

Исследование магнитной восприимчивости. Как показано на рисунке 86, кривые зависимостей магнитной восприимчивости от температуры показывают парамагнитный характер во всем температурном интервале от 2-300 К, что указывает на отсутствие дальнего магнитного порядка в Cu и Mn-содержащих алюмофосфатных аналогах поллуцита с изолированными магнитными ионами. Обработка температурных зависимостей магнитной восприимчивости модифицированным законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta},$$

где χ_0 - температурно-независимый член, C - постоянная Кюри, Θ - постоянная Вейсса;

позволила получить основные параметры магнитных подсистем, представленные в таблице 33. Экспериментальные значения эффективных магнитных моментов, вычисленные из константы Кюри, близки к теоретическим значениям, рассчитанным по формуле $\mu_{\text{eff}} = (ng^2S(S + 1))$. Полевая зависимость магнитной восприимчивости демонстрирует более существенную намагниченность Mn аналога, что находится в соответствии с более высоким значением спина $5/2$ для Mn^{2+} , по сравнению со спином $1/2$ для двухвалентной меди.

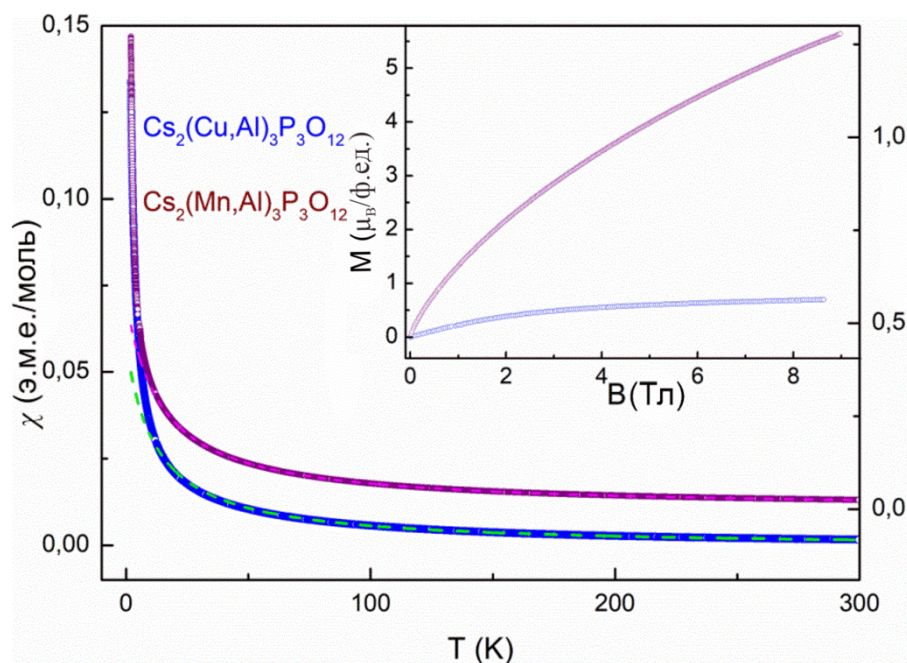


Рисунок 86. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\text{Cs}_2(M, \text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($M = \text{Cu}, \text{Mn}$) алюмофосфатов. Пунктирными линиями показана аппроксимация по закону Кюри-Вейса в интервале температур 200 – 300 К. На вставке показаны полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре 2 К.

Таблица 33. Основные параметры магнитных подсистем поллцитоподобных алюмофосфатов $\text{Cs}_2(M, \text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$, где $M = \text{Cu}, \text{Mn}$.

M	χ_0 , э.м.е./моль	C , э.м.е. · К/моль	Θ , К	μ_{eff} , μ_B	
				теоретическое	экспериментальное
Cu ($g = 2, S = 1/2$)	$- 2.38 \times 10^{-4}$	0.71	- 12	2.4	2.4
Mn ($g = 2, S = 5/2$)	$- 7.6 \times 10^{-4}$	7.9	- 14	8.4	8.0

3.4. Марганец содержащие фосфаты

3.4.1. Полиморфные модификации $Mn_3(PO_4)_2$: структурные взаимосвязи, классическое и низкоразмерное магнитное поведение.

Синтез α -, β - полиморфов и сравнительный кристаллохимический анализ структур α -, β -, γ – и δ - $Mn_3(PO_4)_2$. Монокристаллы α - $Mn_3(PO_4)_2$ были получены при твердофазной реакции карбоната марганца (II) и однозамещенного гидрофосфата аммония, взятых в стехиометрических соотношениях. Реактивы тщательно перетирали, помещали в алундовые тигли и нагревали до температуры 950 °С, выдерживали при данной температуре в течении 20 часов с последующим медленным охлаждением (60 часов) до комнатной температуры. Прозрачные, светло-желтые, изометричные кристаллы, размером до 0.2 мм (рисунок 87а) извлекали из тигля механическим способом.

Порошок β' - $Mn_3(PO_4)_2$ были синтезированы по методике, описанной в работе [El-Bali et al., 2000] при твердофазной реакции P_2O_5 , Mn_2O_3 , и Mn в мольных соотношениях 1:1:1 в запаянной кварцевой ампуле при температуре 800°С в течение одного месяца. Незначительное количество пластинчатых бесцветных кристаллов (рисунок 87б) было обнаружено на поверхности спекшегося агрегата. Определение параметров элементарной ячейки единичных монокристаллов подтвердило их соответствие β' - модификации.

Монокристаллы γ - $Mn_3(PO_4)_2$, (рисунок 87в) полученные в гидротермальных условиях [Massa et al., 2005] были предоставлены для исследования физических свойств Димитровой О.В.

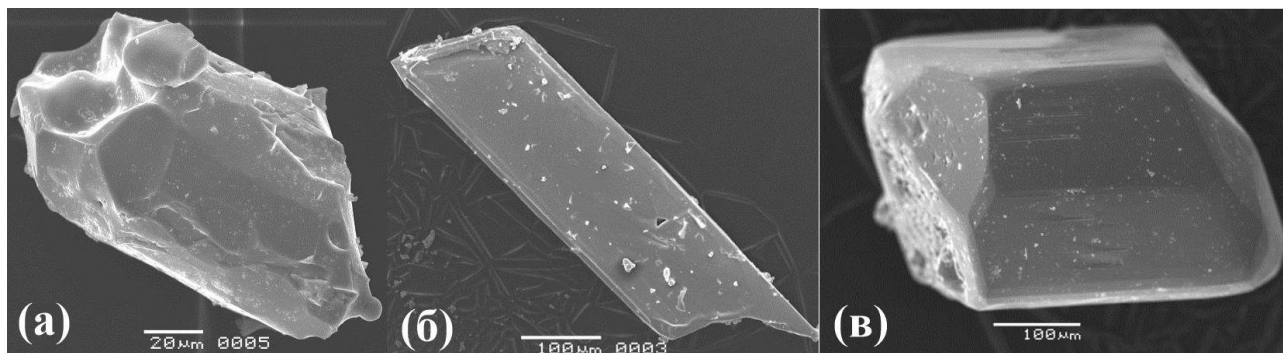


Рисунок 87. Фотографии монокристаллов полиморфных разновидностей фосфата марганца: α - (а), β -(б), γ - $Mn_3(PO_4)_2$ (в).

Присутствие Mn, P, и O во всех образцах было подтверждено данными качественного рентгеноспектрального анализа. Однофазность всех образцов подтверждалась методом РФА (XRD; Ultima-IV Rigaku дифрактометр, Cu K α 1 излучение, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$) перед исследованием термодинамических характеристик.

Экспериментальные и рассчитанные дифракционные спектры для всех модификаций представлены на рисунке 88. Наличие небольшого количества примесной β' -фазы было обнаружено в образце α -модификации. Несколько слабых непроиндексированных рефлексов наблюдалось в экспериментальной дифрактограмме, полученной от перетертых в порошок монокристаллов γ -модификации, вследствие присутствия «налета» на поверхности монокристаллических зерен.

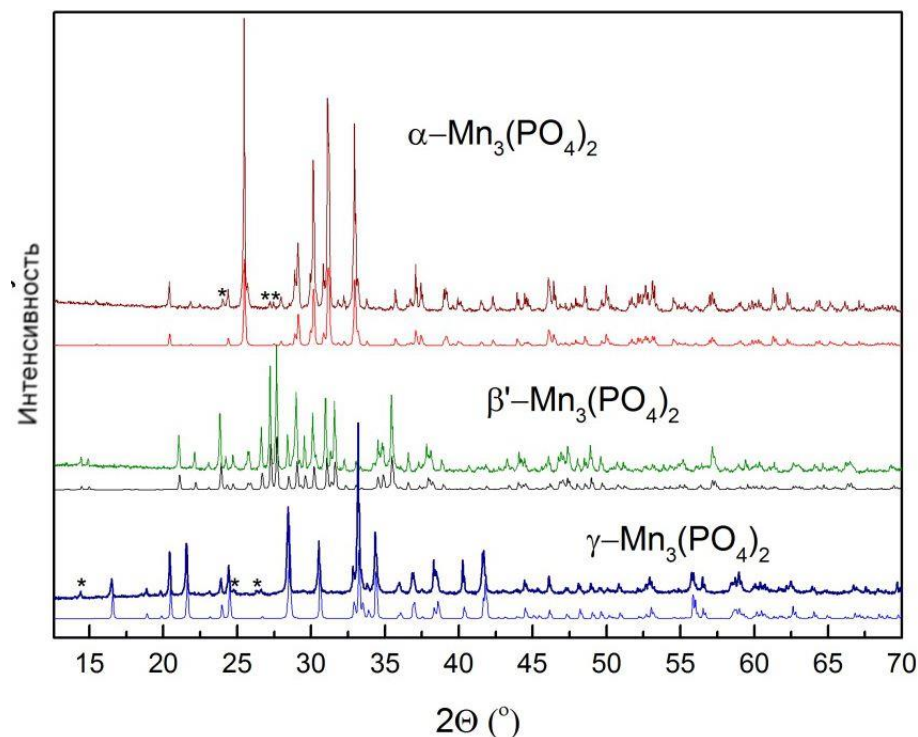


Рисунок 88. Экспериментальные и теоретические дифрактограммы полиморфных разновидностей $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$; знаком * указаны рефлексы с интенсивностью $<3\%$, принадлежащие примесным фазам.

Исследование кристаллической структуры подтвердило принадлежность α -модификации $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ к структурному типу графтонита и позволило получить более точные данные о геометрии кислородного окружения катионов, значений расстояний катион-анион с малыми стандартными отклонениями, по сравнению с полученными ранее результатами порошковых исследований [Yan et al., 2015]. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ представлены в таблице 34. Таблицы П28-П30 содержат координаты базисных атомов, эквивалентные анизотропным тепловые поправки, межатомные расстояния и результаты расчета локального баланса валентностей, соответственно.

Таблица 34. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры α -модификации $Mn_3(PO_4)_2$

Молярная масса	354.76
Симметрия, пр.гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c(14)$, 4
Параметры ячейки, $a b c \text{ \AA}$	8.7994(2) 11.4461(2) 6.2506(1)
β	98.970(2)
$V, \text{ \AA}^3$	621.85(2)
$D_x, \text{ г/см}^3$	3.789
Излучение $\lambda, \text{ \AA}$	$MoK_\alpha, 0.71073$ (графитовый монохроматор)
$\mu, \text{ мм}^{-1}$	6.522
Температура, К	293(2)
Размер кристалла, мм	0.08x0.012x0.013
Диффрактометр	Xcalibur-S-CCD
Тип сканирования	ω
Поправка на поглощение	по форме кристалла
T_{\max}, T_{\min}	0.656, 0.512
R_{int}, R_σ	0.0522, 0.0331
$\theta_{\max}, \text{ град.}$	30.0
Пределы h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -8 \leq l \leq 8$
Число рефлексов/измеренных/ независимых (N1)/с $I > 2\sigma(I)$ (N2)	11884/1817/1656
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	119
Весовая схема	$1/[s^2(F\sigma^2)+(0.0212P)^2+0.6997P]$, где $P=(F\sigma^2+2Fc^2)/3$
R_1/wR_2 for N1	0.0300/0.0568
R_1/wR_2 for N2	0.0259/0.0551
S	1.053
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min} [e/\text{\AA}^3]$	0.615, -0.505
Учет экстинции	0.0150(7)

Структурный тип графтонита характеризуется наличием трех независимых позиций катионов: $M1, M2, M3$, координационные числа которых по кислороду варьируют от 5 до 8. На протяжении нескольких десятилетий велась дискуссия о ближайшем кислородном окружении катионных позиций в структурах $(Ca, Mn, Fe)_3(PO_4)_2$ серии графтонит – беуссит, различных составов. Hawthorn в 2018 году, обобщив многочисленные данные, предложил классификацию для минералов структурного типа графтонита [Hawthorne & Pieczka, 2018], согласно которой КЧ позиций $M1, M2, M3$ равны, соответственно [8], [5], [6]. Различия в КЧ связаны с распределением катионов $Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}$ по позициям. Катионы Ca^{2+} занимают только позицию $M1$, любой недостаток в этой позиции восполняется катионами Mn^{2+} , и только затем Fe^{2+} ; катионы Mn^{2+} и Fe^{2+} занимают позиции $M2$ и $M3$ разупорядоченно. В природе не найдено беуссита чисто марганцевого состава. Поэтому полученные нами структурные данные синтетического α - $Mn_3(PO_4)_2$, аналога беуссита, позволили провести сравнительный

кристаллохимический анализ членов ряда графтонит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 - (\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3(\text{PO}_4)_2$ – беуссит $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

В кристаллической структуре $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ шесть ближайших атомов кислорода образуют искаженный октаэдр со средними расстояниями, равными 2.232 Å. Два дополнительных атома кислорода на расстояниях 2.938 (2) и 2.964 (2) Å от центрального атома Mn достраивают октаэдр до восьмивершинника, искаженной двухшапочной призмы. Оба атома марганца позиций M2 и M3 окружены пятью ближайшими атомами кислорода, образуя искаженную квадратно-пирамидальную координацию с длинами связей Mn2 – O и Mn3 – O в интервале 2.002 (2) – 2.355 (2) Å и 2.071 (2) – 2.253 (2) Å, соответственно. Mn3 имеет дополнительный шестой атом кислорода, удаленный на расстояние 2.997(2) Å (не учитывался при дальнейшем сравнении, ввиду малого вклада в баланс валентных усилий). Два симметрично независимых атома P находятся в тетраэдрическом окружении (рисунок 89) с расстояниями, варьирующими в интервале 1.529(2) – 1.545(2) Å.

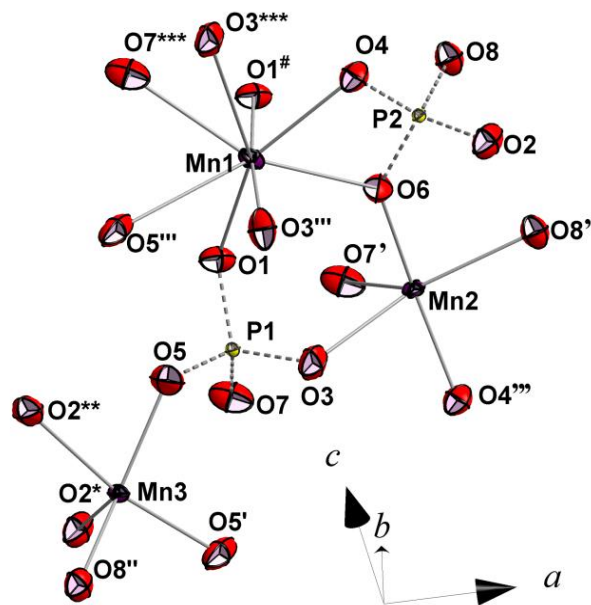


Рисунок 89. Координация катионов в кристаллической структуре α -модификации $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, эллипсоиды тепловых колебаний атомов представлены с 90% вероятностью.

Длины межатомных расстояний $M - O$ в кристаллических структурах $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3(\text{PO}_4)_2$ графически представлены на рисунке 90. С увеличением ионного радиуса катиона металла в положении $M1$ ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$) самые длинные расстояния $M1 - O5$, $M1 - O3$ и $M1 - O7$ становятся короче, в то время, как $M1 - O1$, $M1 - O1'$, $M1 - O3'$, $M1 - O1''$, $M1 - O6$ увеличиваются. Средние длины связей $\text{Mn2} - O = 2.146$ Å и $\text{Mn3} - O = 2.158$ Å, закономерно, несколько больше по сравнению с аналогичными расстояниями в структурах $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_3(\text{PO}_4)_2$. Как показано на рисунке 90, расстояния $M2 - O3$, $M2 - O8$ в

структуре $Mn_3(PO_4)_2$ немного короче, а расстояния $M2 - O7$, $M2 - O4$ и $M2 - O6$ больше аналогичных расстояний для $(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_3(PO_4)_2$ и Fe-аналога. Расстояния $M3 - O$ для сравниваемых соединений закономерно увеличиваются при увеличении радиуса катиона переходного металла в данной позиции. Средние расстояния $P - O$ в нашем соединении, равно 1.537 \AA , что хорошо согласуется с ранее полученными данными для $Fe_3(PO_4)_2$ и $(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_3(PO_4)_2$, 1.535 и 1.532 \AA , соответственно (таблица 35). Таким образом, устойчивость структурного типа графтонита в ряду $Mn^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ обусловлена перераспределением длин связей катион-кислород в позициях $M1$ и $M2$. Аналогичная тенденция в изменении длин связей была показана и для Са-содержащих природных графтонитов [Steel et al.,1991].

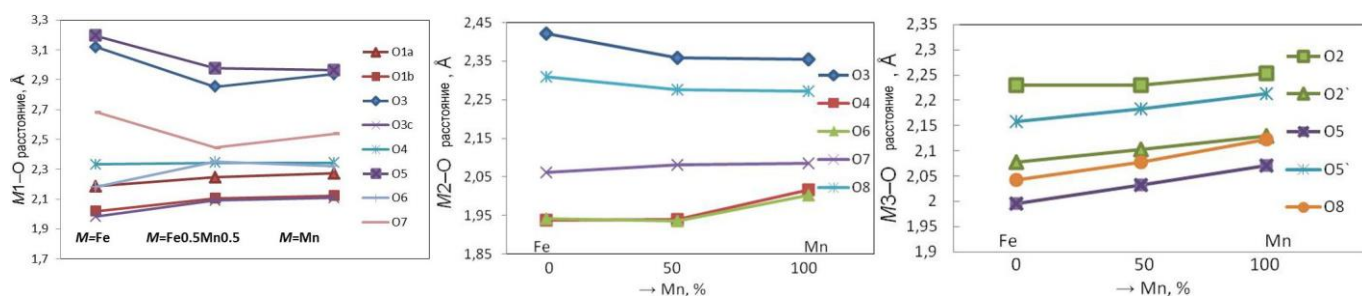


Рисунок 90. $M - O$ длины связей в соединениях $M_3(PO_4)_2$ структурного типа графтонита.

Таблица 35. Межатомные расстояния в кристаллических структурах графтонитоподобных фосфатов

Полиэдр	$M - O$; среднее $\langle M-O \rangle$, \AA		
	$Fe_3(PO_4)_2$	$(Mn_{0.5}Fe_{0.5})_3(PO_4)_2$	$\alpha-Mn_3(PO_4)_2$
$M1O_{6+2}^*$	1.983-2.682; 3.195 <i>3.118*, 2.462</i>	2.091-2.44; 2.852 <i>2.975, 2.426</i>	2.108-2.537; 2.938; <i>2.964, 2.450</i>
$M2O_5$	1.938-2.420; 2.134	1.935-2.358; 2.118	2.002-2.355; 2.146
$M3O_5$	1.996-2.230; 2.126	2.033-2.230; 2.125	2.071-2.253; 2.158
$P1O_4$	1.543-1.518; 1.534	1.536-1.521; 1.532	1.529-1.543; 1.537
$P2O_4$	1.519-1.544; 1.535	1.523-1.539; 1.531	1.533-1.545; 1.537
ссылка	Kostiner & Rea, 1974	Steel et al.,1991	Volkova et al., 2016

* Курсивом даны расстояния $M1-O6$, для атомов кислорода, достраивающих октаэдры до восьмигранников.

В кристаллической структуре $\alpha-Mn_3(PO_4)_2$ (рисунок 91а) димеры из связанных ребрами $M1O_8$ полиэдров объединяясь через кислородные вершины образуют слои, параллельные плоскости bc . Гофрированные цепочки из связанных ребрами Mn_3O_6 полиэдров, и изолированных Mn_2O_5 пятигранников прикрепляются к вышеуказанным слоевым фрагментам, образуя каркас. Этот катионный каркас усиливается фосфорными тетраэдрами.

Обозначение полиморфа β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (как β – «штрих») связано с близостью его кристаллической структуры со структурой β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁶ с учетом утроенного параметра вдоль оси c , что отмечалось в работе [Stephens & Calvo, 1967]. Формирование структуры фосфата марганца, β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, близкой к структуре цинкового фосфата авторы связывали с природой катионов марганца Mn^{2+} ($3d^5$). В структуре β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ катионы Zn координированы четырьмя и пятью атомами кислорода, как показано на рисунке 91в. Катионы двухвалентного марганца требуют более высокой координации по кислороду и демонстрируют КЧ равные 5 и 6 в структуре β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. По сравнению с β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, все позиции катионов $M1$, $M2$ и $M3$ утроены в кристаллической структуре β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (рисунок 91б, в). Таким образом, его трехмерная кристаллическая постройка содержит димеры из связанных ребрами Mn1O_6 , Mn2O_5 – полиэдров и $(\text{Mn3A})\text{O}_5$ - $(\text{Mn3B})\text{O}_6$ - $(\text{Mn3C})\text{O}_5$ тримеров, параллельных оси c (рисунок 91б).

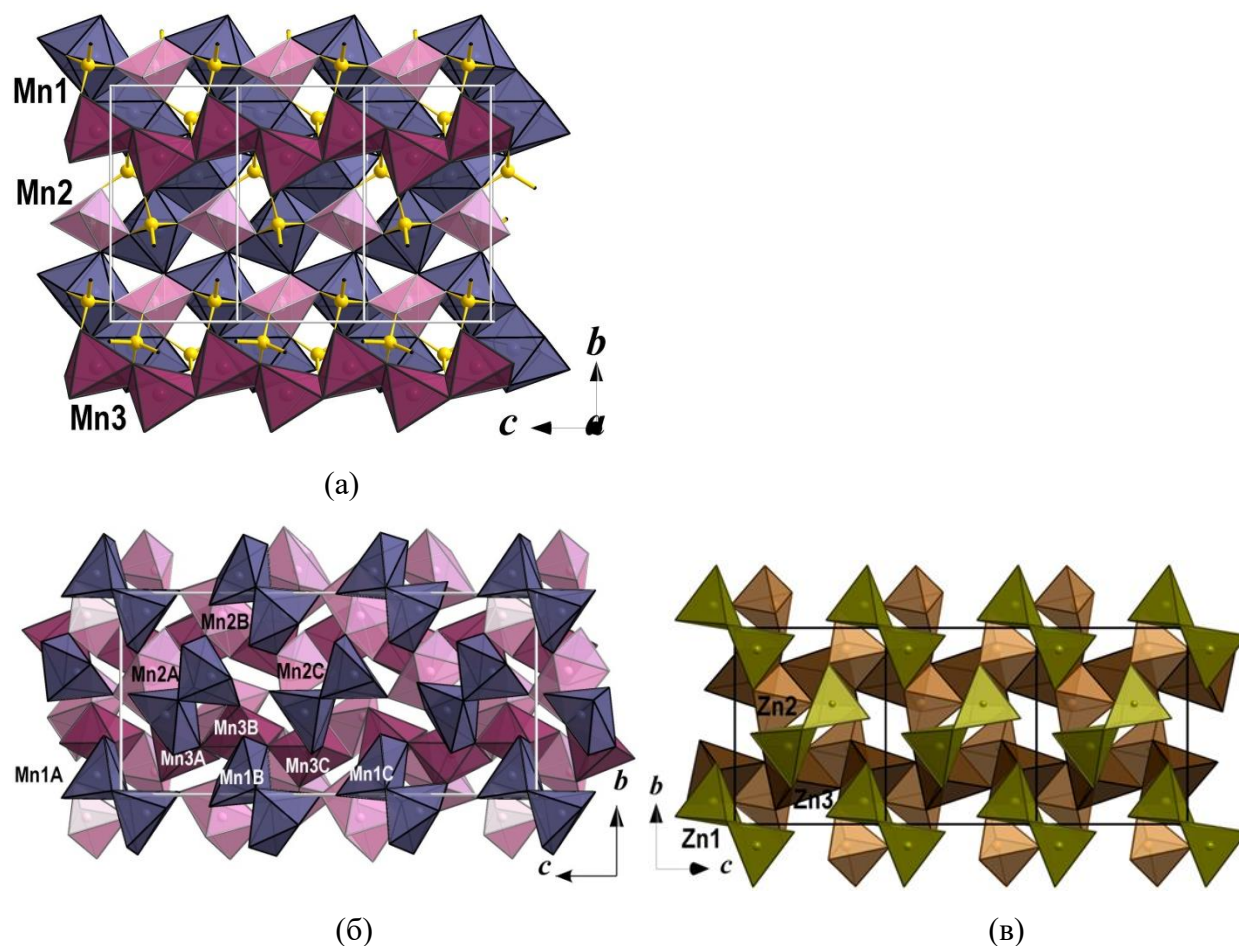


Рисунок 91. Катионные каркасы кристаллических структур в проекции yz : (а) α - ; (б) β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, (в) - β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Для α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ и β - $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ представлены три элементарные ячейки.

Сравнительный анализ кристаллических структур α и β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ модификаций также показал геометрическую близость их катионных подрешеток с учетом утроенного периода

⁶ Описание кристаллической структуры дано на стр. 43.

вдоль оси c для α -фазы. Это сходство хорошо видно в проекции, перпендикулярной направлению $[001]$ и отражается в близости отношений параметров a и b для сравниваемых кристаллических структур (рисунок 92). Однако, в проекции вдоль оси b заметна разница, которая выражается в значительном перераспределении расстояний между соседними катионами, Mn–P и Mn–Mn, в катионных подструктурах рассматриваемых фаз. Из рисунка 93 видно, что условно смоделировать трансформацию α -фазы в β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ можно, представив «растяжение» структуры графтонитового типа вдоль оси c с одновременным увеличением угла моноклинности. Анионные подрешетки α и β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ полиморфов значительно отличаются друг от друга, что выражается в различной координации марганцевых полиэдров и характере их объединения в трехмерные постройки.

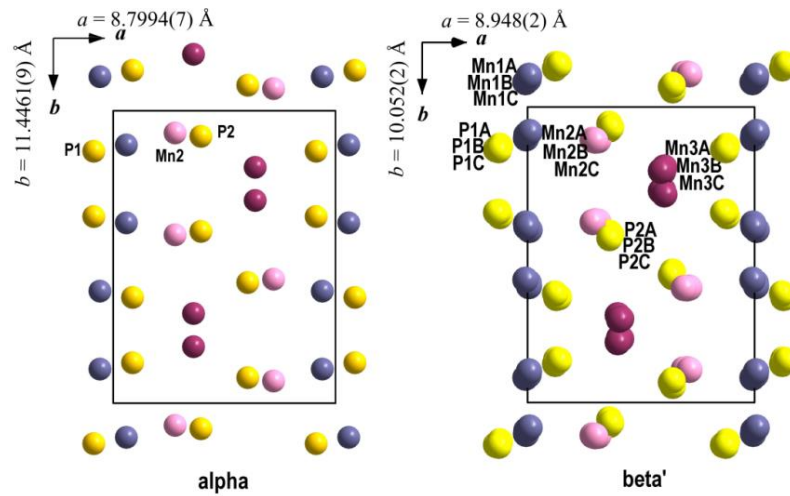


Рисунок 92. Геометрическое сходство катионных подрешеток в кристаллических структурах α - и β' -модификаций $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ в проекции xy .

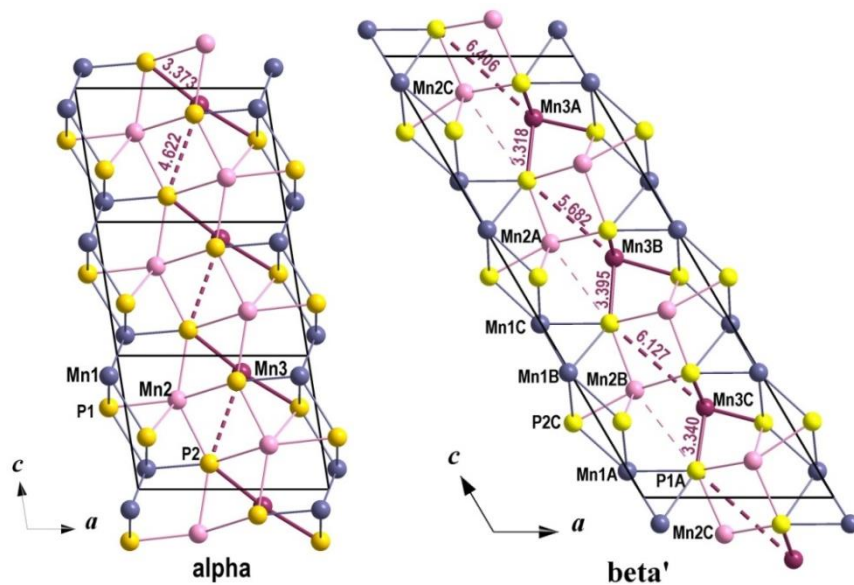


Рисунок 93. Перераспределение длин расстояний катион-катион в кристаллических структурах α - и β' -модификаций $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, проекция xz . Одинаковыми цветами показаны кратчайшие расстояния Mn–P в структуре α -фазы и соответствующие им (размноженные позиции) в β' -фазе.

Катионный каркас γ - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ модификации [Massa et al., 2005] можно описать как построенный из связанных вершинами гофрированных цепочек из Mn-полиэдров (рисунок 94). Вдоль цепочки димеры из двух тригональных бипирамид Mn1O_5 , связанных по ребру, чередуются с октаэдрами Mn2O_6 , как показано на рисунке 94а. Такие цепочки, параллельные направлениям $[110]$ и $[-110]$ кристаллической структуры, чередуются в шахматном порядке вдоль направлении оси c и соединяются в трехмерную постройку через кислородные вершины соседних многогранников (эти связи между цепочками показаны на рисунке 94б прерывистыми линиями). Тетраэдры PO_4 разделяют все кислородные вершины с октаэдрами и пятивершинниками марганца, тем самым усиливая катионный каркас.

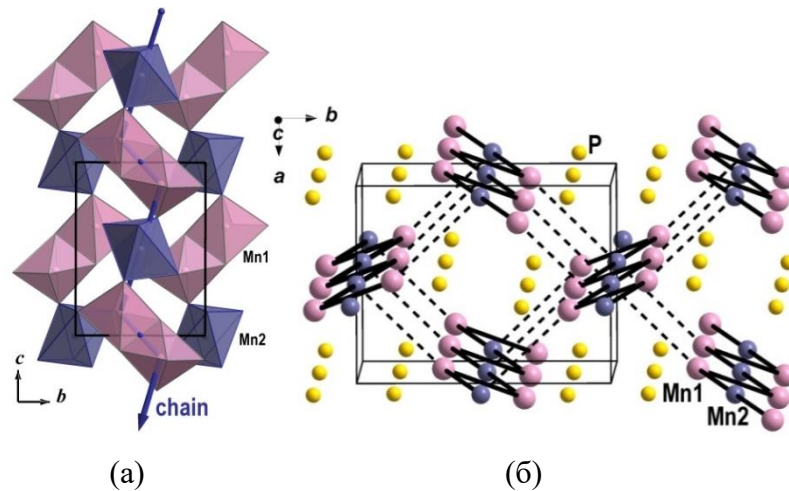


Рисунок 94. Кристаллическая структура γ - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$: гофрированные цепочки из Mn-центрированных полиэдров, вытянутые вдоль оси c (а) и схема расположения марганец-кислородных цепочек и атомов фосфора, образующих каркас (б).

Физические свойства. Температурные зависимости магнитной восприимчивости трех полиморфных модификаций представлены на рисунке 95. В высокотемпературной области зависимости $\chi(T)$ описываются законом Кюри-Вейсса $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ с температурно-независимым вкладом χ_0 . Все кривые отклоняются от температуры Нееля, что может быть связано с критическим поведением вблизи фазового перехода. Магнитная восприимчивость β' фазы падает при $T \leq T_N$, в то время как немонотонное поведение для α и γ фаз может быть связано с присутствием небольшой примеси. Параметры обработки кривых в рамках модели Кюри-Вейсса в интервале 100-300 К близки (Таблица 36). Эффективные магнитные моменты соответствуют высокоспиновому состоянию двухвалентного марганца ($S=5/2$) с g -фактором, близким к 2. Отрицательная температура Вейсса свидетельствует о преобладании сильных антиферромагнитных взаимодействий. Производная магнитной восприимчивости от температуры для β' модификации (вставка на рисунке 95) демонстрирует немонотонное поведение вблизи фазового перехода, что может быть связано со сложным многошаговым

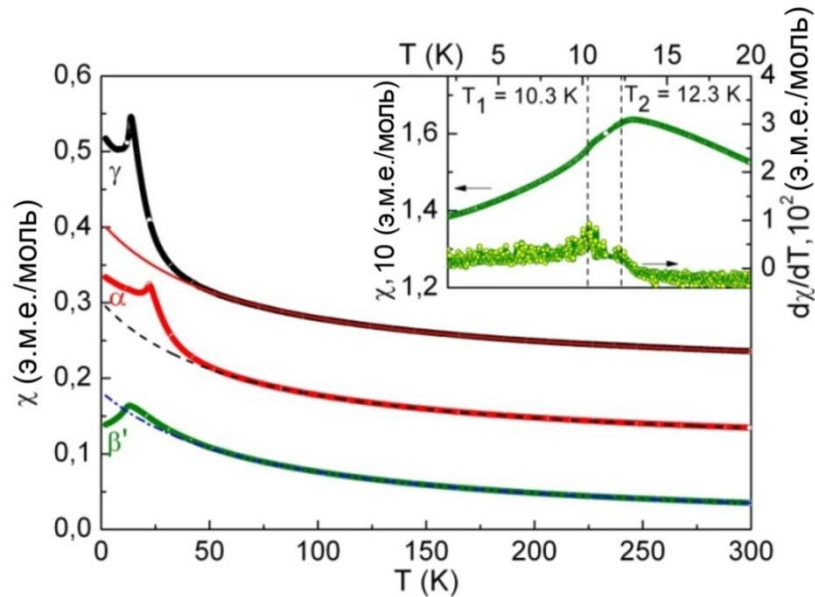


Рисунок 95. Кривые температурных зависимостей магнитных восприимчивостей $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ модификаций. Штрих-пунктирной, пунктирной и сплошной линией показаны кривые, обработанные по закону Кюри-Вейсса (аппроксимация в высокотемпературной области 100-300 К). На вставке: магнитная восприимчивость в низкотемпературной области и ее производная для β' модификации. Вертикальные пунктирные линии указывают на температурные аномалии, видимые в производной.

Таблица 36. Параметры магнитной подсистемы полиморфных разновидностей $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Модификация	χ_0 (э.м.е./моль)	μ_{eff}^2 (μ_B^2) /ф.ед.)	g-фактор (значение из данных по ЭПР)	Θ (К)	T_N (К)	Θ/T_N
α	$-9.4 \cdot 10^{-4}$	102.7	1.98 (1.99)	-63	22.2	3
β'	$-4.7 \cdot 10^{-4}$	105.5	2.00 (1.98)	-72	13.0	6
γ	$-4.6 \cdot 10^{-6}$	103.5	1.99 (2.01)	-63	13.7	5

установлением магнитного порядка. Параметр фрустрации варьирует от 3 в α -фазе, что типично для трехмерного антиферромагнетика, до 5 и 6 для γ и β' фаз, соответственно, что свидетельствует о сильной конкуренции между различными обменными взаимодействиями.

Температурные зависимости теплоемкостей α - и γ -фаз $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ демонстрируют аномалии λ -типа при температурах магнитного упорядочения, зафиксированных в экспериментах по исследованию магнитной восприимчивости, т.е. при 21.9 и 13.3 К, как показано на рисунке 96. В отличие от острых одиночных максимумов на кривых температурных зависимостей теплоёмкости для α -и γ -фаз, для β' -фазы аномалия достаточно широкая, выглядящая как максимумы, наложенные друг на друга в интервале от 12.3 до 10.3 К. К тому же, слабая аномалия на температурной зависимости теплоемкости видна при ~ 13 К для

α -фазы, что может быть отнесено к поведению небольшой примеси β' -фазы в образце и находится в согласии с данными порошковой дифракции. Как показано на вставке к рисунку 96, энтропия, выделившаяся при фазовых переходах различных модификаций $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ незначительна, по сравнению с ожидаемым теоретическим значением $S_{\text{magn}} = 3R\ln(2S+1) \sim 45$ Дж/моль·К.

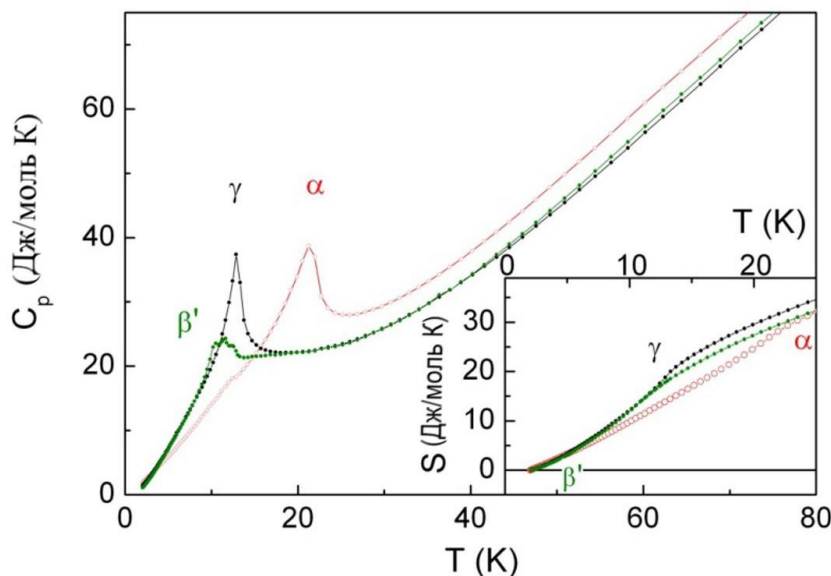


Рисунок 96. Температурные зависимости теплоемкостей и энтропии γ -, α - и β' - модификаций $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

Полевые зависимости намагниченности, измеренные при 2 К, представлены на рисунке 97. Все модификации демонстрируют увеличение намагниченности, достигающих 6-7 μ_B при 30 Т. Кривые намагниченности α -и β' -модификаций показывают изгиб при $B_C = 1.9$ и 3.7 Тл, соответственно. Кривая намагниченности γ -фазы существенно отлична: она демонстрирует плато намагниченности $M_{\text{plateau}} \approx 5 \mu_B$ в интервале от 7.5 до 23.5 Тл. Магнитный момент $\sim 5 \mu_B$ соответствует 1/3 от момента насыщения $M_S = ngS\mu_B = 15\mu_B$, рассчитанного на формульную единицу $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, включающую три иона двухвалентного марганца с $g = 2$ и спином $S = 5/2$.

Взаимосвязи кристаллическая структура-физические свойства полиморфов $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. С целью установления микроскопической картины обменных взаимодействий между магнитными катионами марганца были проведены теоретические расчеты из первых принципов [Volkova et al., 2016]. Было показано, что в кристаллической структуре α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ сильные обменные взаимодействия наблюдаются как вдоль обеих Mn1–Mn2 и Mn3 цепочек, так и между ними (рис. 98а). Таким образом, наиболее высокотемпературная α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ модификация, характеризующаяся наименьшим объемом элементарной ячейки, является «классическим» трехмерным антиферромагнетиком: температура магнитного упорядочения $T_N = 21.9$ К, установленная

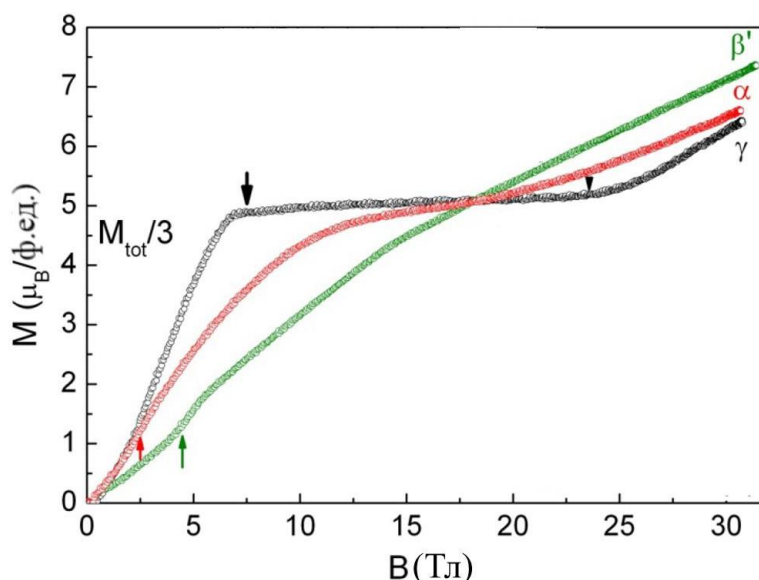


Рисунок 97. Полевые зависимости намагниченности β' , γ - и α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ модификаций, измеренные при температуре 2 К. Пунктирная горизонтальная линия указывает на плато намагниченности на 1/3 от полного насыщения в диапазоне полей от 7.5 - 23.5 Т (отмечено стрелками). Стрелками также обозначены критические поля спин-флоп переходов (1.9 и 3.7 Т) в α - и β' -фазах. На вставке: производные кривых намагниченностей.

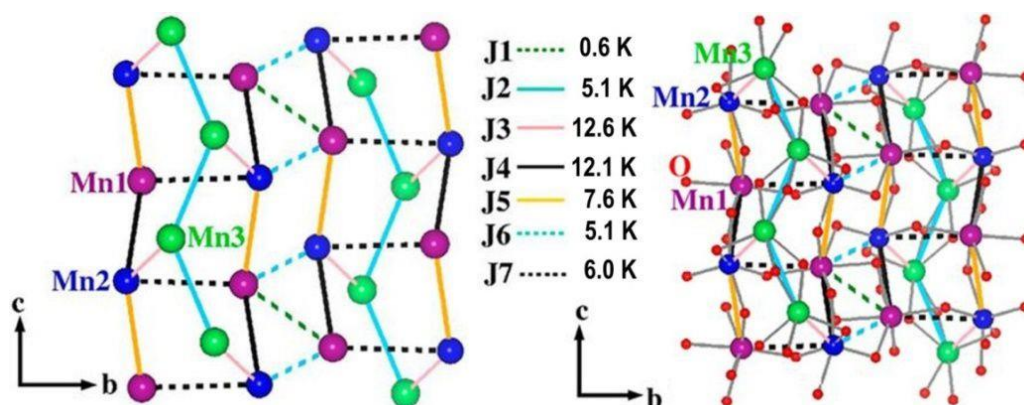


Рисунок 98. Основные пути и величины интегралов обменных взаимодействий между ионами марганца для α - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Справа: пути сверхобменных взаимодействий через мостиковый атом кислорода.

измерениями магнитной восприимчивости и теплоемкости, порядок фрустрации $\Theta/T_N = 3$ и спин-флоп переход, обнаруженный на кривой намагниченности при 1.9 Тл.

Элементарная ячейка катионной подрешетки β' модификации может быть описана как утроенная вдоль оси c ячейка α -фазы (рисунок 91). Соответственно, утроено количество независимых позиций атомов марганца в структуре. Кратчайшие расстояния обнаруживаются между атомами сортов Mn2 и Mn3, образующими зигзагообразные цепочки и связанными

сильными антиферромагнитными взаимодействиями. Взаимодействие между соседними цепочками осуществляется через атомы позиции Mn1 (рисунок 99). Эта модель находится в согласии с низкоразмерным поведением, типичным для слабосвязанных антиферромагнитных цепочек, которое проявляется в широком максимуме на зависимостях теплоемкости и восприимчивости от температуры при $T > T_N = 12.3$ К и большом параметре фрустрации. Значение магнитного поля спин-флоп перехода $B_C = 3.7$ Т в β' -модификации в два раза больше, чем для α -фазы, что свидетельствует о более сильных обменных взаимодействиях и находится в согласии с выполненными теоретическими расчетами.

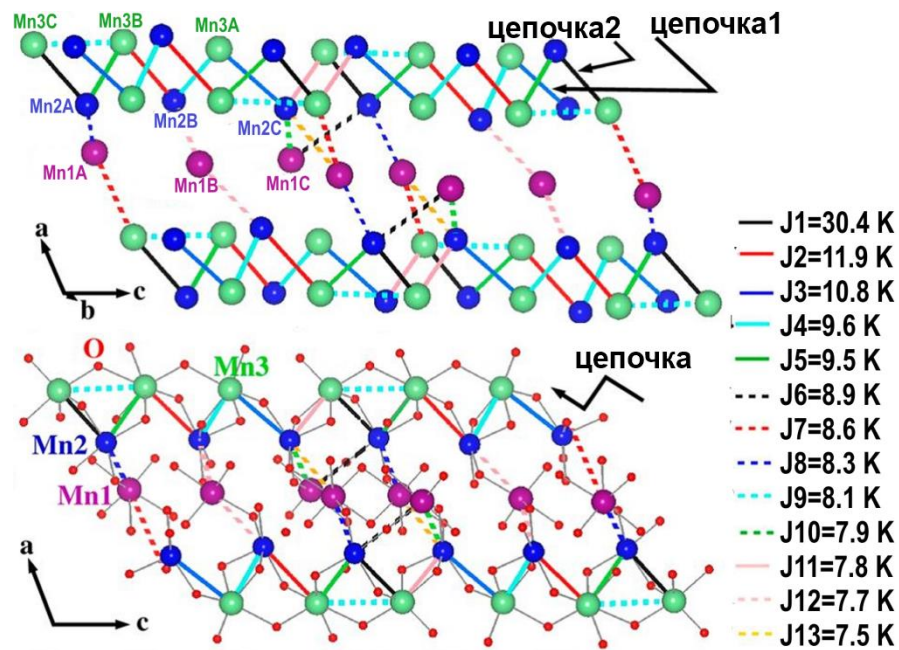


Рисунок 99. Основные пути и величины интегралов обменных взаимодействий между Mn^{2+} для β' - $Mn_3(PO_4)_2$. Внизу: пути сверхобменных взаимодействий через мостиковый атом кислорода.

Кристаллическая структура γ -фазы не имеет топологических связей со структурами α - и β' - модификаций. Согласно данным расчетов, самые сильные обменные взаимодействия в обсуждаемых цепочках формируют тримеры Mn1-Mn2-Mn1, связанные более слабыми антиферромагнитными обходами, при которых дальний порядок устанавливается при температуре $T_N = 13.3$ К (рисунок 100). Воздействие внешнего магнитного поля в интервале от 7.5 до 23.5 Т разрушает слабые взаимодействия и стабилизирует структуру типа $\uparrow\uparrow\downarrow$ внутри тримеров, что проявляется в наличии плато на кривой намагниченности на $1/3$ от полного насыщения (рисунок 97). По нашим данным, γ - $Mn_3(PO_4)_2$ является вторым фосфатом марганца, демонстрирующим редкое сосуществование квантового и «классического» поведения при низких температурах. Ранее, $1/3$ квантовое плато намагниченности было описано для изоструктурных фосфатов $(Ba/Sr)Mn_3P_4O_{14}$ [Yang et al., 2008; Hase et al., 2009], в

кристаллических структурах которых октаэдры двухвалентного марганца, связанные по ребру, образуют зигзагообразные цепочки вдоль оси b .

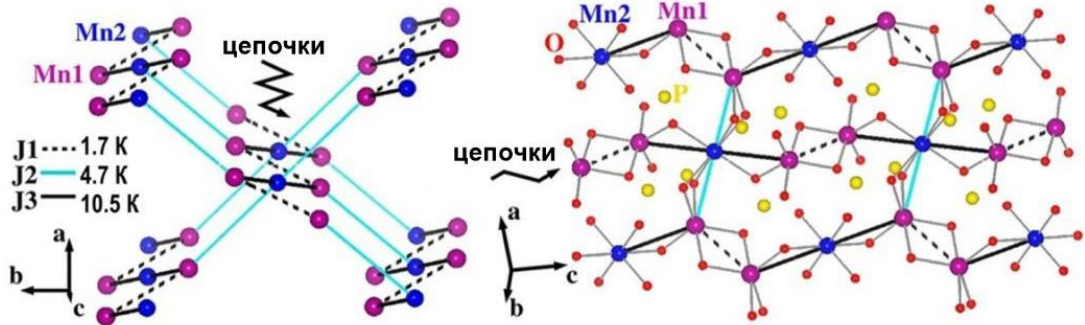


Рисунок 100. Основные пути и величины интегралов обменных взаимодействий между ионами марганца для γ - $Mn_3(PO_4)_2$ (б). Справа: пути сверхобменных взаимодействий через мостиковый атом кислорода.

Структурные взаимосвязи между некоторыми членами семейства $M_3(PO_4)_2$. Как было показано выше, α , β' и γ - полиморфы характеризуются трехмерными катионными постройками из полиэдров марганца с координацией по кислороду от 5 до 8. В работе [Neher & Salguero, 2017] была синтезирована еще одна модификация δ - $Mn_3(PO_4)_2$ со слоистой структурой, основанной только на пятивершинниках, MnO_5 . Сообщалось, что δ -фаза, структурно не связана с другими полиморфами и является наиболее «рыхлой». Она характеризуется наибольшим объемом элементарной ячейки, равным 164.3 \AA^3 и наименьшей плотностью - 3.6 гр./см^3 , по сравнению с остальными модификациями с объемами равными $\sim 156 \text{ \AA}^3$ и плотностями $\sim 3.8 \text{ гр./см}^3$ (Таблица 37). Кристаллическая структура δ - $Mn_3(PO_4)_2$ показана на рисунке 101. Пятивершинники марганца связываются вершинами и ребрами, образуя слои, параллельные плоскости ab объединяющиеся тетраэдрами фосфора в трехмерную постройку. Сравнительный анализ позволил установить связь кристаллической структуры δ - $Mn_3(PO_4)_2$ со структурным типом фаррингтонита. Как было отмечено в работе [Massa et al., 2005] зигзагообразные цепочки из чередующихся димеров $Mn1O_5$ бипирамид и октаэдров $Mn2O_6$ в структуре γ - $Mn_3(PO_4)_2$ (рис. 94, 102в) идентичны цепочкам в кристаллической структуре фаррингтонитоподобного фосфата $(Zn_{0.75}Mn_{0.25})_3(PO_4)_2$ [Nord & Stefanidis, 1982]. Причем в случае γ - $Mn_3(PO_4)_2$, соседние цепочки связываются по общему ребру полиэдров $Mn2O_6$, $Mn2O_5$ и «шахматная» схема укладки гофрированных цепочек (рисунок 102в) приводит к образованию трехмерной катионной постройке γ - $Mn_3(PO_4)_2$. В структуре типа фаррингтонита, гофрированные цепочки из связанных вершинами и ребрами полиэдров, образуют слои с ячейками из пятичленных колец (рис. 102а). Структурно близкие к фаррингтонитовым слои, но состоящие из MnO_5 полиэдров могут быть

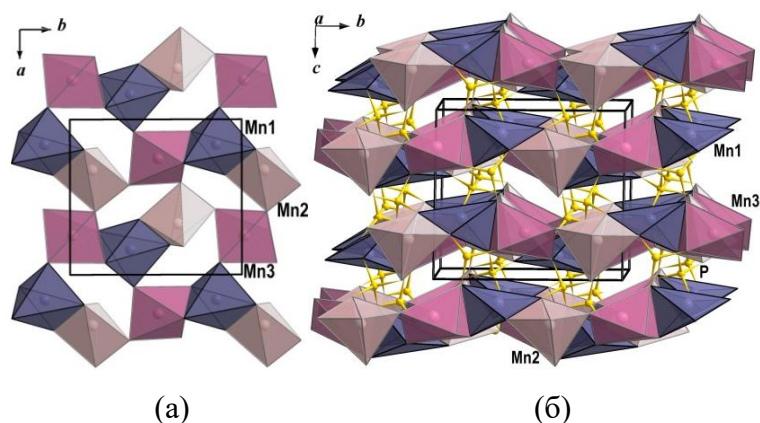


Рисунок 101. Кристаллическая структура δ - $Mn_3(PO_4)_2$: слои из связанных ребрами и вершинами MnO_5 пятивершинниками, параллельными ab (а); аксонометрическая проекция (б).

Таблица 37. Некоторые кристаллографические данные, параметры сложности кристаллических структур и условия синтеза $Mn_3(PO_4)_2$ полиморфов

Пр.гр.	V [\AA^3], Z , V/Z	Плотность, г/см^3	I_G [бит/ атом]	$I_{G, total}$ [бит/ ячейка]	Условия синтеза	Ссылка
α	$P2_1/c$ 622.8 4 155.7	3.789	3.70	192.4	- из расплава в ампуле 1119°C - твердофазный 750°C (в атмосфере H_2+Ar) - твердофазный на воздухе $>950^\circ\text{C}$	Stephens, Calvo, 1969; Yan et al., 2015; Volkova et al., 2016
β'	$P2_1/c$ 1866.1 12 156	3.788	19.5	760.5	твёрдофазный 800°C (в ампуле)	Stephens & Calvo, 1969; El-Bali et al., 2000
γ	$P2_1/n$ 312.0 2 156.0	3.776	11.08	288.17	гидротермальный 270°C , 10 МПа	Massa et al., 2005
δ	$P2_1/c$ 657.214 164.3	3.585	3.70	192.4	гидротермальный 250°C / твёрдофазный 900 - 1000°C (в ампуле в присутствии $LiMnPO_4$)	Neher & Salguero, 2017

выделены в постройке δ - $Mn_3(PO_4)_2$ (рис. 102б). Интересно, что медь-кислородные слои кристаллической структуры $Cu_3(PO_4)_2$ образованы одномерными фрагментами, похожими на зигзагообразные цепочки, описанные выше с учетом различного кислородного окружения катионов M . В структуре $Cu_3(PO_4)_2$ цепочки $-CuO_5 - CuO_5 - CuO_4-$, параллельные направлению $[101]$, соединяются вершинами, образуя слои с четырех- и шестичленными окнами (рисунок 102г), по сравнению со слоями фаррингтонитового типа с пятичленной геометрией (Рисунок 102а).

Рассчитанные параметры сложности для структурных модификаций $Mn_3(PO_4)_2$ приведены в Таблице 37. Видно, что кристаллические структуры α и δ - полиморфов являются

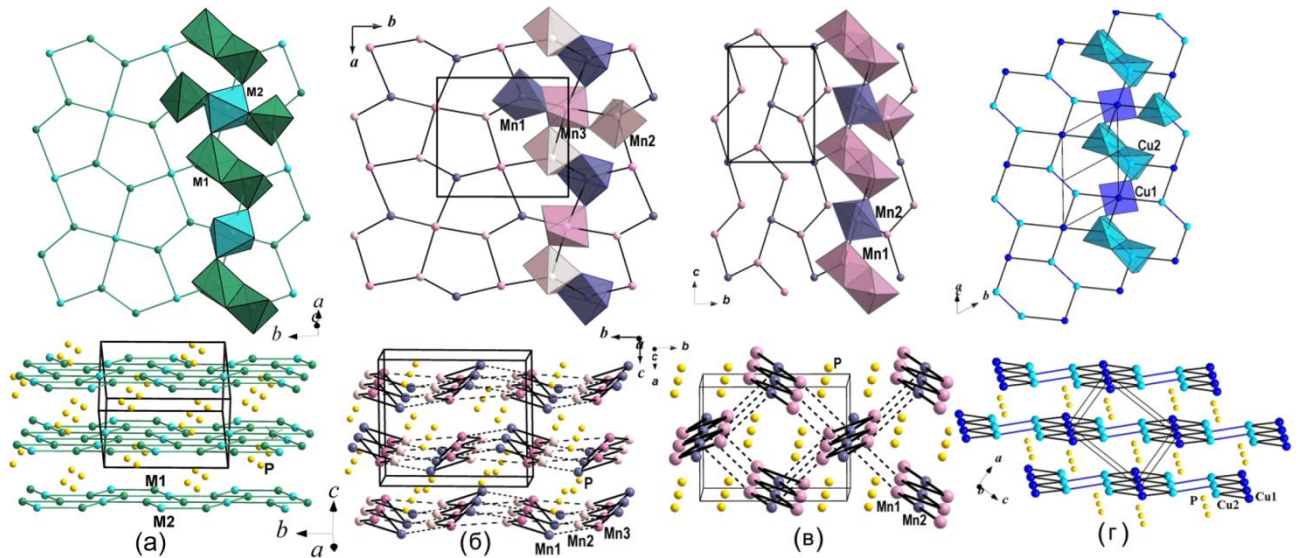


Рисунок 102. Кристаллические структуры фосфатов семейства $M_3(PO_4)_2$: (а) $Mg_3(PO_4)_2$, фаррингтонит, (б) $\delta\text{-Mn}_3(PO_4)_2$, (в) $\gamma\text{-Mn}_3(PO_4)_2$, (г) $Cu_3(PO_4)_2$. 2D фрагменты, образованные зигзагообразными цепочками из чередующихся димеров MO_5 и MO_6 полиэдров, связанных вершинами (верхние панели). Представление катионных каркасов из гофрированных цепочек и атомов фосфора (нижняя панель); в структурах полиморфов марганца связи между графтонитоподобными цепочками показаны пунктирной линией.

одинаковыми по сложности (192.4 бит/ячейка). Закономерно, что более низкотемпературная β -фаза, полученная твердофазным методом характеризуется большей сложностью по сравнению с $\alpha\text{-Mn}_3(PO_4)_2$. При этом сложность β -фазы увеличивается более чем в три раза, как следствие увеличения ее элементарной ячейки. γ -модификация, полученная гидротермально при температуре 270°C , демонстрирует промежуточную степень сложности, равную 288.17 бит/ячейка. Это значение выше значения для δ -полиморфа (192.4 бит/ячейка), также кристаллизующегося в гидротермальных условиях, но при более низких температурах 250°C . Увеличение сложности для γ -фазы, по-видимому, является следствием действия давления воды. Трансформация $\delta \rightarrow \beta'$ модификацию, установленная в работе [Neher & Salguero, 2017] при температуре 735°C не подчиняется известной тенденции повышения симметрии и понижению структурной сложности при увеличении температуры, типичной для фазовых переходов второго порядка [Landau, Lifshitz 1980]. Отсутствие структурных взаимосвязей между δ и β' и разные КЧ марганца также могут свидетельствовать, что обсуждаемая трансформация происходит с разрывом межатомных связей. Высокая подвижность лития, вероятно, стабилизирует формирование фазы с наименьшей сложностью и плотностью $\delta\text{-Mn}_3(PO_4)_2$ (среди полиморфов марганца) в результате высокотемпературной реакции LiMnPO_4 и $\beta'\text{-Mn}_3(PO_4)_2$ без доступа воздуха, что требует дальнейших исследований [Neher & Salguero, 2017].

3.4.2. Марганцевый синтетический аналог триплоидита, $Mn_2(PO_4)OH$: «зубчатые» цепочки полиэдров марганца, как источник магнитных фрустраций.

Название “триплоидит” означает “близкий к триплиту”, фтор-содержащему фосфату марганца $Mn_2(PO_4)F$, минералу пегматитов, включающему гидроксильные группы вместо фтора. Группа минералов триплоидита объединяет изотипные моноклинные фосфаты и арсенаты, кристаллизующиеся в пространственной группе $P2_1/c$ и имеющие параметр b элементарной ячейки около 13 Å. Для минералов группы триплита параметр b в два раза меньше, а моноклинная элементарная ячейка описывается пространственной группой $C2/c$ [Strunz & Nickel, 2001]. Природные минеральные фазы, принадлежащие к супер группе триплит-триплоидит [Chopin et al., 2014], часто представляют собой твердые растворы $Mg/Fe/Mn$ с одной стороны и F/OH с другой стороны. Недавние рентгеноструктурные исследования более чем 40 образцов минералов показали, что их кристаллические структуры являются периодически или аperiodически модулированными и могут быть описаны в модели суперпространства, (3+1)-мерной пространственной группе $C2/c(0\beta 0)s0$ на основе средней ячейки триплита с параметрами $a \approx 12.8$, $b \approx 6.4$, $c \approx 9.6$ Å, $\beta \approx 117^\circ$ и вектора модуляции $q = \beta b^*$ [Lazic et al., 2014]. В настоящее время в лабораторных условиях получена и структурно исследована большая серия синтетических аналогов группы триплит-триплоидита, представленных в основном фосфатами и арсенатами (Таблица 38). Они являются конечными членами обсуждаемого семейства без изоморфных замещений, и, таким образом, не демонстрируют структурных модуляций. Любопытно, что синтетические фазы со структурой триплита представляют собой исключительно фторид-фосфаты, в то время как триплоидитоподобные соединения могут быть получены как в виде F - или OH -содержащих разновидностей. Несмотря на то, что многие химические составы были реализованы в качестве лабораторных прототипов минералов, синтетический триплоидит $Mn_2(PO_4)OH$ до сих пор не был исследован. Далее будет показано, что соединение демонстрирует особые магнитные свойства.

Таблица 38. Синтетические фосфаты и арсенаты структурных типов триплита и триплоидита.

Химическая формула	a , Å	b , Å	c , Å	β , grad	V , Å ³	Ссылка
Структурное семейство триплоидита, пространственная группа $P2_1/a$						
$Mn_2(PO_4)OH$, триплоидит (синт)	12.411(1)	13.323(1)	10.014(1)	108.16(1)	1573.3	Yakubovich et., 2017]
$Fe_2(PO_4)OH$, вольфейт (синт)	12.265(1)	13.197(1)	9.739(1)	108.63(1)	1493.8	Hatert, 2007
$Mg_2(PO_4)F$, вагнерит (синт)	11.961(2)	12.731(3)	9.650(1)	108.22(1)	1395.8	Amisano-Canesi & Chiari, 1992
$Mg_2(PO_4)OH$, гидроксил вагнерит (синт)	12.069(4)	12.859(3)	9.656(3)	108.49(3)	1421.2	Raade & Rømming, 1986
$Cd_2(PO_4)OH$	13.097(3)	14.089(3)	10.566(2)	108.38(3)	1850.2	Dordević & Kolitsch, 2013
$Zn_2(PO_4)[F_{0.86}(OH)_{0.14}]$	11.972(1)	12.793(1)	9.690(1)	108.26(1)	1409.3	Taasti et al., 2002
$ZnFe(PO_4)OH$	12.154(3)	13.149(6)	9.678(3)	109.00(2)	1462.4	Сандомирский и др., 1975
$Co_2(PO_4)F$	11.955(4)	12.802(4)	9.712(2)	108.14(2)	1417.0	Leblanc et al., 1997

Mn ₂ (AsO ₄)OH, саркинит (синт)	12.780(2)	13.613(2)	10.219(2)	108.83(1)	1682.5	Stock et al., 2002
Структурное семейство триплита, пространственная группа I2/a						
Mn ₂ (PO ₄)F, триплит (синт)	12.099(4)	6.510(5)	10.094(2)	106.28(1)	763.2	Rea & Kostiner, 1972
Fe ₂ (PO ₄)F, цвизелит (синт)	11.999(3)	6.489(1)	9.890(3)	107.72(2)	733.5	Якубович, 1978
Co ₂ (PO ₄)F	12.018(2)	6.437(1)	9.674(2)	109.17(2)	710.7	Yahia, 2014
Cu ₂ (PO ₄)F	11.741(3)	6.182(1)	9.962(2)	108.67(2)	685.1	Rea & Kostiner, 1976
Cd ₂ (PO ₄)F	12.503(2)	6.693(1)	10.519(1)	106.42(1)	844.3	Rea & Kostiner, 1974
Fe ₂ (AsO ₄)F	12.471(1)	6.623(1)	10.045(1)	108.90(1)	784.0	Berrocal et al., 2006
Cd ₂ (AsO ₄)F	12.737(5)	6.847(1)	10.694(4)	106.00(6)	896.5	Engel, 1989

*Оригинальные элементарные ячейки трансформированы в P2₁/a и I2/a пространственные группы для сравнения

Прозрачные бесцветные кристаллы были получены в мягких гидротермальных условиях (при температуре 170°C) О.В. Димитровой и А.С. Волковым [Yakubovich et al., 2017] и предоставлены для изучения кристаллической структуры и свойств. По данным качественного микронзондового анализа в составе кристаллов отсутствовали примесные элементы и были определены Mn : P : O в атомных соотношениях близких к 2:1:5. Кристаллическая структура Mn₂(PO₄)OH была определена и уточнена на монокристалле игольчатого габитуса размером 0.08x0.01x0.01 мм. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты определения структуры Mn₂(PO₄)OH приведены в таблице 39, межатомные расстояния и характеристики водородных связей в таблицах 40, 41; уточненные координаты атомов и баланс валентных усилий в таблицах ПЗ1 и ПЗ2. Позиции четырех симметрично независимых атома Н, образующих гидроксильные группы, были выявлены на разностном синтезе Фурье и уточнены в изотропном приближении. Длины связей О–Н были зафиксированы с ограничением значения 0.80 Å, чтобы получить адекватную геометрию водородных связей.

Таблица 39. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры Mn₂(PO₄)(OH)

Химическая формула	Mn ₂ (PO ₄)(OH)
μ [мм ⁻¹]	6.725
Симметрия, пространственная группа, Z	Моноклинная, P2 ₁ /c, 8
a (Å)	10.0142(8)
b (Å)	13.323(1)
c (Å)	12.411(1)
β (°)	108.16(1)
V (Å ³)	1573.3(1)
F(000), D _{calc.} [гр/см ³]	1696, 3.747
Размер кристалла [мм]	0.08x0.01x0.01
Тип излучения	MoK _α (λ = 0.71073 Å)
Температура [K]	293(2)
Метод сканирования	ω scan
h, k, l пределы	max θ = 26.50°

Учет поглощения	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 15
T_{\min}, T_{\max}	Эмпирический
$R_{\text{int}}/R_{\sigma}$	0.857, 0.966
Количество измеренных, независимых, наблюдаемых с $[I > 2\sigma(I)]$ отражений	0.043/0.023
Число параметров	23812/3261/2701
R	306
R, wR_2	0.0510, 0.0668
S	1.295
Коэффициент экстинкции	0.00035(5)
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min} [e/\text{\AA}^3]$	0.491/-0.462

Таблица 40. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$.

Mn1-октаэдр	Mn2-бипирамида	Mn3-бипирамида
Mn1-O12 2.139(3)	Mn2-O12 ^{#1} 2.087(3)	Mn3-O9 2.083(3)
-O4 2.158(3)	-O19 2.099(2)	-O17 2.101(3)
-O6 2.170(3)	-O14 2.116(3)	-O15 2.102(3)
-O16 2.202(2)	-O7 2.134(3)	-O18 2.109(3)
-O5 2.209(3)	-O4 2.189(3)	-O17 ^{#2} 2.223(3)
-O7 2.299(3)		
< Mn1-O > 2.196	< Mn2-O > 2.125	< Mn3-O > 2.124
Mn4-октаэдр	Mn5- октаэдр	Mn6- октаэдр
Mn4-O9 2.150(3)	Mn5-O12 ^{#4} 2.166(3)	Mn6-O5 2.086(3)
-O3 2.185(3)	-O13 2.166(3)	-O10 2.109(3)
-O2 2.194(3)	-O2 2.184(3)	-O18 2.126(3)
-O8 2.196(3)	-O16 ^{#4} 2.234(3)	-O19 ^{#5} 2.204(3)
-O1 ^{#3} 2.237(3)	-O8 2.258(3)	-O20 2.239(3)
-O1 2.239(3)	-O11 2.340(3)	
< Mn4-O > 2.200	< Mn5-O > 2.225	< Mn6-O > 2.153
Mn7- октаэдр	Mn8- октаэдр	P1-тетраэдр
Mn7-O8 2.095(3)	Mn8-O9 2.174(3)	P1-O11 ^{#8} 1.534(3)
-O20 ^{#6} 2.130(3)	-O6 2.180(3)	-O15 ^{#9} 1.540(3)
-O14 ^{#7} 2.154(3)	-O11 ^{#6} 2.194(3)	-O14 ^{#10} 1.547(3)
-O15 2.181(3)	-O5 2.229(3)	-O7 1.548(3)
-O10 ^{#6} 2.188(3)	-O13 ^{#6} 2.275(3)	< P1-O > 1.542
	-O3 2.320(3)	
< Mn7-O > 2.150	< Mn8-O > 2.229	
P2- тетраэдр	P3- тетраэдр	P4- тетраэдр
P2-O16 ^{#4} 1.535(3)	P3-O17 ^{#1} 1.531(3)	P4-O3 1.533(3)
-O13 ^{#1} 1.542(3)	-O2 1.536(3)	-O6 ^{#11} 1.537(3)
-O18 ^{#1} 1.550(3)	-O19 1.542(3)	-O4 1.545(3)
-O1 1.553(3)	-O20 1.546(3)	-O10 ^{#1} 1.554(3)
< P2-O > 1.545	< P3-O > 1.539	< P4-O > 1.542

Коды операций симметрии: (#1) $x, -y+1/2, z+1/2$, (#2) $-x, -y, -z+1$, (#3) $-x, -y, -z+2$, (#4) $x-1, y, z$, (#5) $x, -y+1/2, z-1/2$, (#6) $-x, y-1/2, -z+1/2$, (#7) $x-1, -y+1/2, z-1/2$, (#8) $x+1, y, z$, (#9) $x+1, -y+1/2, z+1/2$, (#10) $-x+1, -y+1, -z+2$, (#11) $-x+1, -y, -z+2$, (#12) $-x, y+1/2, -z+1/2$.

Таблица 41. Геометрические характеристики водородных связей

$D-H \cdots A$	$d(D-H), \text{Å}$	$d(H \cdots A), \text{Å}$	$d(D \cdots A), \text{Å}$	$\angle(DHA), ^\circ$
O9-H1...O13 ^{#6}	0.800(1)	2.24(4)	2.784 (4)	125(4)
O9-H1...O17 ^{#2}	0.800(1)	2.33(4)	2.811(4)	120(4)
O5-H2...O3	0.800(1)	2.36(3)	2.872(4)	122(4)
O5-H2...O4	0.800(1)	2.56(3)	3.003(4)	117(3)
O12-H3...O4 ^{#5}	0.800(1)	2.36(4)	2.818(4)	117(4)
O12-H3...O10	0.800(1)	2.60(3)	3.182(4)	131(4)
O12-H3...O11 ^{#8}	0.800(1)	2.34(4)	2.885(4)	126(4)
O8-H4...O1	0.800(1)	2.65(3)	3.122(4)	120(3)
O8-H4...O16 ^{#4}	0.800(1)	2.23(4)	2.767(4)	125(4)

Коды операций симметрии приведены в сноске к таблице 40.

Основные структурные единицы синтетического триплоидита $Mn_2(PO_4)OH$ показаны на рисунке 103. Восемь симметрично независимых атомов Mn, все в позициях общего типа, окружены шестью или пятью атомами кислорода, образующими октаэдры и пятивершинники. Межатомные расстояния Mn–O в Mn-центрированных октаэдрах варьируются от 2.139(3) до 2.340(3) Å. Каждый из четырех октаэдров $MnO_4(OH)_2$ имеет в первой координационной сфере два лиганда OH в *cif*-конформации. Геометрию многогранников $MnO_4(OH)$ можно определить как искаженные тригонально-бипирамиды с расстояниями Mn–O лежащими в диапазоне от 2.083(3) до 2.239(3) Å. Самые короткие длины связей соответствуют контактам Mn–OH во всех бипирамидах (таблица 40). Четыре неэквивалентных атома P имеют искаженное тетраэдрическое окружение с расстояниями P–O, которые варьируются от 1.531 (3) до 1.554 (3) Å, и почти равными средними значениями P–O 1.54 Å. Локализация и уточнение позиций атомов H позволили провести детальный анализ особенностей водородных связей (таблица 41). Система ассимметричных водородных связей O–H \cdots O обеспечивает укрепление каркаса кристаллической структуры. С расстояниями донор-акцептор между атомами кислорода, равными 2.767 (4) и 3.182 (4) Å водородные связи классифицируются как слабые и очень слабые. Три из четырех гидроксильных групп участвуют в бифуркированной водородной связи, в то время как четвертый атом водорода (H3) образует трифуркированную H-связь. Как правило, для неорганических соединений все водородные связи существенно нелинейны с углами O–H \cdots O в диапазоне от 117(3) до 126(4)°.

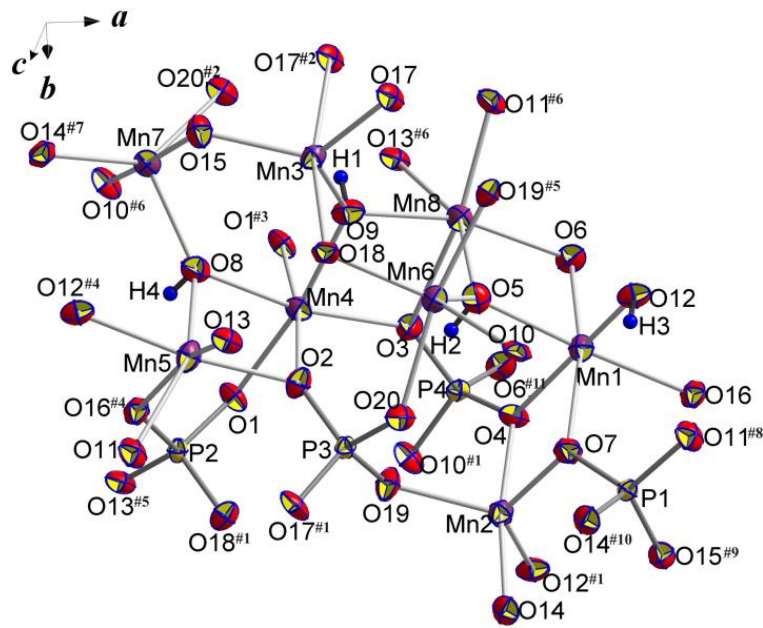


Рисунок 103. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$. Коды операций симметрии указаны в сноске к Таблице 40.

В кристаллической структуре марганцевого триплоидита можно выделить три разновидности топологически различных гофрированных цепочек, построенных из полиэдров Mn, деляющих ребра и вершины (рисунок 104). Цепочки первого типа, параллельные оси *b* элементарной ячейки состоят из чередующихся пар, связанных ребрами $\text{MnO}_4(\text{OH})_2$ октаэдров и $\text{MnO}_4(\text{OH})$ бипирамид, имеющих с последними общие вершины по схеме:

$\text{Mn5O}_4(\text{OH})_2=\text{Mn8O}_4(\text{OH})_2-\text{Mn6O}_4(\text{OH})=\text{Mn7O}_4(\text{OH})-\text{Mn5O}_4(\text{OH})_2=\text{Mn8O}_4(\text{OH})_2 \dots$, где "=" обозначает общие ребра и "-" означает общие многогранные вершины.

Чередование типа $\text{Mn4O}_4(\text{OH})_2=\text{Mn4O}_4(\text{OH})_2-\text{Mn3O}_4(\text{OH})=\text{Mn3O}_4(\text{OH})-\text{Mn4O}_4(\text{OH})_2=\text{Mn4O}_4(\text{OH})_2 \dots$ реализуется в цепочках, расположенных вдоль оси *c*. Третий вид цепочек также параллельных направлению $[001]$, состоит из Mn2- и Mn1-центрированных полиэдров, которые размещаются вдоль цепочки в следующей последовательности:

$\text{Mn2O}_4(\text{OH})=\text{Mn1O}_4(\text{OH})_2-\text{Mn2O}_4(\text{OH})=\text{Mn1O}_4(\text{OH})_2-\text{Mn2O}_4(\text{OH})=\text{Mn1O}_4(\text{OH})_2 \dots$

Вдоль оси *a* описанные одномерные фрагменты из Mn-центрированных октаэдров и тригональных бипирамид объединяются в трехмерный катионный каркас через общие ребра. Анионные $[\text{PO}_4]^{3-}$ оксо-комплексы укрепляют структуру, разделяя все вершины тетраэдров с Mn-полиэдрами.

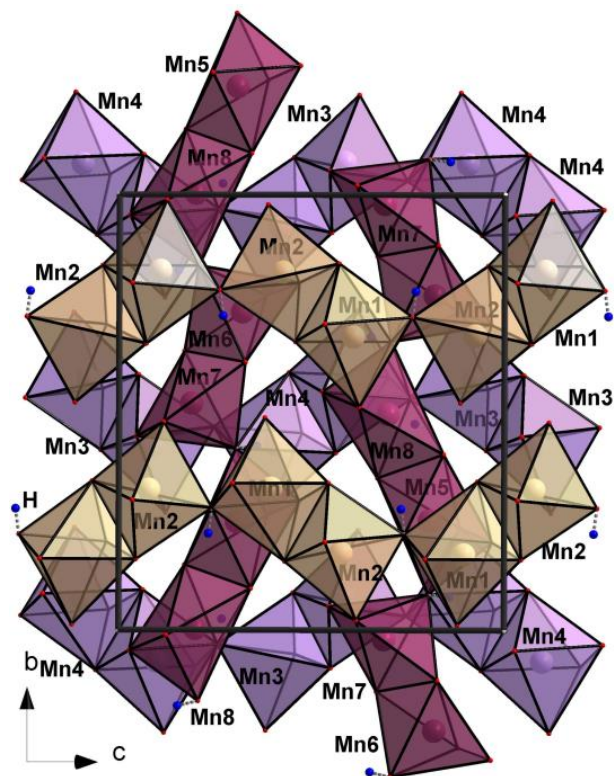


Рисунок 104. Три типа цепочек, из связанных вершинами и ребрами Mn-полиэдров, образующих катионный каркас кристаллической структуры $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ соединения $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, измеренная в поле $B = 0.1$ Тл, показана на рисунке 105. В высокотемпературном диапазоне зависимость $\chi(T)$ следует модифицированному закону Кюри-Вейсса $\chi = \chi_0 + C / (T - \Theta)$, с добавлением не зависящего от температуры слагаемого χ_0 . Обработка кривой $\chi(T)$ в интервале температур 200-300 К дает следующие значения: $\chi_0 = 9.6 \cdot 10^{-4}$ э.м.е./моль, константа Кюри $C = 8.66$ э.м.е. \cdot К/моль и температура Вейсса $\Theta = -88$ К. Величина C отвечает квадрату эффективного магнитного момента $\mu_{\text{eff}}^2 = 69.3 \mu_B^2$ на формульную единицу и находится в хорошем согласии с вычисленным значением $\mu_{\text{eff}}^2 = n g^2 S(S + 1) \mu_B^2 = 70 \mu_B^2$ для двух магнитоактивных катионов Mn^{2+} ($S = 5/2$, $n = 2$) на формульную единицу и g -фактором $g = 2$. Большое отрицательное значение Θ указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий при комнатной температуре.

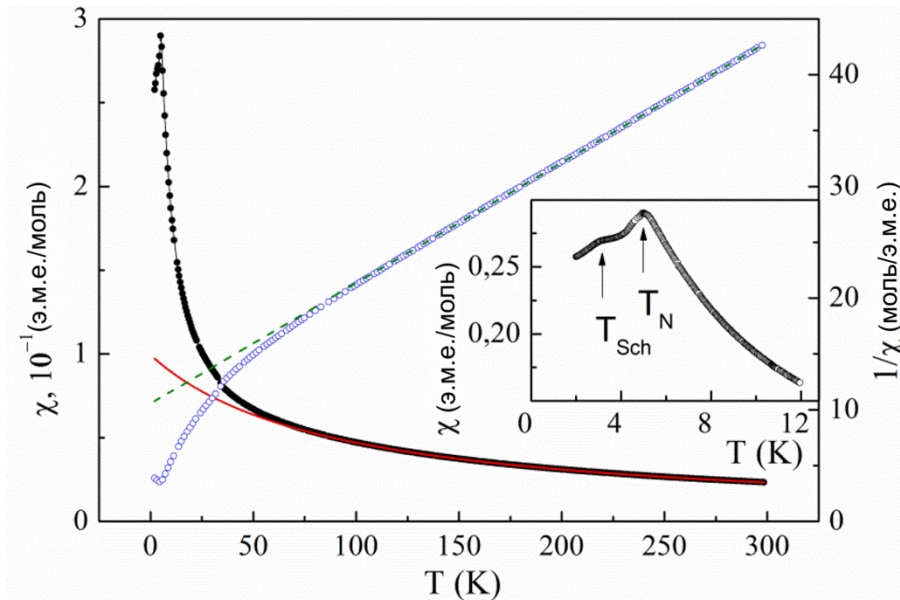


Рисунок 105. Прямая и обратная температурные зависимости магнитной восприимчивости для $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, измеренные в поле $B = 0,1$ Т; на вставке увеличенные данные при низких температурах.

При температуре около 50 К зависимость $\chi(T)$ отклоняется вверх от кривой аппроксимации по закону Кюри - Вейсса, что свидетельствует о наличии ферромагнитных обменных взаимодействий. Острый пик около 5 К указывает на установление антиферромагнитного упорядочения в $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$. Ниже температуры T_N , наблюдается дополнительная относительно широкая аномалия типа Шоттки при $T_{\text{Sch}} = 3$ К.

Полевая зависимость намагниченности $M(B)$ при $T = 2$ К, показана на рисунке 106. Намагниченность увеличивается немонотонно и относится предположительно к переходу типа спин-флоп. Низкое значение поля спин-флоп перехода $B_{\text{SF}} = 0,9$ Тл согласуется со слабой кристаллической анизотропией ионов Mn^{2+} . При $B = 9$ Тл намагниченность достигает только четверти от предполагаемой намагниченности насыщения, порядка $10 \mu\text{B}$, что указывает на довольно большие значения параметров обменных взаимодействий в $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$. Дальнейшее подтверждение магнитного упорядочения было получено при измерениях теплоемкости C_p . Ее температурная зависимость показана на рисунке 107. Наряду с острым пиком при $T_N = 4,6$ К две широкие аномалии типа Шоттки видны как ниже, так и выше температуры Нееля. Низкотемпературная аномалия Шоттки представлена на кривой зависимости C_p/T от T (вставка на рисунке 107). Обе аномалии могут быть приписаны к немагнитным катионам, ориентировочно к атомам водорода, поскольку он является нечувствительным к внешнему магнитному полю.

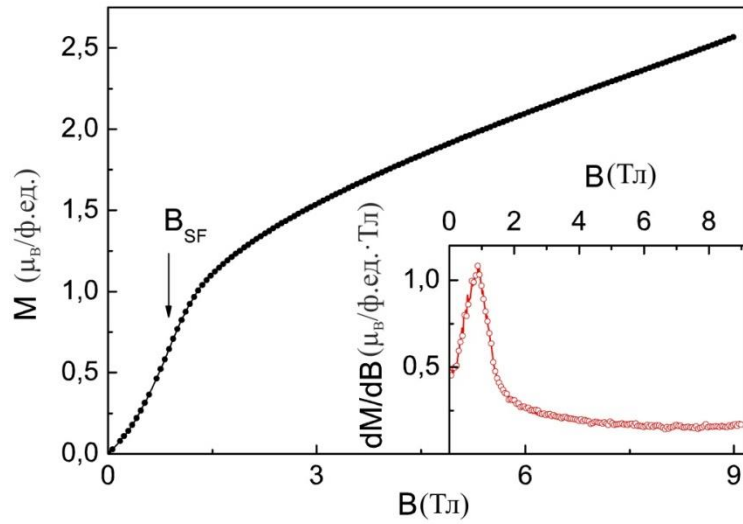


Рисунок 106. Полевая зависимость намагниченности для $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ при $T = 2$ К. Стрелка B_{SF} обозначает спин-флоп-переход. На вставке - зависимость dM/dB от B .

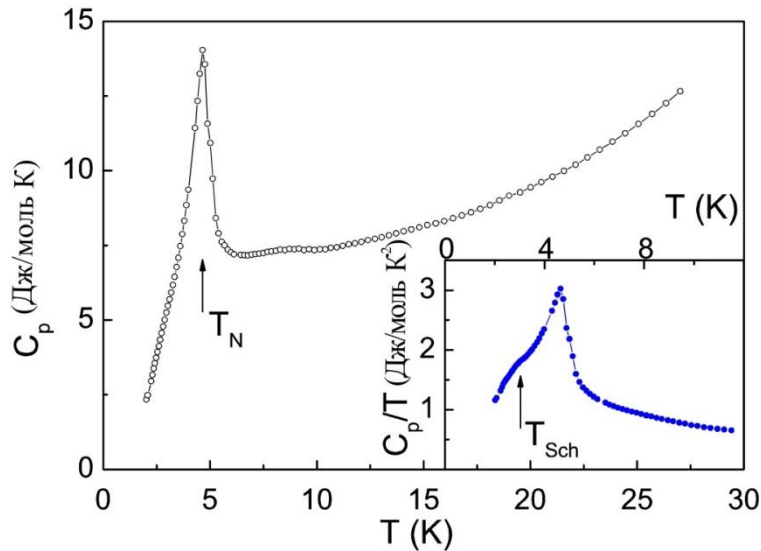


Рисунок 107. Температурная зависимость теплоемкости для $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$. На вставке - низкотемпературная аномалия типа Шоттки при $T_{\text{Sch}} = 3$ К.

Магнитная энтропия, выделяющаяся при температуре $T < T_N$, составляет около 20% от полной магнитной энтропии $S_{\text{magn}} = nR \ln(2S + 1)$, где R универсальная газовая постоянная. Этот факт соответствует большому значению отношения $|\Theta|/T_N$, указывающее на то, что магнитная энтропия высвобождается, главным образом, при формировании короткодействующих обменных взаимодействий значительно выше температуры Нееля.

Физические свойства как природных, так и синтетических соединений семейства триплит-триплоидит еще недостаточно хорошо изучены. Однако, можно утверждать, что магнитное поведение $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ значительно отличается от поведения исследованных «триплитов» $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ и $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$, а также $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ структурного типа триплоидита. Заметим также, что

изоформульные фосфаты, $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ и $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, принадлежат к другим структурным типам, причем первый демонстрирует поведение спинового стекла, а второй - свойства спиновой жидкости. В отличие от родственных соединений $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{F}$, $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ [Leblanc et al., 1997] и $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$ [Berrocal et al., 2006], демонстрирующих умеренное значение параметра фрустрации $|\Theta|/T_N \sim 3$, новый марганцевый триплоидит обладает соответствующим значением, равным ~ 20 .

Трехмерная катионная марганцевая подструктура нашего соединения, образованная системой гофрированных, связанных цепочек не подразумевает наличие сильных магнитных фрустраций (рисунок 104). Такие цепочки состоят из связанных ребрами и вершинами марганцевых октаэдров и бипирамид, что соответствует чередованию ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий в соответствии с правилом Гуденафа-Канамори-Андерсона. Конкуренция между антиферромагнитными и ферромагнитными взаимодействиями может привести к подавлению температуры Вейсса, но не влияет значительно на температуру Нееля. Источником сильной магнитной фрустрации в $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ являются трубчатые фрагменты «зубчатых» цепочек, из связанных вершинами полиэдров марганца, закрученных вдоль оси a кристаллической структуры (рисунок 108). Это строение топологически эквивалентно ленте, вырезанной из сильно фрустрированной решетки кагомэ. Взаимодействия между трубчатыми фрагментами в триплоидите $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ обеспечиваются полиэдрами, связанными ребрами и являются предположительно ферромагнитными.

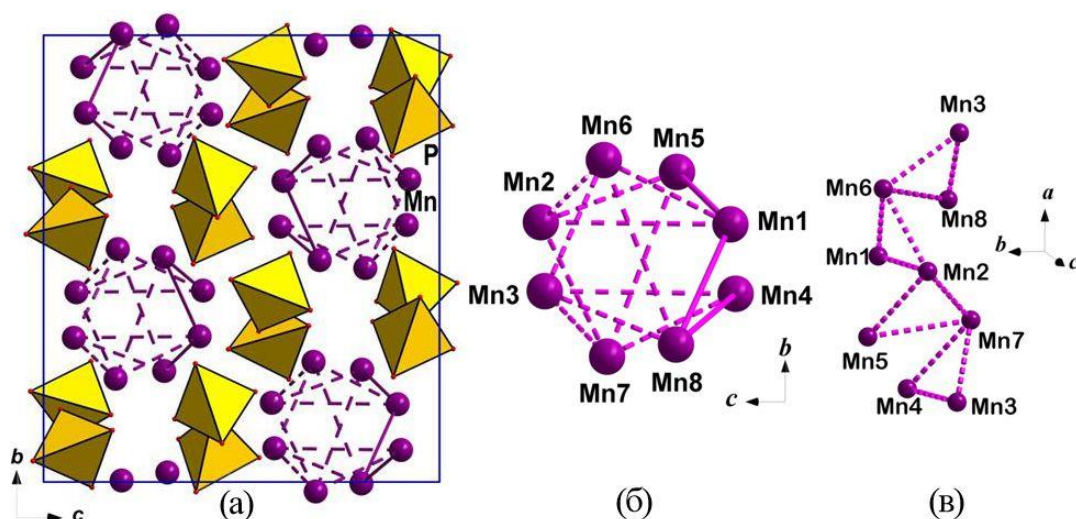


Рисунок 108. Трубочатые структурные фрагменты, образованные катионами Mn^{2+} , вытянутые вдоль оси a в кристаллической структуре $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$. Пунктирной линией показаны связи Mn-Mn, образованные вершинным сочленением марганец-кислородных полиэдров, сплошной линией – реберным (а, б). Строение закрученной зубчатой цепочки из катионов марганца, аксонометрическая проекция (в).

Несмотря на то, что $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ является изоструктурным с изученным нами марганцевым аналогом триплоидита, он не демонстрирует сильно фрустрированного поведения. В кристаллической структуре $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ полиэдры кобальта, образующие закрученные вокруг оси a цепочки, связываются как фтор- так и кислородными вершинами. Разница в перекрытии d -орбиталей ионов Mn^{2+} с p -орбиталями либо F^- , либо O^{2-} анионов вероятно снимает фрустрацию.

3.4.3. Фосфат марганца и рубидия $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$: реализация антиферромагнитного состояния со скошенными спинами на искаженной решетке кагомэ и цепочечные фрагменты, как источник магнитных фрустраций.

Структурные особенности. Кристаллическая структура $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ была впервые установлена на основании рентгеноструктурных данных, полученных с порошка [Daidouh et al., 1999]; его магнитные свойства не были изучены. Для исследования физических свойств О.В. Димитровой и А.С. Волковым были предоставлены бесцветные прозрачные монокристаллы столбчатого габитуса, синтезированные в гидротермальных условиях при $T = 553 \text{ K}$ и $P = 7 \text{ МПа}$. Качественный рентгеноспектральный анализ показал наличие атомов Rb, Mn, P, O. Поскольку соединение представляло интерес и для теоретических расчетов параметров магнитных обменных взаимодействий, было решено уточнить его кристаллическую структуру на монокристаллах. В результате были получены основные кристаллографические данные для $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$, точность которых превосходила данные для характеристик, уточненных на порошке. В частности атомные координаты в нашем исследовании определены с точностью на два порядка выше, по сравнению с порошковыми данными и разброс расстояний в полиэдрах марганца и фосфора существенно меньший.

Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$, включая координаты атомов, межатомные расстояния и баланс валентных усилий приведены в Таблицах 42, П33-П35.

Таблица 42. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры

Химическая формула	$\text{RbMn}_4\text{P}_3\text{O}_{12}$
M_r	590.14
Симметрия, пространственная группа	Ромбическая, $Pnmm$
Температура (К)	293
a, b, c (Å)	16.746 (8), 9.877 (3), 6.4492 (10)
V (Å ³)	1066.6 (6)
Z	4
Излучение	Mo $K\alpha$

μ мм ⁻¹)	9.68
Размер кристалла (мм)	0.34 × 0.15 × 0.09
Диффрактометр	Xcalibur, Sapphire3
Учет поглощения	эмпирический
T_{\min}, T_{\max}	0.096, 0.522
Число измеренных, независимых, наблюдаемых с $[I > 2\sigma(I)]$ отражений	19493, 1679, 1653
R_{int}	0.039
$(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.703
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.024, 0.054, 1.16
Число отражений	1679
Число параметров	110
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å ⁻³)	1.31, -1.45

В кристаллической структуре $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ атомы марганца занимают три независимые кристаллографические позиции. Катионы марганца двух из них, Mn2 и Mn3, в октаэдрическом окружении связываются ребрами и образуют сильнофривированные слои типа кагомé (рисунок 109). Эти слои объединяются димерами из связанных по ребру октаэдров марганца в позиции Mn1 в каркас, дополнительно укрепленный тетраэдрами фосфора (рисунок 110а,б). Каркас содержит каналы, вытянутые вдоль направления $[010]$ кристаллической структуры и заселенные катионами щелочного металла (рисунок 110в).

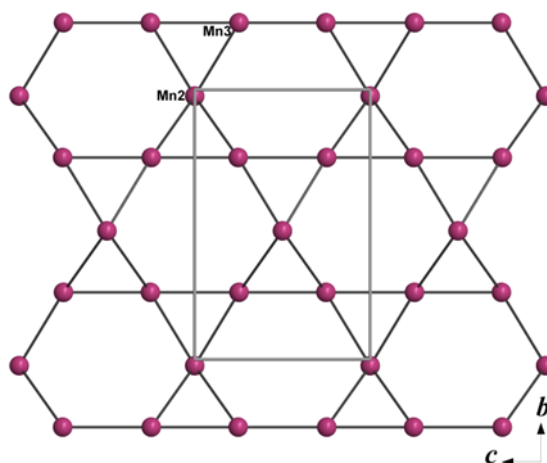


Рисунок 109. Топологическая схема слоев типа кагомé, образованных атомами марганца, в кристаллической структуре $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$.

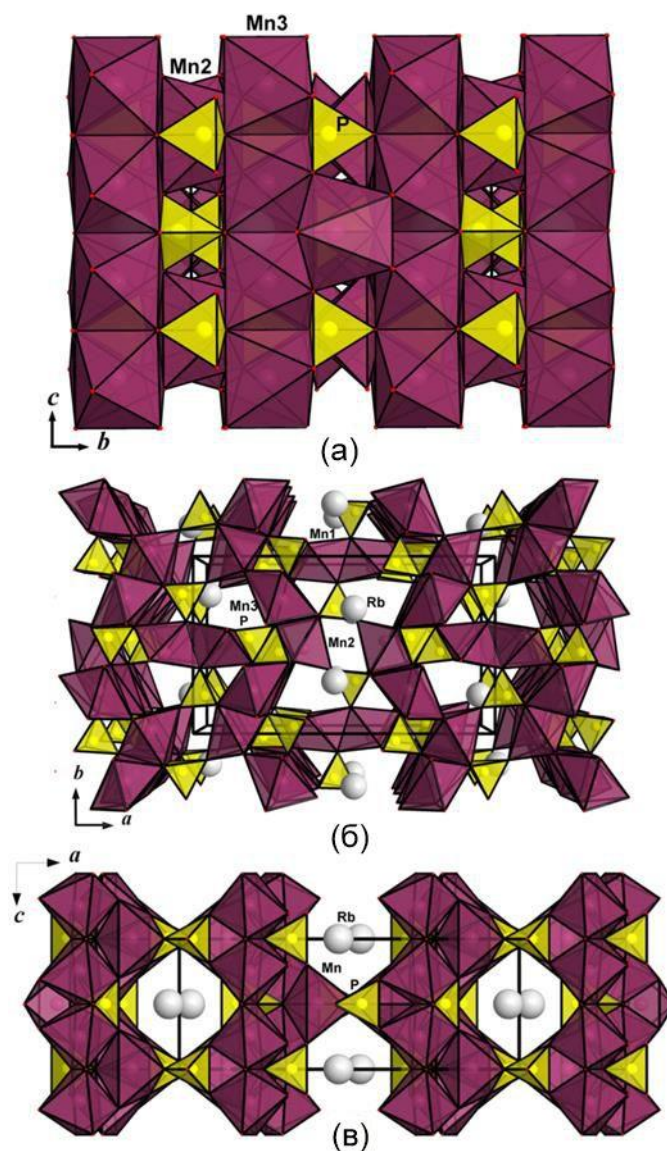


Рисунок 110. Кристаллическая структура $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ в проекции yz : колонки из связанных ребрами Mn_3 октаэдров, параллельных оси c элементарной ячейки (а); аксонометрическая проекция вдоль направления $[001]$ (б); проекция xz : крупные ионы Rb^+ располагаются в каналах, открытых вдоль направления, параллельного оси b (в).

Соединение $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ является членом серии фосфатов щелочных и переходных металлов, а также магния, представленных в таблице 26. Большинство из них кристаллизуется в ромбических пространственных группах и имеют сходное строение. Например, основное отличие между структурными типами с пространственными группами $Pmnn$ и $Pmcs$ заключается в различной координации катионов двухвалентного металла M^{2+} . В кристаллических структурах наиболее химически разнообразной серии с пр. гр. $Pmnn$, катионы M^{2+} образуют два независимых октаэдра MO_6 и один пятивершинник MO_5 ; в то время как в структурах, кристаллизующихся в пр. гр. $Pmcs$ присутствует три независимые октаэдрические

позиции. На сегодняшний день исследованы физические свойства некоторых представителей морфотропной серии $AM_4(ТO_4)_3$ (где $A = Rb, K, NH_4, Na$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, Mg$; $T = P, As$). Все они являются антиферромагнетиками и характеризуются небольшой спонтанной намагниченностью (Таблица 43).

Таблица 43. Кристаллографические и некоторые физические характеристики соединений морфотропной серии $AM_4(ТO_4)_3$ (где $A = Rb, K, NH_4, Na$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, Mg$; $T = P, As$)

№	Соединение	Параметры эл.яч. $a, b, c, \text{Å}; V, \text{Å}^3$	$R_M^{2+}, \text{Å}$	$R_A^+, \text{Å}$	Отношение радиусов $R_M^{2+}/R_A^+, \text{Å}$	$T_N,$ $ \Theta /T_N$	Ссылка
Пространственная группа $Pm\bar{m}n (D_{2h}^{12})$							
1	RbMn₄(AsO₄)₃ *	6.552, 17.408, 10.109, 1153.0	0.80	1.47	0.54	7.5; 6	Mackey et al., 1996
2	RbMn₄(PO₄)₃ **	6.449, 16.746, 9.877, 1066.7	--	--	0.54	3; 10	Наши данные
3	NH₄Mn₄(PO₄)₃	6.464, 16.745, 9.886, 1070.1	--	1.40	0.57	17; 2	Neeraj et al., 2002
4	NH ₄ Fe ₄ (PO ₄) ₃	6.301, 16.622, 9.800, 1026.4	0.74	--	0.53		Sugiyama & Kimiyama, 2009
5	KFe ₄ (PO ₄) ₃	6.273, 16.513, 9.808, 1016.0	--	1.33	0.56		Matvienko et al., 1981
6	KCo₄(PO₄)₃ ***	6.166, 16.482, 9.629, 978.6	0.72	--	0.54	7; 3	Lopez et al., 2008
7	RbNi ₄ (PO ₄) ₃	6.185, 16.346, 9.484, 958.8	0.69	1.47	0.47		Im et al., 2014
8	KNi₄(PO₄)₃ **	6.155, 16.238, 9.491, 948.6	--	1.33	0.52	40; 0	Im et al., 2014; López, 2004
9	KMg ₄ (PO ₄) ₃	6.171, 16.361, 9.562, 965.4	0.66	--	0.50		Tomaszewski et al., 2005
Пространственная группа $Pm\bar{c}n (D_{2h}^{16})$							
10	KMn₄(PO₄)₃	6.550, 16.028, 9.977, 1047.4	0.80	1.33	0.60	10; 4	Якубович и др., 1986; López et al., 2008
11	NaMg ₄ (PO ₄) ₃	6.345, 15.240, 9.883, 955.7	0.66	0.97	0.68		Ben Amara et al., 1983
Пространственная группа $Cm\bar{c}m (D_{2h}^{17})$							
12	NaNi ₄ (PO ₄) ₃	6.357, 14.842, 9.892, 933.3	0.69	0.97	0.71	20; 0	Anderson et al, 1985; Daidouh et al., 1999
Пространственная группа $P112_1/n (C_{2h}^5)$							
13	NaCo ₄ (PO ₄) ₃	6.339, 15.301, 9.867, 956.8 $\gamma=91.05^\circ$	0.72	0.97	0.74		Baies et al., 2006

Цветом выделены соединения и работы с данными по физическим свойствам.

*Т 150 К; **Структурно исследованы и монокристаллы и порошок; ***По порошковым данным

На рисунке 111 представлены результаты исследования физических свойств RbMn₄(PO₄)₃. В высокотемпературном интервале температурная зависимость магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейсса. В области низких температур отклонение экспериментальных данных от экстраполяции закона Кюри-Вейсса указывает на уменьшенную размерность магнитной подсистемы. Широкий максимум, присущий низкоразмерным спиновым системам, достигается при $T_M \sim 12$ К. Затем соединение демонстрирует переход в антиферромагнитное состояние при $T_N = 3.1$ К. Этот переход отмечен резким увеличением dc - магнитной восприимчивости χ и максимумом Хопкинсона в реальной части ac -магнитной восприимчивости. Появление конечной мнимой части ac - восприимчивости, как показано на вставке к рисунку 111а, можно связать с движением границ доменов. При $T > T_N$ полевая зависимость намагниченности $M(B)$ линейна. Наличие слабого нескомпенсированного момента

проявляется в кривой намагниченности $M(B)$, измеренной при $T < T_N$ (см. вставку к рисунку 111б). Источником нескомпенсированного магнитного момента в магнитоупорядоченном состоянии $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$, скорее всего, является взаимодействие Дзялошинского-Мория, что согласуется с мотивом кристаллической структуры. Температурная зависимость теплоемкости представлена на рисунке 111в. Положение широкого максимума для кривой $C_p(T)$ совпадает с положением аномалии корреляционного типа на кривой намагничивания при T_M . При температуре T_N нет явной аномалии, поскольку магнитная энтропия значительно превышает температуру упорядочения. Отклонение от полинома, присущего чисто фононным вкладам, проявляется при $T \gg T_N$ в соответствии с высоким значением фрустрации в $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$.

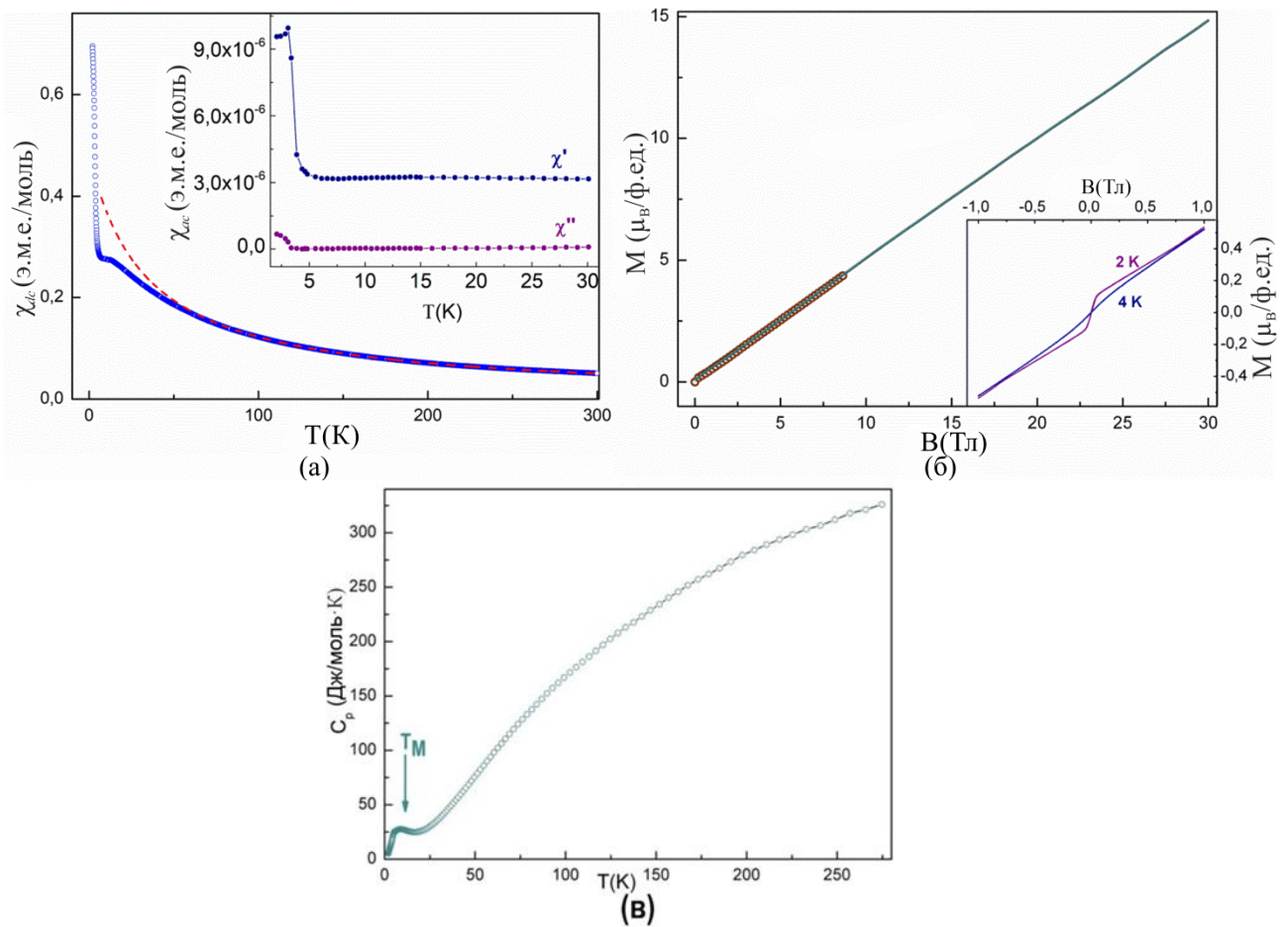


Рисунок 111. Температурная зависимость dc -магнитной восприимчивости в $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$. Пунктирной линией показана аппроксимация по закону Кюри - Вейса в температурном интервале 100 - 300 К. На вставке: температурные зависимости реальной χ' и χ'' мнимой частей ac - магнитной восприимчивости (а). Полевые зависимости намагниченности M , измеренные в импульсном (линия) и постоянном (символы) магнитных полях при температуре 2 К. На вставке показаны кривые намагничивания, измеренные выше (4К) и ниже (2К) температуры Нееля (б). Температурная зависимость теплоемкости C_p (в).

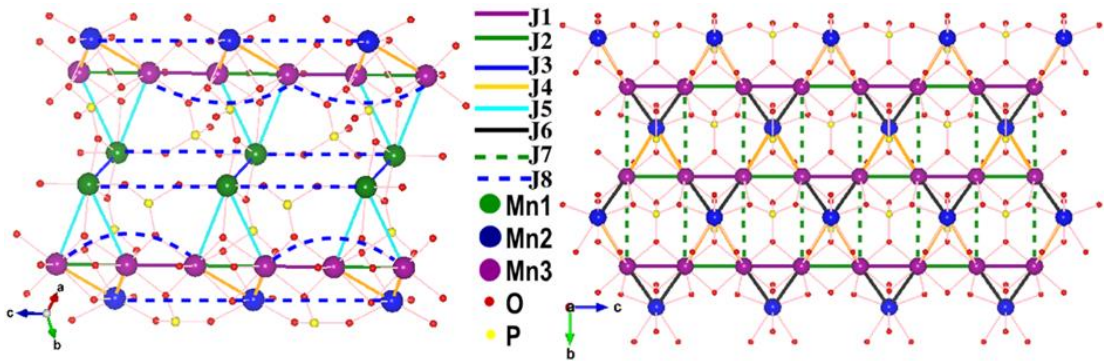
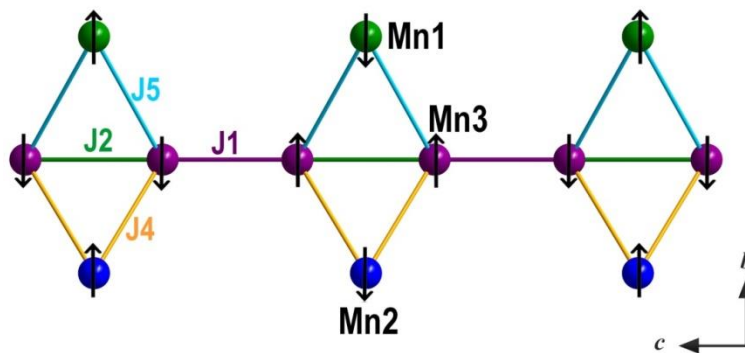
Особенностью магнитного поведения нашего соединения $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ (таблица 43) является высокое значение отношения температуры Вейсса и Нееля, $|\Theta|/T_N > 10$. Это могло бы свидетельствовать о наилучшей реализации фрустрированной решетки типа кагомé в кристаллической структуре рубидий марганцевого аналога по сравнению с другими членами морфотропной серии $\text{AM}_4(\text{TO}_4)_3$. Однако, первопринципные теоретические расчеты показали [Yakubovich et al., 2018], что сильные магнитные обменные взаимодействия присутствуют как в слое типа кагомé, так и между слоями. Значения интегралов магнитных обменов и пути основных взаимодействий приведены в таблице 44 и на рисунке 112, соответственно. Согласно этим данным, параметры обменного взаимодействия в слоях типа кагомé различаются по энергетике. Так, J_6 в несколько раз меньше чем J_1 , J_2 и J_4 . Теоретический расчет температуры Вейсса для атомов Mn3 в слое кагомé в соответствии с уравнением:

$$\Theta_{calc} = -\frac{S(S+1)}{3} \sum_i z_i J_i, \text{ где } z_i \text{ кратность связи для } i\text{-ого интеграла обменного взаимодействия } J_i,$$

приводит к завышенному значению $\Theta \sim -53$ К, по сравнению с полученной экспериментально величине $\Theta \sim -33$ К, посредством аппроксимации температурной зависимости восприимчивости законом Кюри-Вейса. Если принять во внимание только доминирующие магнитные обменные взаимодействия, можно построить цепочечную модель с чередующимися ферромагнитными и антиферромагнитно упорядоченными спинами. При этом происхождение ферромагнитного расположения соседних спинов внутри цепочки атомов Mn3 весьма своеобразно: такое упорядочение может являться результатом конкуренции J_2 как с J_4 , так и с J_5 -взаимодействиями (рисунок 113). Согласно цепочечной модели обменное взаимодействие J_1 будет чередоваться с эффективным обменным взаимодействием $J' = J_1 - J_4 - J_5$. Расчет температуры Вейсса для атомов Mn3, исходя из цепочечной модели, приводит к $\Theta_{chain} \sim -37$ К, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Таблица 44. Пути и значения магнитных обменных взаимодействий в $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$

Обменный интеграл	Путь обмена	Угол, °	Расстояние, Å	Значение, К
J1	Mn3-O-Mn3	97.99 & 97.53	3.193	6.0
J2	Mn3-O-Mn3	93.93 & 96.47	3.254	5.5
J3	Mn1-O-Mn1	101.26	3.315	2.8
J4	Mn2-O-Mn3	96.15	3.315	5.3
J5	Mn1-O-Mn3	118.85	3.796	7.0
J6	Mn2-O-Mn3	107.34	3.798	1.5
J7	Mn3-O-P-O-Mn3, Mn3-O-Mn2-O-Mn3	—	5.176	3.4
J8	Mn1-O-P-O-Mn1, Mn2-O-P-O-Mn2, Mn3-O-Mn3-O-Mn3	—	6.44	0.2

**Рисунок 112.** Пути спиновых обменных взаимодействий J1-J8 в соединении $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$.**Рисунок 113.** Цепочечная модель доминирующих магнитных обменных взаимодействий в кристаллической структуре $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$.

ГЛАВА 4. Особенности кристаллохимии и магнитные свойства борофосфатов с крупными щелочными катионами, Cs⁺ и Rb⁺

Борофосфаты представляют собой соединения, в кристаллических структурах которых [PO₄], [BO₄] тетраэдры и [BO₃] – треугольники объединяются в анионные постройки различной размерности (цепочки, слои, каркас) посредством общих вершин. Кристаллические структуры борато-фосфатов содержат изолированные бор- и фосфор-кислородные группировки, т.е. связи P—O—B отсутствуют.

Борофосфаты делят на обладающие тетраэдрическими и смешанно-координированными структурами, что связано с тем, что бор, входящий в борофосфатный радикал может иметь наряду с тетраэдрической и треугольную координацию по кислороду.

Системы классификации борофосфатов были предложены в разное время в работах [Kniep et al., 1998; Ewald et al., 2007; Gurbanova and Belokoneva, 2007; Li and Verena-Mudring, 2015] и во многом сходны с системами, принятыми при классификации силикатов, фосфатов и боратов. Систематика борофосфатов основывается на двух основных критериях: типе фундаментальной строительной единицы и количественном соотношении атомов бора к фосфору B:P [Ewald et al., 2007]. В анионной части структур борофосфатов, выделяют основной фундаментальный строительный блок (FBU) - симметрично-независимую фосфато-борокислородную группировку. Этот блок может состоять из более простых фрагментов, называемых основными строительными единицами (BBU) [Ewald et al., 2007]. В зависимости от типа основных строительных блоков и способов их сочленения образуются разнообразные фундаментальные строительные блоки с различными отношениями B:P. Все борофосфаты, имеющие одинаковые FBU сортируют по размерности их анионных радикалов: от изолированных групп до каркасных структур ($D = 0, 1, 2, 3$) [Ewald et al., 2007].

Далее описываются кристаллические структуры новых борофосфатов цезия и рубидия с анионными борофосфатными фрагментами цепочечного и слоистого типов.

4.1. Кристаллохимия и магнитные свойства борофосфатов цезия и марганца с цепочечными анионными фрагментами и соотношением B:P=1:2.

Три новых борофосфата цезия CsBP₂O₆(OH)₂ (I), Cs_{0.51}Mn_{1.17}(H₂O)₂[BP₂O₈]·0,45H₂O (II) и CsMn[BP₂O₈(OH)] (III) были синтезированы в гидротермальных условиях при температурах 200-250°C в системе Cs – Mn – B – P – O с малым содержанием воды. Причем, фазы (II) и (III) были получены в ходе одного эксперимента. Смесь реактивов: CsH₂PO₄, MnCl₂ и H₃BO₃ перемешивали и загружали в тefлоновый контейнер (объемом 25 мл). Добавляли 85% раствор фосфорной кислоты, H₃PO₄, так что молярное соотношение компонентов составило: Cs:Mn:B:P = 1:1:2:5. Контейнер помещали в автоклав, который нагревали до температуры 493 К,

выдерживали в течение 14 дней. После охлаждения до комнатной температуры твердые продукты реакции промывали водой и анализировали. В результате были идентифицированы три фазы. В качестве основной фазы, составившей около 55% объема, были выделены гексагональные бипирамидального габитуса, светло-голубые прозрачные кристаллы (II) (рисунок 114). Кристаллы (III) - темно-фиолетовые, непрозрачные, идиоморфной формы (рисунок 114) составили ок. 10% объема эксперимента. Остальные 35% объема были представлены агрегатами прозрачных табличных кристаллов H_3BO_3 .

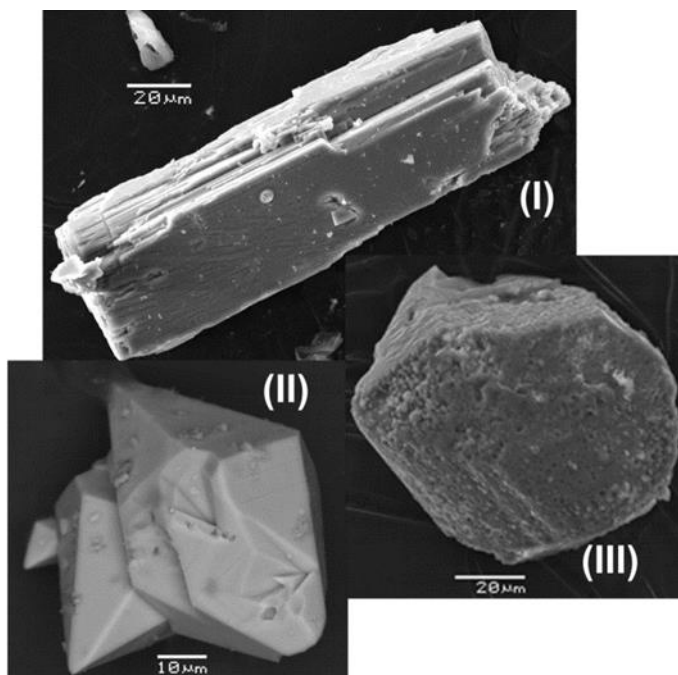


Рисунок 114. Фото кристаллов $Cs[BP_2O_6(OH)_2]$ (I), $Cs_{0.51}Mn_{1.17}(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.45H_2O$ (II) и $CsMn[BP_2O_8(OH)]$ (СЭМ).

Кристаллы (I) были получены в эксперименте при более низкой температуре $200^\circ C$, по сравнению с вышеописанным синтезом. Использовались те же химические реактивы, за исключением $MnCO_3$, который был заменен на $MnCl_2$. Молярное соотношение компонентов составило: $Cs:Mn:B:P=1:1:2:4$. Основной фазой этого опыта была бесцветная, прозрачная, стеклообразная масса, которая по данным РФА оказалась BP_2O_7 . Помимо этого механически были выделены бесцветные, столбчатые кристаллы (I) (рисунок 114), которые по данным предварительного рентгеноструктурного исследования характеризовались следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 7.43(2)$, $b = 14.555(9)$, $c = 13.398(17)$, $\beta = 90.1$, $V = 1449(4)$ и не имели аналогов в монокристалльной базе данных ICSD.

Качественный рентгеноспектральный анализ подтвердил наличие атомов Cs, P, B, O во всех образцах, а также атомов Mn в фазах (II, III). Кроме того, был проведен количественный анализ кристаллов (II) (таблица ПЗ6) для подтверждения модели разупорядочения атомов в

кристаллической структуре. Отношение Cs:Mn:V:P:O в атомных процентах составило 3.6:7.7:7.4:13.5:67.9, что приводит к следующей химической формуле $\text{Cs}_{0.53}\text{Mn}_{1.14}\text{V}_{1.09}\text{P}_2\text{O}_{10.05}$. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами уточнения кристаллической структуры. Меньшее количество кислорода по данным проведенного анализа может быть связано с частичным разрушением образца: удалением молекул воды, под действием рентгеновского пучка.

Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структур новых борофосфатов цезия приведены в таблице 45. Все кристаллические структуры были решены с помощью прямых методов и уточнены по данным F^2 с помощью программного пакета SHELX [Sheldrick, 2015a, 2015b] в анизотропном приближении для всех атомов, кроме водорода и O6 в случае (II). Атомы водорода для всех соединений были локализованы на основе разностного синтеза Фурье: H1, H2, H3 для (I), H1 для (III); H1, H2 для (II), формирующие молекулу воды кислорода O5.

Расщепление позиции атомов Cs было обнаружено в (II). Фактор заселенности уточнен с использованием ограничений EADP до 0.166 (2) для Cs1, 0.092 (2) для Cs2, а затем эти значения были зафиксированы. Положение дополнительных позиций Mn2/O6 найдены на разностной карте Фурье после уточнения позиций атомов анионного каркаса. Позиции Mn2 и O6 уточнены до 0.083(5) и 0.45(4), соответственно. Позиции водорода для молекулы воды O6(II) не были локализованы.

Уточнённые координаты базисных атомов, значения межатомных расстояний, рассчитанные на их основе, приведены в таблицах П37-39. Результаты расчета локального баланса валентностей (таблицы П40-42) находятся в согласии с положением локализованных на основе разностного синтеза Фурье атомов водорода.

Таблица 45. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры борофосфатов (I), (II) и (III)

Соединение	(I)	(II)	(III)
Кристаллографические характеристики			
Химическая формула	CsB ₂ P ₄ O ₆ (OH) ₂	Cs _{0.51} Mn _{1.17} (H ₂ O) ₂ BP ₂ O ₈ ·0.45H ₂ O	CsMnBP ₂ O ₈ OH
<i>M_r</i>	335.68	380.66	405.61
Симметрия, пространственная группа	Monoclinic, <i>I2/a</i>	Hexagonal, <i>P6₃/22</i>	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
Температура (К)	293		
<i>a</i> ,	13.4002 (3),	9.6292 (3),	9.1494 (3),
<i>b</i> ,	7.4869 (2),		8.6991 (2),
<i>c</i> (Å)	14.5329 (3)	15.8051 (5)	9.6413 (3)
α, β, γ (°)	90, 90.059 (2), 90	90, 90, 120	90, 100.141 (2), 90
<i>V</i> (Å ³)	1458.03 (6)	1269.14 (9)	755.38 (2)
<i>Z</i>	4	6	4
Тип излучения	Mo <i>K</i> α		
μ (мм ⁻¹)	5.52	4.41	6.95
Размер кристаллов (мм)	0.15 × 0.04 × 0.03	0.07 × 0.05 × 0.03	0.09 × 0.08 × 0.07
Данные эксперимента			
Диффрактометр		Xcalibur, Sapphire3	
Учет поглощения	Эмпирический		
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.623, 0.849	0.746, 0.878	0.631, 0.682
Число рефлексов: измеренных, независимых, наблюдаемых с [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	13818, 2131, 1860	21747, 1242, 1162	14159, 2203, 1998
<i>R_{int}</i>	0.057	0.109	0.051
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.703	0.703	0.703
Результаты уточнения			
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.034, 0.068, 1.13	0.061, 0.099, 1.26	0.029, 0.055, 1.16
Число рефлексов/параметров/ограничений	2131/121/3	1242/98/2	2203/131/1
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	0.51, -1.23	0.64, -0.52	131
Параметр Флэка		0.04 (3)	1

Кристаллическая структура $Cs[BP_2O_6(OH)_2]$ (I). Независимый фрагмент кристаллической структуры (I) содержит два атома фосфора и один атом бора, все в чуть искаженной тетраэдрической координации по кислороду (рисунок 115а). Расстояния P—O варьируют от 1.506(3) до 1.564(2) Å; большие значения принадлежат связям фосфора с протонированными атомами кислорода. Средние значения для тетраэдров P1O₄ и P2O₄ равны 1.533(2) и 1.532(3) Å, соответственно. Межатомные расстояния B—O лежат в интервале 1.458(4) – 1.471(4) Å (Таблица 46) со средним значением 1.466(4) Å. Тетраэдры бора и фосфора, связываясь вершинами, образуют цепочки из четырехчленных колец, вытянутые параллельно осям *b* (рисунок 115б) кристаллической структуры. В цепочках, неподеленные кислородные вершины фосфорных тетраэдров, а именно O6 (P1O₄) и O7, O8 (P2O₄) протонированы и образуют гидроксильные группы O6–H1 и O8–H3, O7–H2. Соседние борофосфатные цепочки связаны O6–H1…O6 и O8–H3…O8 водородными связями с образованием слоев, параллельных плоскости *bc* (рисунок 115б). Такие слои далее взаимодействуют посредством O7–H2…O4 связей, формируя каркас (Рисунок 115с). Все водородные связи классифицируются как сильные с расстояниями O(донор)–O(акцептор) изменяющимися в интервале 2.433(6)–2.489(4) Å (Таблица 47). Катионы Cs⁺ занимают пространство между слоями и координируются 11-ю атомами кислорода на расстояниях 3.150(3) – 3.690(3) Å со средним значением <Cs–O>, равным 3.359 Å.

Таблица 46. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре $CsB_2P_4O_6(OH)_2$

Cs—O7	3.150 (3)	P1—O6	1.506 (3)
Cs—O6	3.169 (3)	P1—O1	1.556 (2)
Cs—O4 ⁱ	3.181 (2)	P1—O5	1.564 (2)
Cs—O4 ⁱⁱ	3.266 (2)	P2—O8	1.507 (3)
Cs—O1 ⁱⁱⁱ	3.282 (2)	P2—O7	1.532 (3)
Cs—O8 ^{iv}	3.283 (3)	P2—O2	1.538 (3)
Cs—O5 ⁱ	3.386 (2)	P2—O3 ^{vii}	1.549 (2)
Cs—O3 ^v	3.407 (2)	B—O1	1.458 (4)
Cs—O3 ⁱⁱⁱ	3.456 (3)	B—O2	1.471 (4)
Cs—O7 ^{vi}	3.681 (3)	B—O3	1.471 (4)
Cs—O2 ^v	3.690 (2)	B ⁱⁱⁱ —O5	1.465 (4)
P1—O4	1.506 (2)		

Коды операций симметрии: (i) $x-1/2, -y+2, z$; (ii) $-x+1/2, y, -z+1$; (iii) $-x+1/2, -y+3/2, -z+1/2$; (iv) $-x, -y+1, -z+1$; (v) $x-1/2, -y+1, z$; (vi) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (vii) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$.

Таблица 47. Характеристики водородных связей в структуре $CsB_2P_4O_6(OH)_2$

<i>D</i> —H… <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H… <i>A</i> (Å)	<i>D</i> … <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H… <i>A</i> (°)
O6—H1…O6 ⁱⁱ	0.917 (10)	1.56 (3)	2.447 (5)	161 (10)
O7—H2…O4 ^v	0.923 (10)	1.572 (15)	2.489 (4)	172 (7)
O8—H3…O8 ⁱⁱ	0.919 (10)	1.55 (4)	2.433 (6)	160 (11)

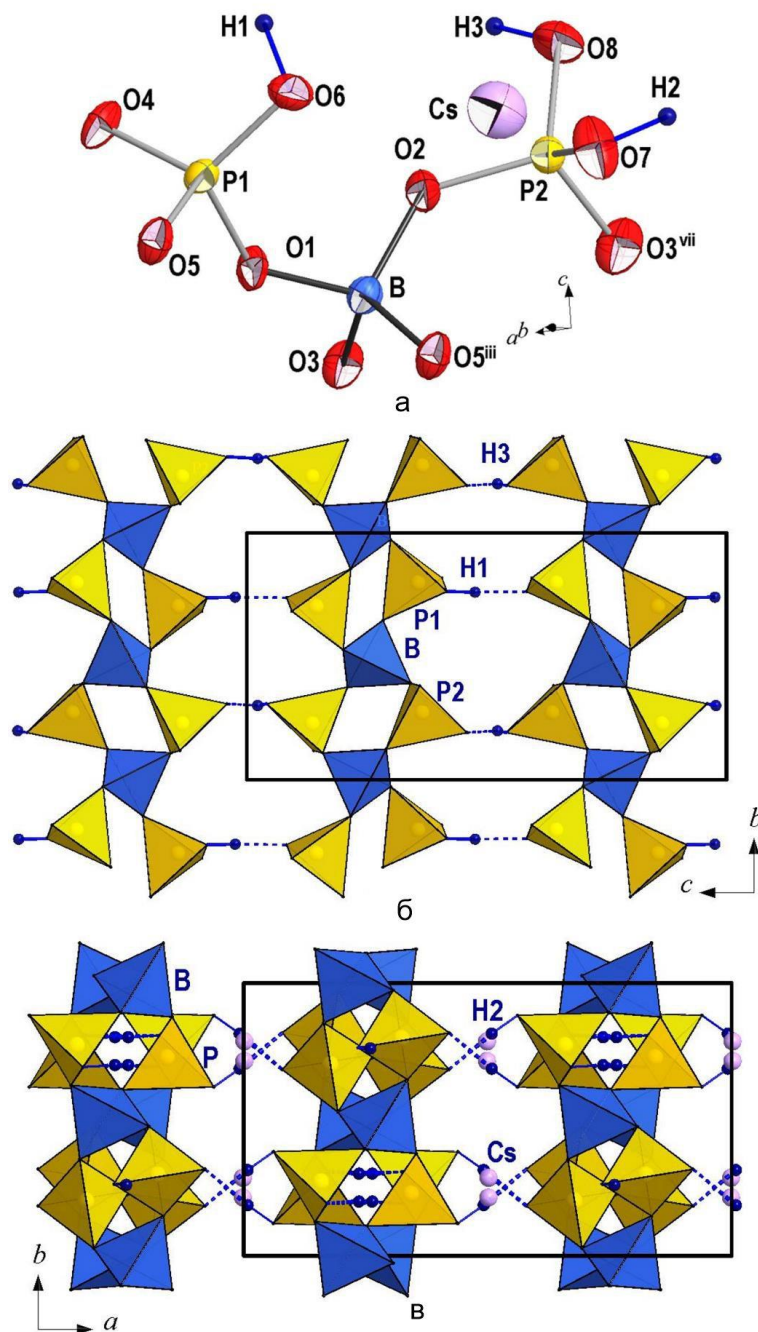


Рисунок 115. Кристаллическая структура $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$. (а) независимый фрагмент, эллипсоиды тепловых колебаний представлены с 90% вероятностью (коды симметрии указаны в сноске к таблице 2); (б) борофосфатные цепочки из четырехчленных колец, параллельные оси b (для наглядности показана половина атомов водорода); (в) проекция вдоль оси c .

В литературе на сегодняшний день описано только два борофосфата с прямыми цепочками из четырехчленных колец. Это соединения - $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ [Shi et al., 2003] и $\text{Na}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ [Xiong et al., 2007], синтезированные из низкотемпературных растворов-расплавов с использованием в виде флюсов ионной жидкости и дигидрофосфата натрия, соответственно. 1D борофосфатный анионный фрагмент состава $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{2-}$, формирующий

кристаллическую структуру первой фазы, содержит в 2 раза меньше OH-групп, по сравнению с их количеством для нашего соединения. Цепочки $[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{2-}_\infty$ вытянуты параллельно оси a и связаны друг с другом этилендиаминными комплексами посредством водородных связей (Рисунок 116б). В отличие от кристаллической структуры $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$, в которой борофосфатные цепочки параллельны друг другу, в структуре $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ цепочки соседних слоев развернуты относительно друг друга. В структуре второго соединения $\text{Na}_3\text{BP}_2\text{O}_8$, прямые борофосфатные цепочки не протонированы и располагаются параллельно взаимно пересекающимся диагоналям плоскости ab (рисунок 116д).

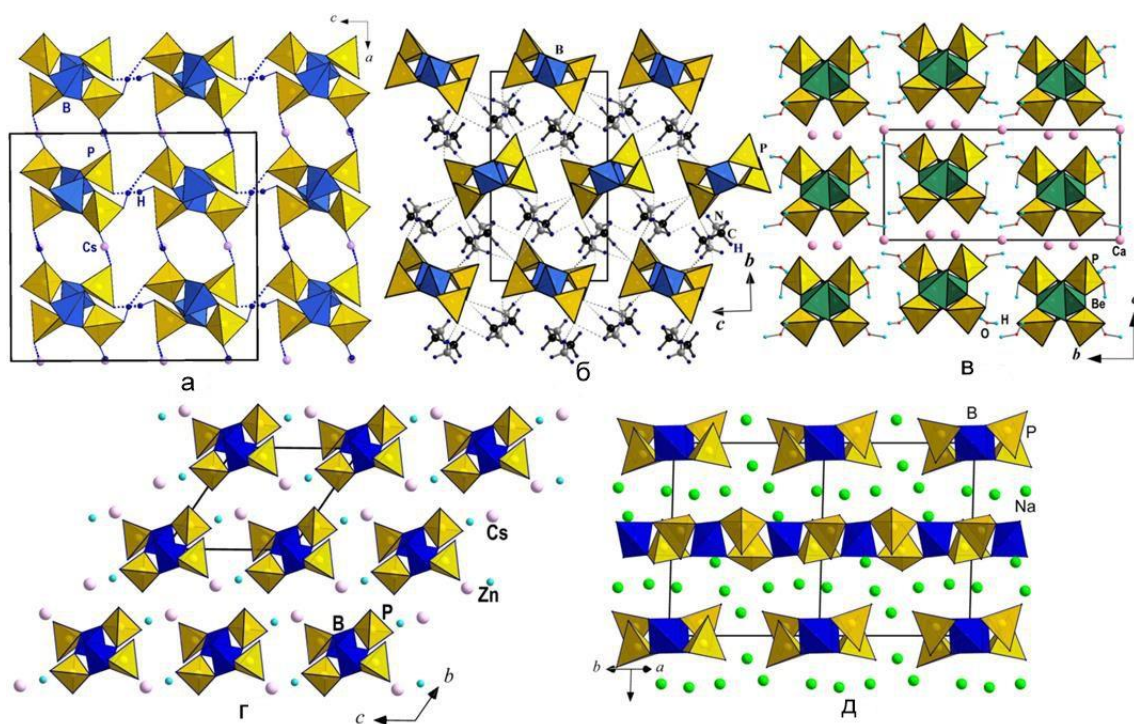


Рисунок 116. Кристаллические структуры боро- и бериллофосфатов, основанные на прямых цепочках из четырех-членных колец В/BeO₄ и PO₄ тетраэдров, связанных вершинами: (а) $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$, (б) $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ [Shi *et al.*, 2003], (с) франсолетит $\text{Ca}_3\text{Be}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [Kampf, 1992], (д) $\text{CsZnBP}_2\text{O}_8$ [Kniep *et al.*, 1999b], (е) $\text{Na}_3\text{BP}_2\text{O}_8$ [Xiong *et al.*, 2007].

Интересно, что топологически подобные борофосфатным цепочкам из четырехчленных колец, 1D-бериллофосфатные фрагменты являются основой кристаллических структур минералов франсолетита и парафрансолетита [Kampf, 1992]. Эти полиморфные разновидности с химической формулой $\text{Ca}_3\text{Be}_2(\text{PO}_4)_2(\text{PO}_3\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в моноклинной (пр. гр. $P2_1/a$) и триклинной (пр. гр. $P-1$) сингониях. Прямые бериллофосфатные цепочки в кристаллических структурах обеих разновидностей вытянуты параллельно направлению $[100]$ и связаны между собой катионами Ca^{2+} и водородными связями (Рисунок 116в). Разница между структурами заключается в положении одной из двух независимых позиций катионов Ca^{2+}

относительно цепочек. Как видно на рисунках 116а,в кристаллические структуры $Cs[BP_2O_6(OH)_2]$ и бериллофосфатных минералов демонстрируют похожие укладки тетраэдрических берилло/борофосфатных фрагментов. Топологическое сходство обсуждаемых $Be - P$ и $B - P$ фрагментов и аналогичный способ их расположения в структурах приводит к схожим параметрам элементарных ячеек вдоль направления протяженности цепочек [$Cs[BP_2O_6(OH)_2]$: $b=7.4869(2)$; франсолетит: $a=7.348(1)$], несмотря на различие в химическом составе. Параметры элементарной ячейки в двух других направлениях меньше для $Cs[BP_2O_6(OH)_2]$ ($a = 13.4002$ (3) и $c = 14.5329$ (3) Å), по сравнению с соответствующими значениями для франсолетита ($2c = 14.136(2)$ и $b = 15.052(3)$ Å). Различия в параметрах связаны с количеством и размером катионов/молекул воды, расположенных в пространстве между цепочками (рисунок 116). Выявленное топологическое сходство берилло- и боро-фосфатных фрагментов является подтверждением того, что кристаллические структуры фосфатов являются архетипами борофосфатных построек [Yakubovich et al., 2013].

Прямые борофосфатные цепочки, построенные из четырехчленных колец можно выделить и в каркасных кристаллических структурах борофосфатов цинка $AZnBP_2O_8$ (где $A = NH_4, Rb, Cs$) [Kniep, Schäfer et al., 1999; Schäfer et al., 2000], полученных в мягких гидротермальных условиях. Как показано на рисунке 116г, борофосфатные цепочки вытянуты параллельно $[100]$ и связаны тетраэдрами ZnO_4 с образованием трехмерной постройки с топологией GIS [Meier et al., 1996]. Значения параметров a цинкоборофосфатов варьируют от 7.437(1) до 7.506(2) Å; что сравнимо со значением $b = 7.4869$ (2) для $Cs[BP_2O_6(OH)_2]$, и отражает жесткость одномерных борофосфатных фрагментов.

Структурные особенности $Cs_{0.51}Mn_{1.17}(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.45H_2O$ (II) в сравнении с родственными борофосфатами. Фаза (II) является новым Cs, Mn - представителем семейства борофосфатов $A_xM_y(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot z(H_2O)$ с дополнительными катионами переходного металла в пустотах каркаса. В ее кристаллической структуре атомы бора и фосфора имеют тетраэдрическую координацию по кислороду (рисунок 117а, б) с расстояниями $P - O$, варьирующими в интервале 1.502 (5) – 1.563 (4) Å и расстояниями $B - O$, лежащими в диапазоне 1.465 (7) – 1.417 (7) Å (Таблица 48). Атомы марганца Mn1 в частной позиции (6b) формируют октаэдры $MnO_4(H_2O)_2$ с межатомными расстояниями $Mn1 - O$ от 2.117 (4) до 2.309 (7) Å (рисунок 117г), со средним значением 2.191 Å. Тетраэдры BO_4 и PO_4 , связываясь вершинами, образуют цепочки из четырехчленных колец, закрученные вокруг винтовой оси b_1 , проходящей вдоль направления $[001]$ (рисунок 117б). Такие спиральные цепочки связываются Mn1-центрированными октаэдрами, с образованием трехмерной постройки (Рисунок 117в). Структурной особенностью описываемого соединения является наличие дополнительной

частично заселенной позиции (12a) атомов Mn2. Координация Mn2 по кислороду описывается, как искаженная тригональная бипирамида с расстояниями Mn2 – O, лежащими в интервале от 1.71 (3) до 2.40 (2) Å (рисунок 117в). Аналогичные частично заселенные позиции атомов марганца, но в тетрагонально-пирамидальном окружении по кислороду, описаны в кристаллических структурах соединений $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{Mn}_{1.25}[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{2.30}$ [Li et al., 2017] и $(\text{H})_{0.5}\text{Mn}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [Yilmaz et al., 2005]. В обеих структурах заселенность позиции Mn2 равна 0.125, что чуть больше по сравнению с нашим случаем, 0.083. Средние расстояния Mn2–O близки в структурах аммоний- и гидроксоний-аналогов и равны 2.25; 2.28 Å, соответственно (Таблица 49). Дефектный полиэдр Mn_2O_5 в структуре нашего соединения (II) характеризуется меньшим средним расстоянием Mn2 – O, равным 2.17 Å, что может быть связано с присутствием марганца в степени окисления +3. Отметим, что позиции O3, O5 и O4 в координационном окружении Mn2 являются полностью заселенными, в то время как позиция кислорода O6 характеризуется заселенностью 0.45 и принадлежит молекуле H_2O вблизи расщепленных позиций Cs1, Cs2. Тригональная бипирамида Mn_2O_5 делит одно ребро и две вершины с тремя соседними октаэдрами Mn_1O_6 , образуя тетрамерный кластер (рисунок 117б, г). Похожая схема объединения соседних полиэдров переходных металлов наблюдалась и в структурах других аналогов с дополнительными катионами переходных металлов: $[\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+,3+}$ и Co^{2+} Li et al., 2017; Huang et al., 2001; Schäfer et al., 2002]. Mn_2O_5 потенциально может разделить ребро с соседним Mn_2O_5 полиэдром, так что расстояние Mn–Mn составит 2.47(4) Å. Однако, такая модель является маловероятной ввиду низкой заселенности позиции Mn2. Фактически, уточненное значение фактора заселенности позиции Mn2 составило 0.083 ~ 1/12, что предполагает наличие только одного тетрамерного кластера, представленного на рисунке 117г, в элементарной ячейке.

В ближайшем окружении атомов Cs1 и Cs2 расщепленных позиций находятся десять и девять атомов кислорода, соответственно, с расстояниями Cs–O изменяющимися в интервале 3.162 (16) – 3.568 (13) Å (для Cs1) и 3.00 (3) – 3.682 (16) Å (для Cs2) (таблица 48). Установленная по результатам уточнения кристаллохимическая формула $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.17}\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\}\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуется с данными количественного химического анализа (таблица П36). Результаты и уточнения кристаллической структуры, и химического анализа подтверждают предположение, что дефектная позиция Mn2 занята катионами трехвалентного марганца для обеспечения электронейтральности химической формулы. Отметим также, что обсуждаемая фаза получена, как сокристаллизующаяся с второстепенной фазой (III) (описание представлено далее), содержащей катионы Mn^{3+} .

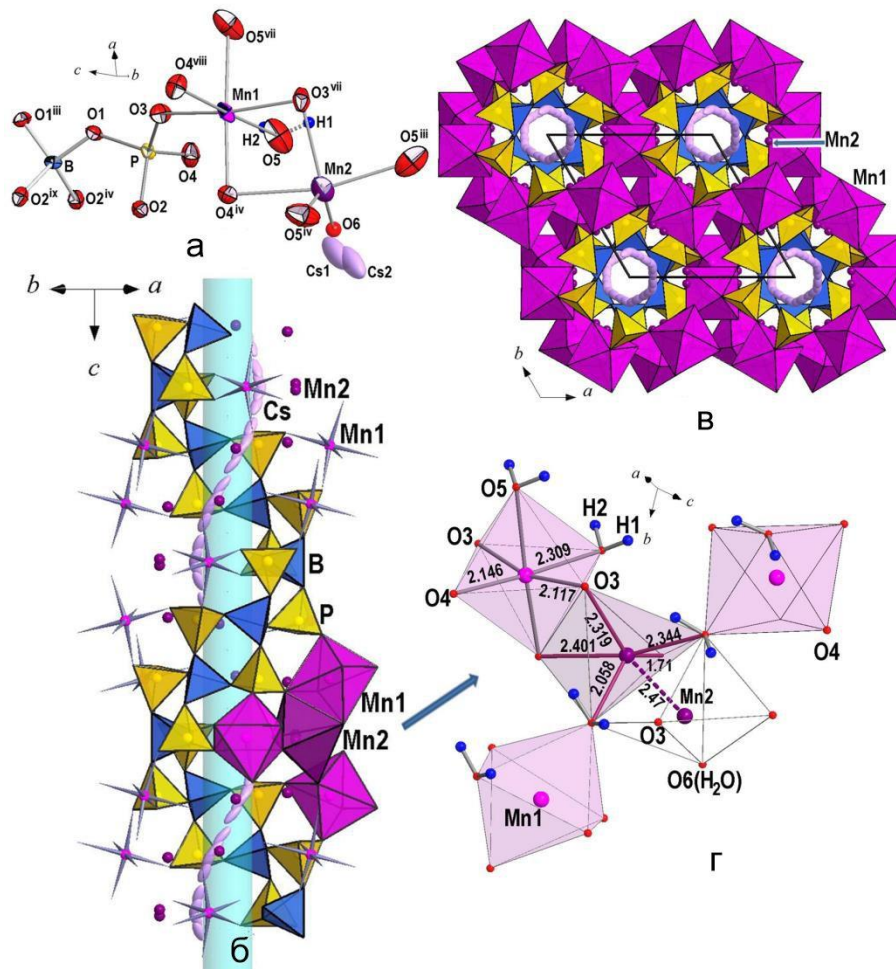
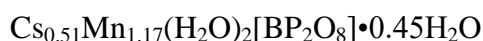


Рисунок 117. Кристаллическая структура $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$: (а) независимый фрагмент, эллипсоиды тепловых колебаний показаны с 70% вероятностью (коды операции симметрии в таблице 48); (б) борофосфатные цепочки, закрученные вокруг винтовой оси b_1 . Катионы цезия, заполняющие каналы, представлены в виде эллипсоидов; (в) смешанный анионный каркас из борофосфатных цепочек и марганцевых полиэдров, проекция вдоль $[001]$; (г) тетрамерные кластеры из Mn1O_6 и Mn2O_5 полиэдров; показаны расстояния Mn-O и Mn-Mn в Å.

Таблица 48. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре

Cs1—O2 ⁱ	3.162 (16)	Cs2—O5 ^{iv}	3.05 (2)	P1—O3	1.507 (5)
Cs1—O4 ⁱⁱ	3.186 (13)	Cs2—O4 ⁱⁱ	3.19 (2)	P1—O1	1.559 (4)
Cs1—O5 ⁱⁱⁱ	3.231 (18)	Cs2—O4 ⁱ	3.44 (3)	P1—O2	1.563 (5)
Cs1—O2 ⁱⁱ	3.241 (11)	Cs2—O2 ^v	3.46 (3)	B1—O2 ^{vi}	1.465 (7)
Cs1—O4 ^{iv}	3.257 (11)	Cs2—O4 ^{iv}	3.60 (2)	B1—O2 ^{ix}	1.465 (7)
Cs1—O5 ^{iv}	3.280 (13)	Cs2—O2 ^{iv}	3.682 (16)	B1—O1 ^x	1.471 (7)
Cs1—O2 ^v	3.318 (16)	Mn1—O3 ^{vii}	2.117 (4)	B1—O1	1.471 (7)
Cs1—O2 ^{iv}	3.378 (14)	Mn1—O3	2.117 (4)	Mn2—O6	1.71 (3)
Cs1—O6 ^{vi}	3.470 (16)	Mn1—O4 ^{viii}	2.146 (5)	Mn2—O5 ^{iv}	2.06 (2)
Cs1—O5	3.568 (13)	Mn1—O4 ^{iv}	2.146 (5)	Mn2—O3 ^{vii}	2.319 (17)
Cs2—O2 ⁱ	3.00 (3)	Mn1—O5	2.309 (7)	Mn2—O5 ⁱⁱⁱ	2.344 (17)
Cs2—O5 ⁱⁱⁱ	3.04 (3)	Mn1—O5 ^{vii}	2.309 (7)	Mn2—O4 ^{iv}	2.401 (16)
Cs2—O2 ⁱⁱ	3.05 (2)	P1—O4	1.502 (5)	Mn2—Mn2 ^{xi}	2.47 (4)
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H··· <i>A</i> (°)	
O5—H1···O1 ^{xii}	0.848 (13)	2.25 (8)	2.835 (8)	126 (8)	
O5—H2···O4	0.846 (13)	2.20 (7)	2.828 (8)	131 (8)	

Коды операций симметрии: (i) $-x+y, -x, z-1/3$; (ii) $y, x, -z+1/3$; (iii) $x, x-y, -z+1/6$; (iv) $y, -x+y, z-1/6$; (v) $-x+y, y, -z+1/2$; (vi) $x-y, x, z+1/6$; (vii) $-x+y+1, y, -z+1/2$; (viii) $-x+1, -x+y, -z+2/3$; (ix) $x-y, -y, -z+1$; (x) $x, x-y, -z+7/6$; (xi) $x-y, -y, -z$; (xii) $-x+y+1, -x+1, z-1/3$.

Таблица 49. Состав, кристаллографические и некоторые геометрические характеристики Mn-содержащих членов семейства A_xM_y(H₂O)₂[BP₂O₈]•z(H₂O) борофосфатов.

Формула	Параметры <i>c/a</i> эляч. <i>a</i> <i>c</i>	<i>V</i>	Пр.гр.	Mn2—O, среднее, (Å)	ссылка	
(H) _{0.5} Mn _{1.25} (H ₂ O) _{1.5} [BP ₂ O ₈]•H ₂ O	9.6547(12) 15.791(3)	1.64	1274.7	P6122	2.28	Yimaz <i>et al.</i> , 2005
LiMn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]•H ₂ O	9.5765 (4) 15.857 (1)	1.66	1259.4	P6522	-	Zhuang <i>et al.</i> , 2008
NaMn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]•H ₂ O	9.589(5) 15.939(9)	1.66	1269	P6122	-	Kniep <i>et al.</i> , 1997
NaMn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]H ₂ O	9.6023(14) 16.037(3)	1.67	1280.5	P6522	-	Yakubovich <i>et al.</i> , 2009
(NH ₄) _{0.50} Mn _{1.25} (H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]•0.3H ₂ O	9.6559(3) 15.7939(6)	1.64	1275.3	P6522	2.25	Li <i>et al.</i> , 2017
KMn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]H ₂ O	9.683(4) 16.139(6)	1.67	1310.5	P6522	-	Wang, 2012
KMn(H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]H ₂ O*	9.639(1) 15.931(2)	1.65	1281.8	P6122	-	Kniep <i>et al.</i> , 1997
Cs _{0.51} Mn _{1.17} (H ₂ O) ₂ [BP ₂ O ₈]•0.45H ₂ O	9.6292(3) 15.8051(5)	1.64	1269.1	P6122	2.17	данная работа

* по порошковым данным

Закономерно и интересно, что кристаллические структуры представителей семейства борофосфатов с общей формулой $A_xM_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z(\text{H}_2\text{O})$ отличаются характером распределения одновалентных катионов в пустотах каркаса, сформированного борофосфатными цепочками и октаэдрами двухвалентных катионов [Engelhardt, 2000; Schäfer et al., 2002; Guesmi & Driss, 2012]. Катионы щелочных металлов с малыми ионными радиусами, Li^+ , Na^+ располагаются в витках спиральных борофосфатных цепочек, как показано на рисунке 117 на примере $\text{NaMn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\text{H}_2\text{O}$ [Якубович и др., 2009]. При увеличении радиуса катиона A^+ его положение смещается по направлению к каналам структуры, ограниченными борофосфатными цепочками. Эти каналы вмещают молекулы воды в структурах Li-, Na-содержащих борофосфатов. В случае катионов среднего размера, K^+ и NH_4^+ , может быть реализовано несколько схем их распределения. Например, катионы калия в структуре $\text{KCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ разупорядочены по трем позициям: причем, K1 и K2 находятся в пределах витков спиралей, а K3 - в каналах структуры (рисунок 118б). Группы NH_4^+ распределены в каналах вместе с молекулами H_2O в структуре $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{Mn}^{\text{II}}_{1.25}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ [Li et al., 2017]. В структуре другой аммоний-содержащей фазы, $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{Fe}^{\text{III}}_{1.05}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ [Huang et al., 2001], NH_4^+ группы занимают место, обычное для катионов малых размеров (рисунок 118в, д). По сравнению с двумя вышеупомянутыми фазами молекулы H_2O вытесняются крупными по размеру катионами цезия из каналов в кристаллической структуре нашей фазы (II).

На сегодняшний день получен ряд $A_x\text{Mn}_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot z(\text{H}_2\text{O})$ борофосфатов, включающих представителей с NH_4^+ , H_3O^+ и катионами щелочных металлов, кроме Rb^+ (Таблица 49). Как было показано в работе [Li et al., 2017], изменения параметров элементарной ячейки, а именно отношения c/a , для H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ членов обсуждаемого семейства зависят от размера M^{2+} катиона, в то время как влияние размера катиона A^+ незначительно. Для изученных борофосфатов марганца соотношение c/a изменяется от 1.64 до 1.67 (таблица 49). Как видно из этой таблицы, параметры и объемы элементарных ячеек близки. Цезиевый аналог демонстрирует меньший объем элементарной ячейки по сравнению с объемами других фаз, кроме Li-содержащего борофосфата. Отметим также, что отношения c/a равны для Cs, Mn- и $(\text{NH}_4^+)/(\text{H}^+)$, Mn- борофосфатов, в то время как объемы их элементарных ячеек составляют ~ 1269 и 1274 \AA^3 , соответственно. Чуть меньшее значение объема в случае цезиевого аналога может быть связано с более сильным взаимодействием ионного типа между отрицательно заряженным анионным каркасом и катионами Cs^+ , по сравнению с более слабыми взаимодействиями водородных связей в структурах аммоний- и гидроксоний-аналогов.

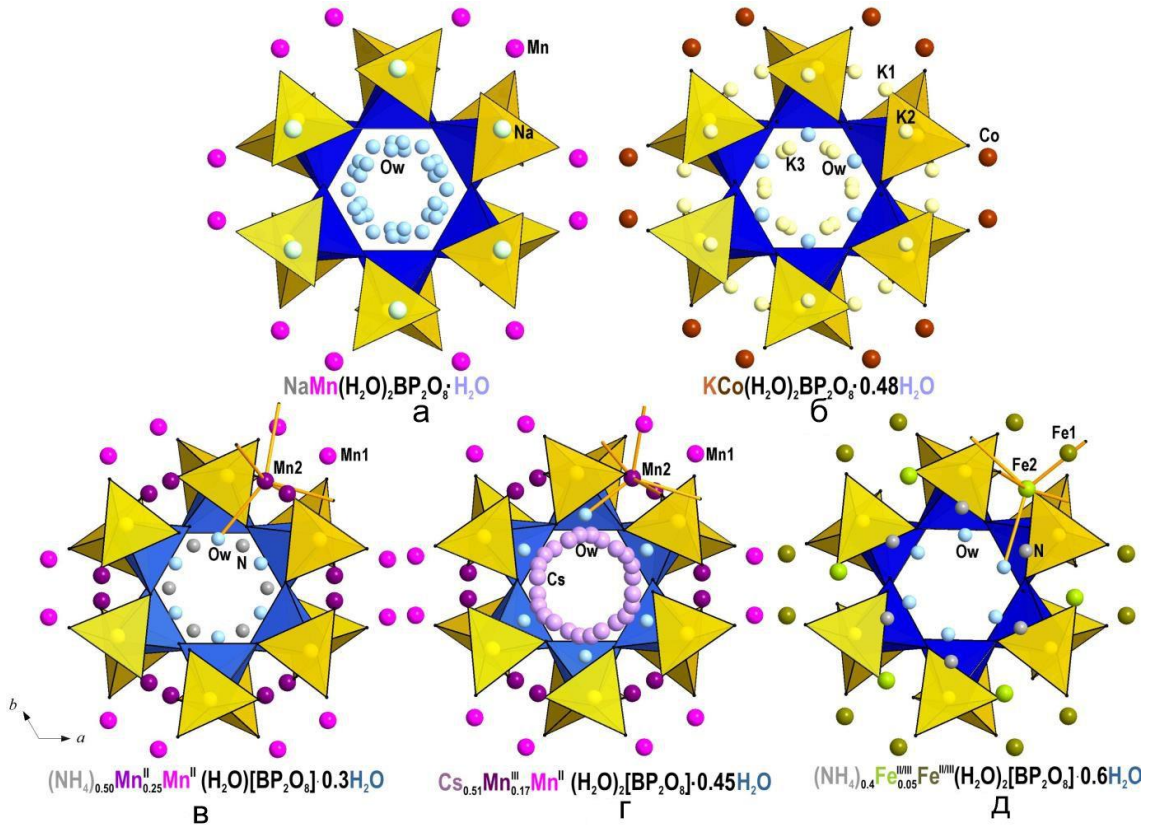


Рисунок 118. Схемы распределения катионов и молекул воды в каналах кристаллических структур: (а) (Na, Mn)- [Якубович и др. 2009]; (б) (K, Co)- [Guesmi & Driss, 2012]; (в) (Cs, Mn)- (II); (г) (NH₄, Mn) [Li *et al.*, 2017] и (д) (NH₄, Fe) [Huang *et al.*, 2001] содержащих борфосфатов; проекция вдоль [001].

Термодинамические свойства борфосфата $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$. Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ для $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, измеренные как в режиме охлаждения в поле FC, так и в режиме охлаждения в отсутствие магнитного поля ZFC в поле $B = 0.1$ Тл показаны на рисунке 119. Очевидно, что эти данные совпадают во всем диапазоне температур, что указывает на отсутствие каких-либо заметных эффектов состояния спинового стекла. Зависимость FC магнитной восприимчивости в поле $B = 9$ Тл, демонстрирует широкий пик при $T_N = 4.6$ К (рисунок 119, левая вставка), который можно приписать установлению дальнего антиферромагнитного порядка. Расширение этой аномалии согласуется с отклонением от «стехиометричного» значения содержания магнитных ионов в изучаемом соединении. Тот факт, что сильное магнитное поле обнаруживает упорядочение в магнитной подсистеме, можно объяснить подавлением слабых конкурирующих обменных взаимодействий, в результате чего основное АФ обменное взаимодействие остается нетронутым. Штриховая линия представляет

аппроксимацию экспериментальных данных по закону Кюри - Вейсса, полученных в поле $B = 0.1$ Тл в режиме FC в соответствии с формулой:

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta),$$

где температурно-независимый вклад $\chi_0 = -7.67 \cdot 10^{-5}$ э.м.е./моль представляет собой сумму индивидуальных диамагнитных констант Паскаля для ионов, входящих в состав $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, $\chi_{\text{dia}} = -1.65 \times 10^{-4}$ э.м.е./моль [Bain & Berry, 2008] в некоторой степени компенсируется парамагнитным вкладом Ван Флека χ_{para} для дополнительных ионов Mn^{3+} . Значение постоянной Кюри $C = 4.48$ э.м.е.·К/моль соответствует присутствию преобладающих ионов Mn^{2+} в структуре нашего соединения, а отрицательная температура Вейсса $\Theta = -19.7$ К указывает на превалирование антиферромагнитных обменных взаимодействий. Слегка увеличенное значение параметра фрустрации $|\Theta|/T_N \sim 4$ свидетельствует о наличии и конкуренции различных АФ взаимодействий между ионами марганца. Установление дальнего магнитного порядка в $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ при низких температурах дополнительно подтверждается измерениями теплоемкости (правая вставка к рисунку 119). Сглаженная аномалия типа Шоттки на кривой $C_p(T)$ зависимости с максимумом, соответствующим T_N , является характерной для магнитных систем с отклонениями от стехиометрии [Zvereva et al., 2017].

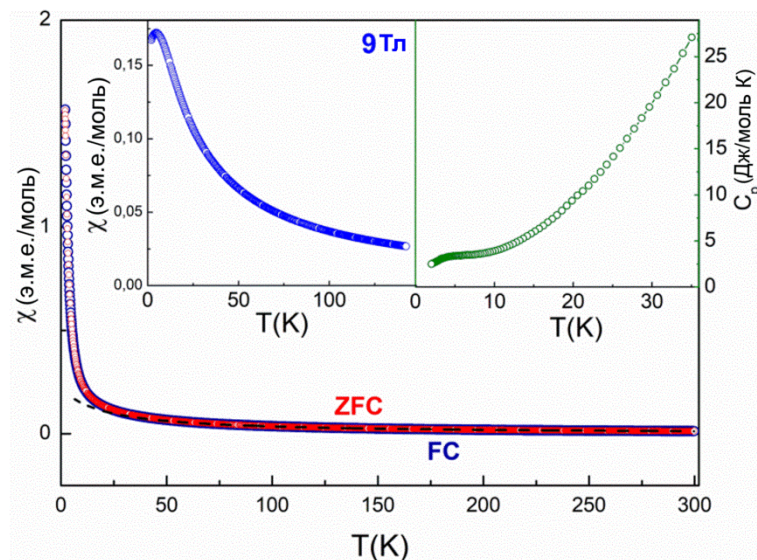


Рисунок 119. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/B$ для соединения $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, измеренная в режимах FC и ZFC в поле $B = 0.1$ Тл и FC режим в поле $B = 9$ Тл (левая вставка). Прерывистая синяя линия соответствует аппроксимации по закону Кюри-Вейсса. На правой вставке: температурная зависимость теплоемкости C_p .

Кривая полевой зависимости намагниченности при низких температурах (рисунок 120) показывает интересную особенность фазы $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$: она ведет себя как парамагнетик при 6 К, то есть при $T > T_N$, и демонстрирует плато при 2 К, то есть при $T < T_N$. Значение намагниченности на плато соответствует примерно половине намагниченности насыщения $M_{\text{нас}}$, о чем свидетельствуют измерения намагниченности в импульсном поле, как показано на вставке к рисунку 120. Такое нетривиальное поведение может быть связано с наличием тетрамерных кластеров, образованных Mn^{2+}O_6 и Mn^{3+}O_5 полиэдрами (рисунок 117г). Кроме того, сравнение данных, полученных в статическом и импульсном магнитных полях, указывает на заметный магнитокалорический эффект в данном соединении при низких температурах. Эта особенность востребована в различных применениях магнитных материалов в современной криогенике [Evangelisti et al., 2011].

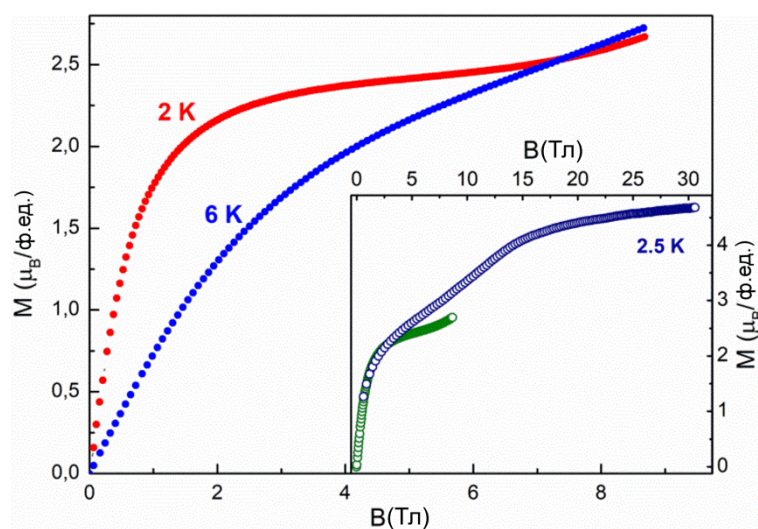


Рисунок 120. Полевые зависимости намагниченности для соединения $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ при 2 К и 6 К в статических полях; при 2.5 К в статическом и переменном магнитных полях (на вставке).

Описание кристаллической структуры $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ как нового члена морфотропного ряда $A^I\text{M}^{\text{III}}(\text{BP}_2\text{O}_8)\text{OH}$. Соединение (III) является первым Mn представителем семейства борофосфатов с общей формулой $A^I\text{M}^{\text{III}}(\text{BP}_2\text{O}_8)\text{OH}$. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ показан на рисунке 121. Он включает один VO_4 , два PO_4 тетраэдра, октаэдр MnO_6 и один атом Cs. Бор- и фосфор-кислородные тетраэдры сильно искажены. Длины связей В–О лежат в диапазоне 1.451 (5)–1.488 (4) Å со средним значением 1.473 (4) Å. Каждый тетраэдр PO_4 характеризуется двумя межатомными расстояниями Р–О, изменяющимися в интервале 1.507(2)–1.521(2) Å, и двумя увеличенными расстояниями

варирующими в пределах 1.534(2)–1.564(2)Å (Таблица 50). Средние значения расстояний P–O составляют 1.531 и 1.535 Å для P1- и P2-центрированных тетраэдров, соответственно.

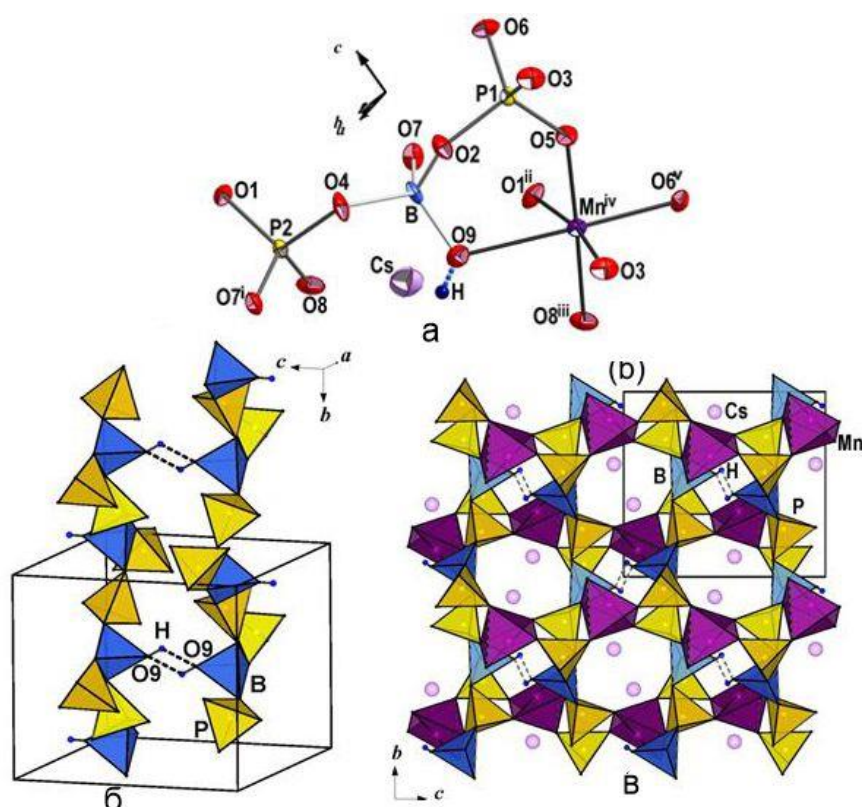


Рисунок 121. Основные структурные единицы для CsMn[BP₂O₈(OH)] (III). Эллипсоиды тепловых колебаний представлены с вероятностью 80% (коды симметрии см. в сноске к таблице 50); (б) разветвленные борофосфатные цепи, проходящие параллельно оси *b*; (с) проекция вдоль оси *a*.

Таблица 50. Межатомные расстояния и геометрия водородных связей в кристаллической структуре CsMn[BP₂O₈(OH)], (Å, °)

Cs1—O6 ⁱ	3.144 (2)	Mn—O5 ^v	1.896 (2)	P1—O2	1.564 (2)
Cs1—O4	3.156 (2)	Mn—O3 ⁱⁱ	1.896 (2)	P2—O8	1.514 (2)
Cs1—O6 ⁱⁱ	3.160 (2)	Mn—O8 ⁱⁱⁱ	1.917 (2)	P2—O1	1.521 (2)
Cs1—O3 ⁱⁱ	3.174 (2)	Mn—O1 ^{vi}	1.945 (2)	P2—O4	1.552 (2)
Cs1—O9	3.208 (3)	Mn—O6 ^{vii}	2.086 (2)	P2—O7 ⁱⁱⁱ	1.553 (2)
Cs1—O8 ⁱⁱⁱ	3.228 (2)	Mn—O9 ^v	2.361 (3)	B—O9	1.451 (4)
Cs1—O2 ⁱ	3.239 (2)	P1—O6	1.507 (2)	B—O2	1.472 (4)
Cs1—O2	3.250 (2)	P1—O3	1.517 (2)	B—O4	1.482 (4)
Cs1—O1 ⁱⁱⁱ	3.308 (2)	P1—O5	1.534 (2)	B—O7	1.488 (4)
Cs1—O5 ^{iv}	3.360 (2)				
<i>D</i> —H··· <i>A</i>	<i>D</i> —H (Å)	H··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> ··· <i>A</i> (Å)	<i>D</i> —H··· <i>A</i> (°)	
O9—H···O9 ^{viii}	0.88 (1)	2.48 (4)	3.215 (5)	141 (5)	

Коды операций симметрии: (i) $x, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $-x, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $x, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vii) $x, y+1, z$; (viii) $-x+1, -y, -z$

В ближайшем окружении атомы Mn имеют пять кислородных атомов с длинами связей Mn–O, варьирующими в интервале 1.896 (2) – 2.086 Å. Шестой атом O удален от атома Mn на расстояние 2.361(3) Å. Расчет суммы валентных усилий связи (Таблица П42) для Mn в октаэдрическом окружении дает слегка увеличенное значение, равное 3.26 Å. В случае альтернативной тетрагонально-пирамидальной координации для атомов Mn эта сумма составляет 3.05 со средним значением длин связей Mn–O, равным 1.947 Å. Это значение близко к теоретическому значению 1.93 Å для атомов марганца Mn^{3+} (Shannon, 1976). Заметим, что трехвалентное состояние является редким для марганца в неорганических соединениях. Среди них два синтетических фосфата: $MnH_3P_2O_6 \cdot 2H_2O$ [Cisarova et al., 1982], $MnHP_2O_7$ [Durif & Averbuch- Pouchot, 1982], а также минерал берманит $Mn(H_2O)_4Mn_2(OH)_2(PO_4)_2$ [Kampf & Moore, 1976] и синтетический аналог вильеита $NaMn_{3.5}(PO_4)_3$ [Якубович и др., 2005]; оба с ионами марганца в двух степенях окисления Mn^{2+} , Mn^{3+} . В кристаллической структуре берманита координация Mn^{3+} по кислороду описывается как [4 + 2] с четырьмя расстояниями Mn–O, варьирующими в интервале 1.887-1.960 Å, и двумя расстояниями в пределах 2.200–2.239 Å. Похожая координация наблюдается и в кристаллической структуре $MnHP_2O_6 \cdot 2H_2O$, где длины связей Mn–O распределяются по двум группам: четыре значения расстояний Mn–O равны ~1.90 Å, и два значения составляют ~ 2.23 Å. В структуре дифосфата $MnHP_2O_7$ ион Mn^{3+} имеет координацию [5 + 1] со средним значением длин связей Mn–O=1.947 Å и одним более длинным расстоянием, равным 2.433 Å. Сопоставимая координационная геометрия для Mn-центрированных полиэдров наблюдается и в кристаллической структуре синтезированного нами борофосфата.

Бор- и фосфор-кислородные тетраэдры, связываясь вершинами, образуют разветвленные цепочки, параллельные оси *b* (рисунок 121б). Такие цепочки объединяются с тетрагональными пирамидами MnO_5 с образованием смешанного анионного паракаркаса с каналами, параллельными направлениям [100] и [001] (рисунок 121с). Атомы цезия имеют десять атомов кислорода в ближайшем окружении с расстояниями атомов Cs–O, варьирующими от 3.144 (2) до 3.360 (2) Å со средним значением 3.223 Å. Ионы Cs^+ располагаются в каналах паракаркаса, компенсируя его отрицательный заряд. Атомы кислорода O9, координирующие атомы бора, образуют слабые асимметричные водородные связи O9–H...O9 с длиной донор-акцептор, равной 3.215(5) Å. Фактически, такие водородные связи соединяют соседние борофосфатные цепочки (рисунок 121б), что приводит к дополнительному усилению смешанного анионного паракаркаса. Описанная схема водородной связи в кристаллической структуре $CsMn[BP_2O_8(OH)]$ отличается от схемы в структурах других Cs-содержащих представителей семейства $A^I M^{III}[(BP_2O_8) OH]$.

Согласно данным, приведенным в таблице 51, для ряда изоструктурных соединений $\text{CsM}^{\text{III}}[(\text{BP}_2\text{O}_8)\text{OH}]$ наблюдается закономерное увеличение объемов элементарных ячеек при возрастании радиуса катиона M^{III} в ряду $\text{Al} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe}$. Кроме того, для Ga, Al и Fe-содержащих аналогов имеет место тенденция увеличения параметров элементарной ячейки a и c при уменьшении значений b и β с увеличением радиуса атомов M^{III} . Отклонение от этой тенденции для Mn аналога связано с сильным искажением полиэдра MnO_5 по сравнению с правильными октаэдрами MO_6 , где $M=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}$.

Таблица 51. Состав, кристаллографические параметры и некоторые межатомные расстояния для соединений семейства $\text{CsM}^{\text{III}}[(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{OH})]$, кристаллизующихся в пространственной группе $P2_1/c$, $Z=4$.

Соединение	Параметры элементарной ячейки a, b, c (Å), β (°)	$V, \text{Å}^3$	$M^{\text{III}} - \text{O}, \text{Å}$	Ионные радиусы $M^{\text{III}}, \text{Å}$	Ссылка
$\text{CsAl}[(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{OH})]$	9.207(1), 8.696(1), 9.469(1) $\beta=104.19(1)^\circ$	735.00(12)	1.831- 2.031	0.535 ^{[6]*}	Mi <i>et al.</i> , 2002
$\text{CsGa}[(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{OH})]$	9.259(1) 8.646(1) 9.615(1) 103.06(1)°	749.78(16)	1.909- 2.117	0.620 ^[6]	Mi <i>et al.</i> , 2003
$\text{CsMn}[(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{OH})]$	9.1494(3), 8.6991(2), 9.6413(3) 100.141(2)°	755.38(2)	1.896- 2.086 +2.361	0.580 ^[5] 0.645 ^[6]	данная работа
$\text{CsFe}[(\text{BP}_2\text{O}_8)(\text{OH})]$	9.351(2), 8.631(4), 9.763(2) $\beta=102.58(2)^\circ$	769.0(4)	1.950- 2.180	0.645 ^[6]	Engelhardt & Kniep, 1999

* координационное число

Взаимосвязи структурные особенности - состав кристаллизационной среды.

Кристаллические структуры соединений (I) - (III) включают цепочечные борофосфатные фрагменты с соотношением бора к фосфору 1: 2, согласно систематике, предложенной в работе [Ewald et al., 2007]. Закономерно, что такие борофосфатные цепочки состоят из идентичных основных строительных блоков (BBU-basic building unit), а именно тримеров из тетраэдров, связанных кислородными вершинами $\text{P}\text{O}_4\text{-BO}_4\text{-P}\text{O}_4$ (рисунки 115а, 117а, 121а), поскольку вышеперечисленные фазы были получены в близких экспериментальных условиях. Такие тримеры связываются различными способами с образованием одномерных анионных фрагментов разных типов. Так, если тримеры конденсируются с обобществлением двух общих вершин, образуется одномерный анионный фрагмент, состоящий из четырехчленных колец, как в случае соединений (I) и (II) (рисунки 115б, 117б). Разница между этими борофосфатными цепочками заключается в степени их протонирования и конформации. В случае (I) цепочки – «прямые» и два атома кислорода фосфатных тетраэдров протонированы. В случае фазы (II) борофосфатные цепочки «скручены» и группы OH отсутствуют.

Борофосфатные цепочки в структуре соединения (III) также состоят из тримеров $\text{P1O}_4\text{-VO}_4\text{-P2O}_4$, но в этом случае два соседних фрагмента имеют только одну общую вершину. Такой механизм объединения приводит к образованию более электроотрицательных цепочечных анионных фрагментов $[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]^{4-}$, по сравнению с цепочками $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$ в структуре (II) (рисунок 121б).

Сравнительный анализ кристаллических структур (I-III) с учетом состава исходных кристаллизационных сред позволил реконструировать последовательность кристаллизации полученных фаз. В результате первого эксперимента были получены две безмарганцевые фазы BPO_4 и $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$ (I) (схема 1). Увеличение молярного отношения Mn в системе (и при замене MnCl_2 на Mn_2CO_3) привело к кристаллизации двух фаз, содержащих марганец: $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ (III). Очевидно, что BPO_4 кристаллизовался в первом эксперименте, тогда как H_3BO_3 был идентифицирован во втором опыте, так как отношение P/V было выше в первом случае. При этом увеличение температуры, по-видимому, способствовало кристаллизации борофосфата с трехвалентным марганцем. В работе [Huang et al., 2001] сообщалось, что борофосфаты $(\text{NH}_4)_{0.4}\text{Fe}^{\text{II}}_{0.55}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{III}}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ были получены в гидротермальных условиях при температуре 180°C . Увеличение температуры до 220°C , привело к доминированию второй фазы. Аналогично, и в наших экспериментах фаза с катионами трехвалентного марганца кристаллизовалась при более высокой температуре. По мере охлаждения кристаллизационной среды образуется борофосфат Mn^{II} со спиральными борофосфатными цепочками $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}$. Эта фаза $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ может захватывать оставшиеся в катионы Mn^{III} для стабилизации кристаллической структуры. Когда количество Mn в кристаллизационной среде уменьшается с одновременным уменьшением содержания В по отношению к Р, хиральные борофосфатные цепочки, построенные из четырехчленных колец, превращаются в прямые фрагменты. Возможно, увеличение количества борной кислоты H_3BO_3 в исходном расплаве влияет на возникновение хиральности борофосфатных цепей. Известно, что борная кислота способствует, например, «закручиванию» молекул поливинилового спирта [Lagaly, 1986; Kim & Carty 2002].

молярные доли					
	Cs	Mn	B	P	
① опыт	1	1	2	5	$\text{BPO}_4, \text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$ (I)
② опыт	1	2	2	3	$\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ (II), H_3BO_3 , $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ (III)

Схема 1. Схема взаимосвязи между молярным составом среды кристаллизации и получаемыми продуктами.

Факт возможного влияния борной кислоты на формирование хиральных фрагментов замечен на примере двух цинкборофосфатов с топологией борофосфатных цепочек, аналогичных наблюдаемым для наших соединений: со спиральными цепочками (CZP топология) и прямыми (CIZ топология). Оба соединения были синтезированы в гидротермальных условиях при температуре 180°C, но в первом случае количество борной кислоты было выше. Безусловно, необходимы дальнейшие исследования для понимания происхождения хиральности борофосфатных цепей.

4.2. Магнитное поведение представителей семейства борофосфатов

$A_{2+2x}(H_2O)_yM_3[B_4P_6O_{24}(O_xH_{1-x})_2]$, где $A = Cs, Rb$; $M = Ni, Cu, (Ni, Fe), Mn$, обусловленное кластерными и цепочечными фрагментами из катионов переходных металлов их кристаллических структур.

Получение и рентгеноструктурный анализ. Три новых соединения $Cs_2Cu_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ (I), $Cs_2Ni_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ (II) и $Rb_2Ni_{2.5}Fe_{0.5}(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ (III) были получены методом гидротермального синтеза. Смесь реактивов CsH_2PO_4 или Rb_2CO_3 , CuO или NiO , $FeCl_3$, H_3BO_3 тщательно перетирали, добавляли H_3PO_4 (85%) и загружали в 25 мл автоклавы из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. Молярные соотношения компонентов составили Cs: Cu: P: B = 2: 3: 6: 10; Cs: Ni: P: B = 2: 3: 6: 6 и Cs: Ni: Fe: P: B = 2: 2.25: 0.75: 6: 6 для (I), (II) и (III), соответственно. Максимальные температуры нагрева достигали 473 и 493 К для синтеза Cu и Ni аналогов, соответственно. Продолжительность синтеза составила 14 дней, затем автоклавы охлаждали до комнатной температуры. Продукты кристаллизации были вымыты и высушены на воздухе. Кристаллы (I) представляли собой светло-голубые, прозрачные столбчатые индивиды (рисунок 122) с максимальным размером вдоль удлинения до 0.4 мм, кристаллы соединения (II) – желтовато-зеленые пластинки (размером до 0.1x0.1x0.03 мм) и (III) - светло-зеленые прямоугольные пластинки размером до 0.4x0.2x0.03 мм. Качественный рентгеноспектральный анализ подтвердил присутствие P, O во всех образцах и Cs, Cu в (I); Cs, Ni в (II); Rb, Ni, Fe в (III) образцах. Для (III) определялось также количественное соотношение Rb: Fe: Ni: P: O, которое в атомных % представлено в таблице П43 и близко к соотношению 2: 0.5: 2.5: 6: 28.

Для рентгеноструктурных исследований монокристалльные зерна трех новых борофосфатов отбирались под поляризационным микроскопом. В Таблице 52 приведены кристаллографические параметры изученных соединений, а также условия проведения рентгеновских экспериментов и результаты уточнения кристаллических структур. Структуры

были решены прямыми методами в пространственной группе $Pbca$ и уточнены по данным F^2 в анизотропном приближении для всех атомов, исключая атомы водорода. Кристаллографически

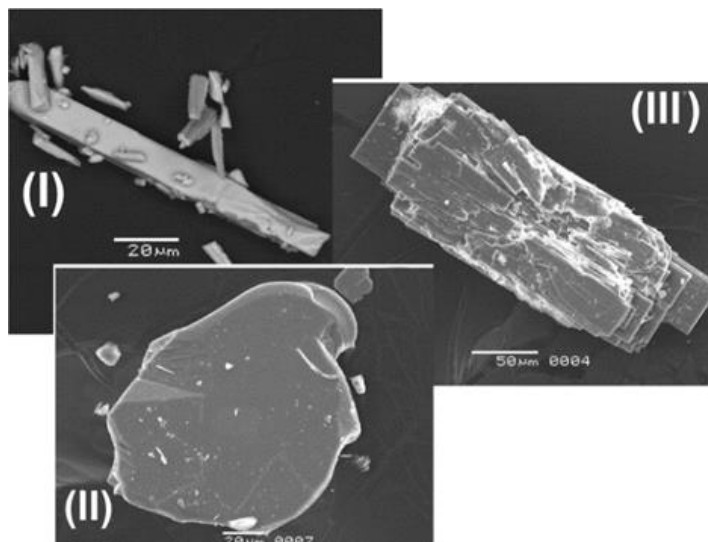


Рисунок 122. Фото кристаллов борофосфатов (I), (II) и (III) (СЭМ), показывающие их габитус

независимые позиции одного атома Н, образующего гидроксильную группу, и двух атомов молекулы воды были выявлены на разностном синтезе Фурье и уточнены в изотропном приближении. Длины связей О–Н фиксировались до эмпирических значений в диапазоне от 0.85 до 0.92 Å. На основе анализа разностного синтеза Фурье были локализованы дополнительные позиции катионов щелочных металлов A_2 и A_3 на небольших расстояниях от основных позиций, A_1 , занятых катионами Cs и Rb для (I, II) и (III) фаз, соответственно. Заселенности данных позиций, а именно: A_1 , A_2 и A_3 , уточнялись с помощью команды SUMP (программного комплекса SHELXT) с учетом суммарной их заселенности, равной единице. Уточненные значения заселенностей составили 0.673(9), 0.155(7) и 0.172(9) для (I); 0.62 (2), 0.22 (1) и 0,16 (2) для (II); 0.744 (7), 0.127 (4) и 0.129 (7) для (III). Эти значения округлялись до второго знака после запятой и фиксировались. В кристаллической структуре фазы (III) позиция M_2 статистически занята атомами никеля и железа, уточнение факторов заселенности привело к значениям Ni:Fe = 0.50(3):0.50(3), что позволило установить кристаллохимическую формулу соединения (III), как $Rb_2\{Ni_2(Ni_{0.5}Fe_{0.5})(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]\}$. Химическая формула может быть записана, как $Rb_2Ni_{2.5}Fe_{0.5}(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$. Тепловые анизотропные поправки разупорядоченных атомов щелочных металлов и переходных (типа M_2 в структуре (III) уточнены при использовании ограничения EADP. Кроме этого, ограничения типа EADP были использованы для пар атомов кислорода и бора, связанных псевдосимметрией, а именно O7/O9, O12/O3 и B1/B2 в случае (III); O5/O11, O4/O10 и B1/B2 для (II). Результирующие значения координат базисных атомов с тепловыми поправками представлены в таблицах П44-46, межатомные расстояния и геометрические характеристики водородных связей - в таблицах

П47, П48; результаты расчета баланса валентностей связей в таблице П49, которые подтверждают правильность выявленного положения групп OH и H_2O и валентность переходных металлов.

Однофазность синтезированных образцов подтверждалась методом РФА. Экспериментальные дифрактограммы представлены на рисунках 123-125 и находятся в хорошем согласии с теоретическими спектрами, рассчитанными по монокристалльным данным. Два непроиндицированных отражения с интенсивностью $I/I_0 \sim 4\%$ и $I/I_0 \sim 6\%$ присутствовали на дифрактограмме образца (III), что может быть связано с присутствием небольшого количества примеси белого цвета, наблюдаемого на поверхности кристаллов. Параметры элементарных ячеек (I)-(III) соединений по порошковым данным представлены в таблице 53. Они определялись стандартным методом уточнения наименьших квадратов с помощью программы "UnitCell» [Holland & Redfern, 1997] при использовании значений 2θ для 30-35 отражений. Параметры элементарных ячеек прокаленных образцов (I), (II) были уточнены с использованием отражений с $I/I_0 > 5\%$. Термическое поведение образцов (I) и (II) исследовали с помощью термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализов на дериватографе Q-1500D (Венгрия) на воздухе со скоростью нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1000°C . Масса исследуемых образцов составила 94.6 мг (I) и 96.8 мг (II).

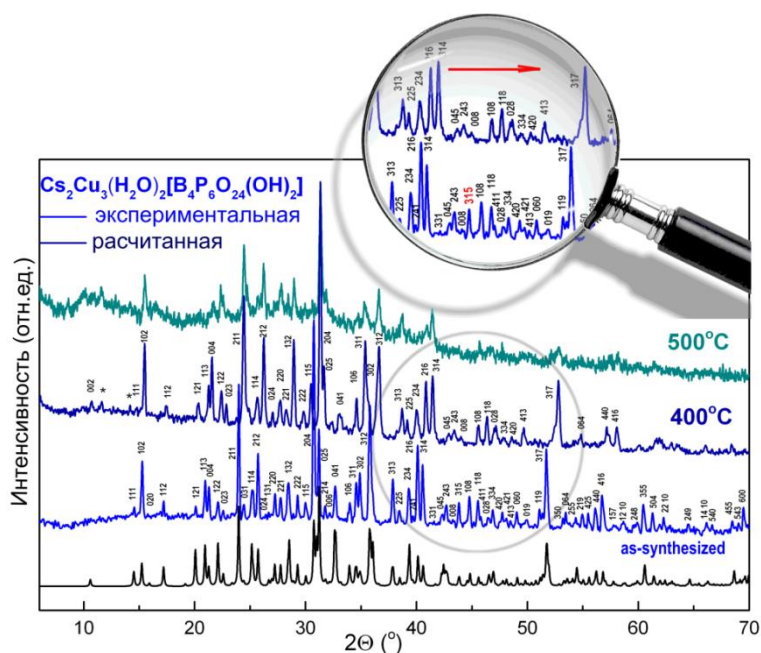


Рисунок 123. Теоретическая и экспериментальные дифрактограммы для $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (I): синтезированного и прокаленного при 400°C и 500°C . Знаком * обозначены непроиндицированные пики с $I/I_0 \leq 4\%$. На вставке показано смещение дифракционных линий в сторону больших углов 2θ для прокаленного при 400°C образца, по сравнению с синтезированным; индекс пика, который отсутствует на дифракционной картине прокаленного при 400°C образца, выделен красным цветом.

Таблица 52. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры борофосфатов (I), (II) и (III)

Номер соединения	(I)	(II)	(III)
Химическая формула	$\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	$\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	$\text{Rb}_2\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$
M (г/моль)	1139.55	1125.06	1027.32
Симметрия, пр. группа; температура (К)	Ромбическая, <i>Pbca</i> ; 293		
a, b, c (Å)	9.4057 (5), 12.9274 (5), 19.3912 (9)	9.5200 (4), 12.2546 (5), 19.9660 (6)	9.4599 (4), 12.2035 (4), 19.9085 (6)
V (Å ³), Z	2357.80 (19), 4	2329.31 (15), 4	2298.31 (14), 4
Коэффициент поглощения μ (мм ⁻¹)	6.26	6.02	7.09
Размер кристалла (мм)	$0.18 \times 0.06 \times 0.04$	$0.09 \times 0.06 \times 0.03$	$0.09 \times 0.06 \times 0.03$
Дифрактометр, излучение	Xcalibur-S-CCD, Mo K α		
Учет поглощения	эмпирический		
T_{\max}, T_{\min}	0.794, 0.513	0.716, 0.600	0.696, 0.399
θ_{\max} [deg]	29.998	27.496	24.976
Пределы h, k, l	$-13 \leq h \leq 12, -17 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 12, -15 \leq k \leq 15, -25 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$
Число отражений: измеренных, независимых, наблюдаемых с [$I > 2\sigma(I)$]	29733, 3390, 2606	36893, 2670, 2423	15465, 2023, 1808
$R_{\text{int}}, R_{\sigma}$	0.074, 0.056	0.116, 0.049	0.088, 0.050
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.703	0.650	0.594
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.044, 0.082, 1.08	0.066, 0.103, 1.29	0.062, 0.097, 1.31
Число отражений/уточняемых параметров/ограничений	3390/214/3	2670/197/3	2023/196/3
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.03P)^2 + 0.14P]$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0238P)^2 + 15.1911P]$ где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.014P)^2 + 14.0253P]$
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	1.00, -0.89	0.98, -0.99	0.76, -0.81

Образец	Химическая формула	Параметры элементарной ячейки			$V(\text{Å}^3)$
		$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	
(I) синт. 400°C	$\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	9.4209(9)	12.952(1)	19.429(1)	2370.7(2)
		9.179(3)	12.731(4)	19.070(4)	2228.4(9)
(II) синт. 400°C	$\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	9.518(1)	12.264(2)	19.961(1)	2329.9(3)
		9.517(2)	12.253(2)	19.957(2)	2327.2(4)
(III)	$\text{Rb}_2\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	9.466(1)	12.196(1)	19.908(1)	2298.3(11)

*только синтезированные; ** прокаленные при 400°

Описание кристаллических структур. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что фазы (I), (II), (III) изоструктурны и принадлежат семейству борофосфатов $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, включающему два кобальтовых аналога рубидия и цезия, изученных ранее [Engelhardt et al., 2000; Menezes et al., 2009]. Основными структурными фрагментами названных соединений являются борофосфатные слои из связанных вершинами PO_4 и BO_4 тетраэдров, так что основной строительной единицей является группировка $[\text{BO}_4(\text{PO}_4)_2]$ (Рисунок 126). Тетраэдры бора и фосфора искажены. Межатомные расстояния бор–кислород лежат в диапазоне 1.452 (5) - 1.488 (5) Å (I) / 1.434(8) - 1.492(8) Å (II) / 1.437(9) - 1.488(8) Å (III) с одинаковым средним значением 1.47 Å для всех соединений. Межатомные расстояния фосфор–кислород изменяются в интервалах 1.500(2) – 1.563 (3) Å (I) / 1.501(5) – 1.571(5) Å (II) / 1.491(5) – 1.574(5) Å (III) (Таблица П47). Наблюдаемый разброс длин связей P–O является обычным в кристаллических структурах борофосфатов.

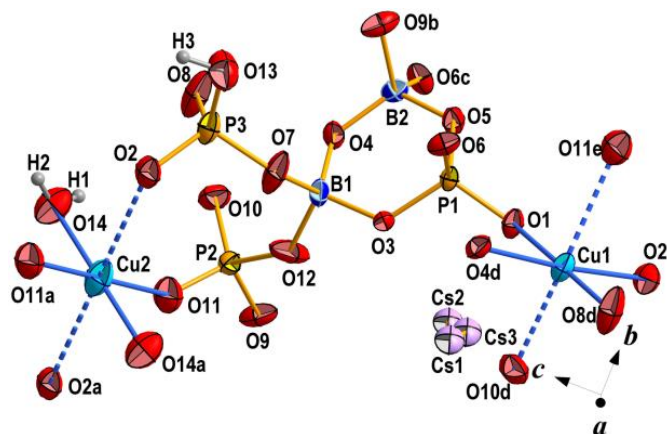


Рисунок 126. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$. Эллипсоиды тепловых колебаний представлены с вероятностью 90%. Коды операций симметрии: (a) $1-x, -y, 1-z$; (b) $1/2-x, 1/2+y, z$; (c) $x-1/2, y, 1/2-z$; (d) $1/2+x, y, 1/2-z$; (e) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$; (f) $x, 1/2-y, z-1/2$.

Атомы переходного металла занимают две симметрично-независимые позиции, $M1$ (в общем положении) и $M2$ (в частном), оба находятся в октаэдрической координации по кислороду, два из которых принадлежат молекулам воды. В случае соединений (II) и (III) полиэдры $M1\text{O}_6$ слегка искажены (рисунок 127, нижняя часть). Расстояния $M1\text{--O}$ варьируют от 1.986 (4) до 2.222(4) Å (II) и от 1.976(5) до 2.130(4) Å (III) со средним значением, равным 2.07

Å в структурах обеих фаз. Эти значения чуть больше суммы ионных радиусов Ni^{2+} и O^{2-} , равной 2.04 Å [Shannon, 1976]. Октаэдр $M2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ более искажен, по сравнению с $M1\text{O}_6$. Заметим, что $M2$ позиция является смешанной в структуре фазы (III) и занята атомами Fe и Ni в равном соотношении; в то время как в структуре (II), обсуждаемая позиция полностью заселена атомами Ni. Расстояния $M2\text{--O}$ лежат в интервале 1.995 (4) - 2.248 (5) Å (среднее значение 2.12 Å) (II) Å/2.011(5) - 2.271(5) Å (среднее 2,13 Å) (III). В кристаллической структуре медного аналога (I) $M1$ - и $M2$ -центрированные кислородные октаэдры сильно искажены (рисунок 127) в соответствии с эффектом Яна-Теллера для катионов Cu^{2+} с конфигурацией d^9 . Полиэдр атомов позиции Cu1 представляет собой квадратную бипирамиду с четырьмя кратчайшими расстояниями $\text{Cu}\text{--O}$, изменяющимися в интервале 1.906(3) - 2.030(2) Å, и двумя более длинными контактами, равными 2.266(3) и 2.524(3) Å. Атомы меди в позиции Cu2 описываются КЧ=4+2: с четырьмя контактами, варьирующими от 1.944(3) до 1.962(3), и двумя дополнительными апикальными атомами кислорода на расстоянии 2.534(3) Å. Октаэдры переходных металлов, два $M1\text{O}_6$ и $M2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, чередуясь, связываются по ребру, образуя трехчленный кластер (рисунок 126).

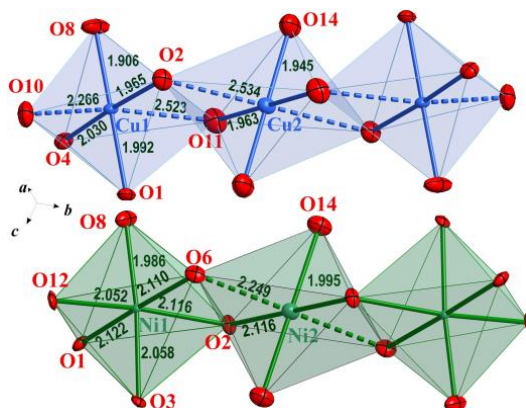


Рисунок 127. Тримеры из октаэдров переходных металлов в кристаллических структурах соединений $A_2M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где $M=\text{Cu}$, Ni. Сплошными линиями обозначены кратчайшие расстояния $M1\text{--O}$, пунктирными - более длинные. Приведены значения расстояний $M1\text{--O}$ в ангстремах.

В кристаллических структурах всех изученных аналогов, позиция атомов щелочного металла, расщеплена на три подпозиции. Позиции $A2(A3)$ локализованы на расстояниях 0.493(0.380)/0.537 (0.327)/0.842 (0.657) Å (для (I)/(II)/(III) фаз, соответственно) относительно позиции $A1$. Ближайшее координационное окружение катионов рубидия (для III) включает восемь атомов кислорода с расстояниями $\text{Rb}\text{--O}$, варьирующими в интервале 2.817(12) - 3.610 (11) Å, при этом один атом кислорода принадлежит молекуле воды, а другой образует гидроксильную группу. Число ближайших соседей, атомов кислорода, для расщепленных

позиций атомов цезия изменяется от 8 до 11 с расстояниями Cs – O в интервалах 3.069 (5) – 3.771(3) Å и 2.960(13) – 3.733(11) Å для (I) и (II), соответственно (таблица П47).

Тетраэдры бора и фосфора, связываясь вершинами, образуют анионные борофосфатные слои состава $[B_4P_6O_{24}(OH)_2]_8$, перпендикулярные направлению [001] (рисунок 128а). Эти слои объединяются с тримерами $M_3O_{12}(H_2O)_2$ в смешанный анионный каркас. Отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами щелочных металлов Cs^+ (I, II)/ Rb^+ (III), расположенными в каналах, вытянутых вдоль оси *b* элементарной ячейки (Рисунок 129). Схема водородных связей похожа на схему в изоструктурных соединениях кобальта. Атомы кислорода O14, принадлежащие молекулам воды и координирующие катионы *M*2, служат донором для двух водородных связей с атомами кислорода O13 и O3 (рисунок 128б). Заметим, что атом O13 является «висячей» вершиной тетраэдра $[P_3O_4]$, тогда как атом O3 участвует в координации октаэдра $M1O_6$. Кроме того, атом O13 образует сильные асимметричные водородные связи с атомом O12, который координирует $M1O_6$ -октаэдр. Таким образом, наблюдаемые водородные связи укрепляют смешанный анионный каркас обсуждаемых борофосфатов.

Учитывая полученные нами данные, семейство борофосфатов с общей формулой $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ включает шесть соединений (Таблица 54). Закономерно, что с увеличением радиуса щелочного металла в ряду $Rb \rightarrow Cs$ наблюдается увеличение объемов и параметров элементарных ячеек. При этом различие в значениях параметров элементарных ячеек борофосфатов с такими переходными металлами, как Ni, (Ni, Fe) и Co малы, в то время, как Cu-аналог демонстрирует наибольшее значение параметра *a* и наименьшее значение параметра *c*. Такое исключение медного борофосфата из наблюдаемой тенденции для Ni, (Ni, Fe) и Co – содержащих членов семейства связано с сильным искажением полиэдров CuO_{4+2} вследствие эффекта Яна-Тейлера (рисунок 127).

Таблица 54. Состав и кристаллохимические характеристики борофосфатов семейства $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$, кристаллизующихся в пространственной группе *Pbca*, *Z*=4

Формула	Параметры элементарной ячейки			Ссылка
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å) <i>V</i> (Å ³)	<i>c</i> (Å)	
$Rb_2Co_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$	9.501(1)	12.272(2) 2340.6(5)	20.074(2)	0.61 Engelhardt et al., 2000;
$Cs_2Co_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$	9.5526(4)	12.3190(4) 2366.8(1)	20.1123(8)	0.61 Menezes et al., 2009
$Cs_2Cu_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$	9.4057(5)	12.9274(5) 2357.8(2)	19.3912(8)	0.67
$Cs_2Ni_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$	9.5200(4)	12.2546(5) 2329.31(15)	19.9660(6)	0.61 Shvanskaya et al., 2019
$Rb_2Ni_{2.5}Fe_{0.5}(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$	9.4603(4)	12.2033(4) 2298.42(14)	19.9089(6)	0.61

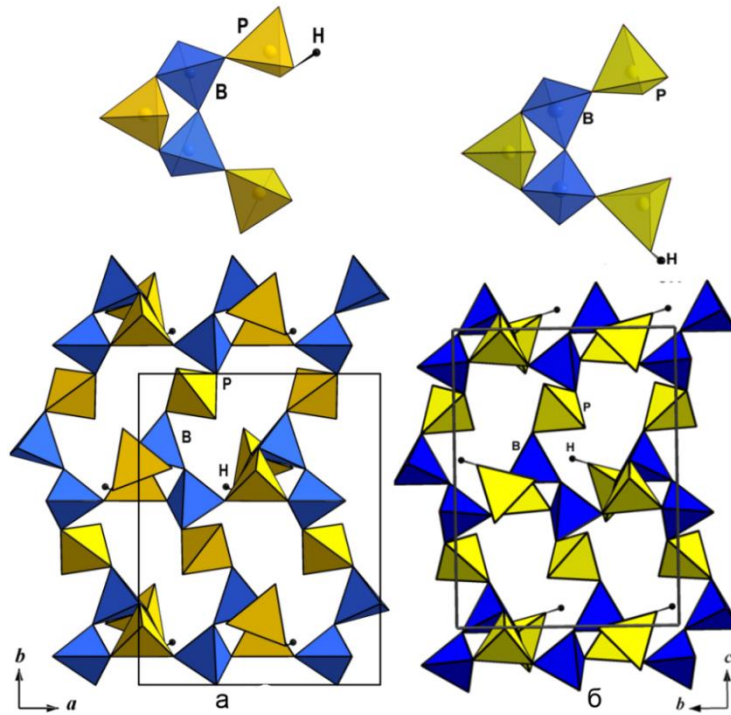


Рисунок 128. Топологически идентичные борофосфатные слои в кристаллических структурах (а) $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ и $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$. Вверху показан независимый борофосфатный блок.

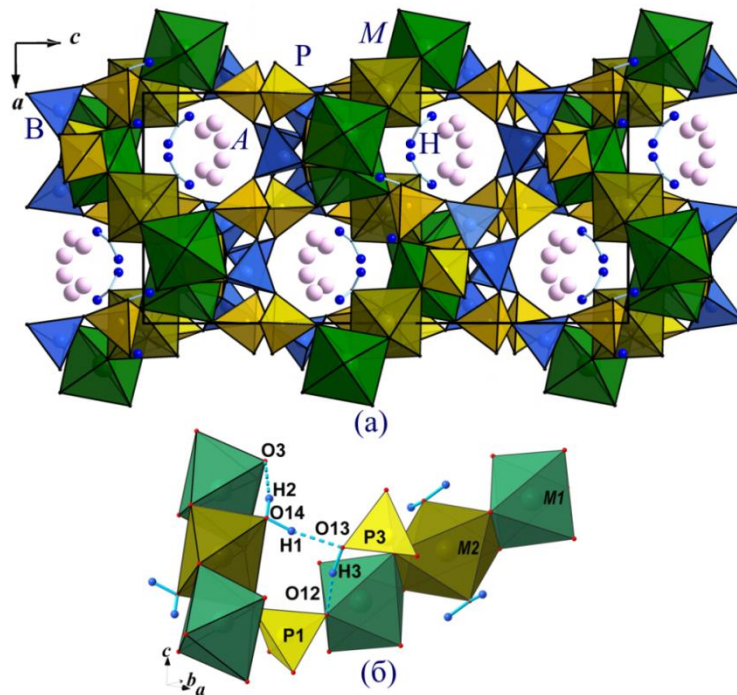


Рисунок 129. Кристаллическая структура $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где $\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$ соединений. а) смешанный анионный каркас с каналами, вмещающими атомы щелочных металлов (Rb/Cs) и вытянутыми в направлении $[010]$; проекция xz ; б) схема водородных связей.

Гидротермальным методом при температуре 553 К Димитровой О.В. и Волковым А.С. были получены бесцветные столбчатые кристаллы нового марганец-содержащий борофосфата с формулой $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ [Yakubovich et al., 2017], близкой к формулам борофосфатов, описанным выше. Микрорентгеноспектральный анализ кристаллов новой фазы проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 7 нА, выявленное соотношение атомов Rb:Mn:P:B:O было близко к 1:1.5:3:2:15, что находится в соответствии с результатами проведенных рентгеноструктурных исследований.

$\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ также кристаллизуется в ромбической сингонии, но в другой пространственной группе, по сравнению с медь- и никель-содержащими фазами. Анализ экспериментального набора рентгеновских отражений монокристалла $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ с помощью программного комплекса CrysAlisPro12 показал, что исследуемый кристалл является немероздрическим двойником, компоненты которого развернуты друг относительно друга на угол 8.5° . Отражения от разных компонентов двойника были разделены в новом наборе, 12% отражений с частичным перекрытием, для которых отдельные вклады не могли быть выявлены, были удалены. Кристаллическая структура была решена прямыми методами в пространственной группе *Pbcn* и уточнена с помощью программы SHELX на основе интенсивностей, разделенных для каждого двойникового компонента в файле отражений HKLF5.

Положение одного независимого атома водорода, образующего гидроксильную группу, было определено из разностного синтеза Фурье, позиция уточнена в изотропном приближении, длина связи O–H фиксирована жесткими ограничениями до эмпирического значения 0,85 Å. Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры рубидий марганцевого борофосфата представлены в Таблице 55, координаты атомов с тепловыми поправками и рассчитанные на основе координат межатомные расстояния представлены в таблицах П50 и 56 соответственно. В таблице П51 содержатся результаты расчета баланса валентных усилий, подтверждающие валентное состояние марганца $2+$, а также наличие OH групп и молекул воды. Согласно нашей структурной модели, позиция кислорода O10 соответствует смешанной позиции, заселенной O:OH в соотношении 0.13:0.87. Кристаллохимическая формула, полученная в результате уточнения: $\text{Rb}_{2.26}(\text{H}_2\text{O})_{0.76}\{\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}((\text{OH})_{1.74}\text{O}_{0.26})_2]\}$. Идеализированную формулу можно записать как $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$.

Таблица 55. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры борофосфата рубидия и меди

Химическая формула	$\text{Rb}_{2.26}(\text{H}_2\text{O})_{0.76}\{\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}((\text{OH})_{1.74}\text{O}_{0.26})_2]\}$
M_r	1017.1
Сингония, пространственная группа	Ромбическая, <i>Pbcn</i>
Temperature (K)	298
a, b, c (Å)	20.0755 (12), 9.1512 (8), 12.2568 (7)
V (Å ³), Z	2251.8 (3), 4
Radiation type	Mo Ka
μ (мм ⁻¹)	7.07
Размер кристалла (мм)	0.11 × 0.04 × 0.02
Диффрактометр	Xcalibur, Sapphire3
Учет поглощения	эмпирический
T_{\min}, T_{\max}	0.574, 0.847
Число измеренных, независимых, наблюдаемых с [$I > 2s(I)$]	6312, 2584, 1891
отражений	
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.650
$R[F^2 > 2s(F^2)], wR(F^2), S$	0.057, 0.086, 0.66
Число отражений/параметров/ограничений	6312/178/1
ρ_{\max}, ρ_{\min} (e Å ⁻³)	1.60, -1.24

Таблица 56. Межатомные расстояния характеристики водородных связей в кристаллической структуре $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$

P1 тетраэдр		P2 тетраэдр		P3 тетраэдр	
P1 – O8	1.494(5)	P2 – O6	1.510(6)	P3 – O7	1.505(5)
O2	1.548(5)	O3	1.522(7)	O12	1.531(6)
O9	1.548(6)	O4	1.547(6)	O11	1.537(6)
O5	1.554(6)	O1	1.551(5)	O10	1.556(7)
B1 тетраэдр		B2 тетраэдр		Mn1 октаэдр	
B1 – O13	1.444(11)	B2 – O13	1.445(11)	Mn1 – O6	2.117(4)
O9	1.476(11)	O2	1.463(10)	O12	2.156(5)
O5	1.480(12)	O13	1.485(11)	O8	2.157(6)
O1	1.491(11)	O11	1.486(11)	O3	2.189(4)
				O13	2.214(5)
				O12	2.259(6)
Mn2 тетраэдр		Rb1 полиэдр		Rb2 полиэдр	
Mn2 – O7	2.079(7)x2	Rb1 – O7	2.900(6)	Rb2 – O14	2.45(2)
O3	2.107(5)x2	O9	2.906(5)	O9	2.964(9)
		O2	2.931(5)	O8	3.015(9)
		O5	2.985(5)	O7	3.120(10)
Rb3 полиэдр		O8	2.995(5)	O10	3.163(10)
Rb3 – O10	2.604(6)x2	O14	3.09(2)	O2	3.256(9)
O6	2.929(9)x2	O1	3.248(6)		
O7	3.315(9)	O3	3.278(7)		
$D-H\cdots A$		$D-H$		$H\cdots A$	
O10—H1 \cdots O10	0.845(16)	1.87(7)	2.566(15)	139(10)	

В кристаллической структуре $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ катионы переходного металла, как и в структурах выше описанных Cu-, Ni-, (Ni,Fe)-борофосфатов, занимают две независимые позиции. Атомы марганца демонстрируют сильно искаженную октаэдрическую координацию (рисунок 130). Расстояния Mn–O находятся в интервале 2.117 (4) – 2.260 (6) Å для Mn1; атомы позиции Mn2 располагаются на оси второго порядка и окружены четырьмя атомами O, образующими тетраэдр с длинами связей Mn2 – O, равными 2.079 (6) и 2.107 (5) Å. Два дополнительных атома O находятся на больших расстояниях 2.940 (6) Å (рисунок 130). Заметим, что тетраэдрическая координация для Mn^{2+} редко встречается в структурах неорганических соединений, например, описана для KMnPO_4 и RbMnPO_4 [Luján et al., 1995; Ben Yahia et al., 2007]. В отличие от соединений $A_2M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где $A = \text{Cs}, \text{Rb}$; $M = \text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$ с тримерами из октаэдров MO_6 , связанных ребрами, в структуре $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$, пары делящих ребра Mn1O_6 октаэдров и Mn2O_4 тетраэдров, чередуясь и связываясь вершинами, формируют гофрированные цепочки, вытянутые вдоль оси c (рисунок 130) кристаллической структуры. Борофосфатные слои рубидий-марганец содержащей фазы топологически идентичны борофосфатным фрагментам в структурах семейства $A_2M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где ($A = \text{Cs}, \text{Rb}$; $M = \text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$) и отличаются положением гидроксильной группы и степенью протонированности борофосфатных слоев (рисунок 128б). Согласно нашим данным, гидроксильные группы заменяют один из атомов O в вершинах O10 тетраэдров P_3O_4 , так что отношение $\text{O}:\text{OH}=0.13:0.87$. В результате соседние в направлении $[010]$ тетраэдры $[\text{HPO}_4]$ соединяются посредством $\text{O10}—\text{H1}\cdots\text{O10}$ связей (рисунок 131б), классифицируемых как сильные (Таблица 56). В итоге, состав двумерного борофосфатного фрагмента соответствует $[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_{1.74}\text{O}_{0.26}]$. Марганцевые цепочки объединяются с борофосфатными слоями, образуя трехмерную постройку (рисунок 131б, в), дополнительно укрепленную водородными связями, с каналами вдоль направления $[001]$. Каналы, имеющие отличную форму от каналов в структурах Ni, Cu, (Ni, Fe) – борофосфатов, вмещают катионы Rb^+ и молекулы воды, H_2O (рисунок 131д). Формула рубидий марганцевого борофосфата может быть записана в виде $A_{2+2x}(\text{H}_2\text{O})_yM_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O}_x\text{H}_{1-x})_2]$, из которой явно следует разница в количестве содержащихся молекул воды, гидроксильных групп и катионов щелочного металла, по сравнению с формулой никель- и медь-содержащих борофосфатов, $A_2M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$. Закономерно, что меньший по величине заряд каркаса соединения $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ компенсируется большим количеством катионов рубидия в каналах кристаллической структуры. Таким образом, смешанные анионные постройки $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ и Ni, Cu, (Ni, Fe), Co-содержащих $A_2M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ соединений состоят из топологически идентичных борофосфатных слоев, объединяющихся в каркас посредством $1D$ (цепочки) и $0D$ (изолированные тримеры) фрагментов переходных

металлов (рисунок 131), соответственно, и отличаются степенью гидратированности каркаса, заряд которого компенсируется разным количеством катионов щелочного металла.

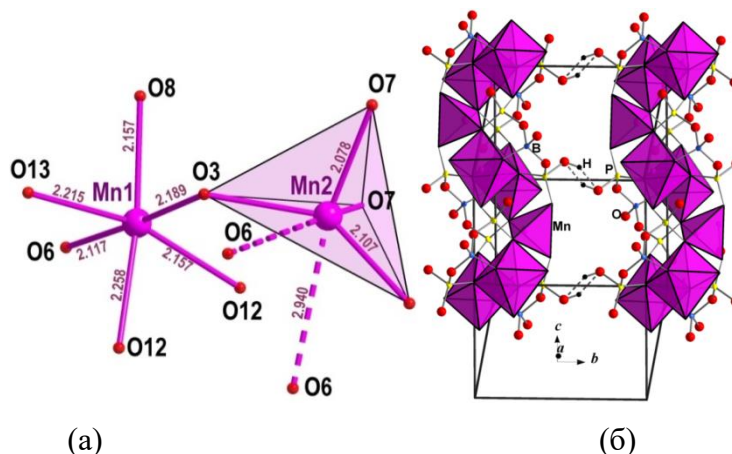


Рисунок 130. Марганец-содержащие фрагменты кристаллической структуры $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$: (а) октаэдрическая и тетраэдрическая координация марганца, показаны длины связей $\text{Mn}-\text{O}$ в Å; (б) цепочки из Mn1O_6 - Mn1O_6 димеров и MnO_4 тетраэдров, связанных с VO_4 и PO_4 тетраэдрами.

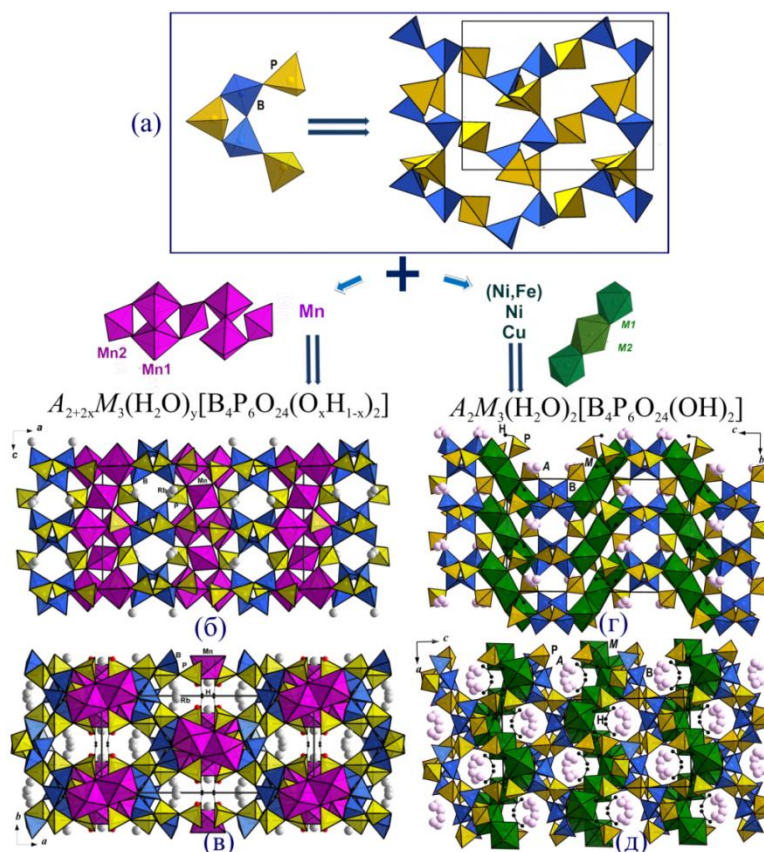


Рисунок 131. Схема объединения борофосфатных фрагментов $[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ с кластерами переходных металлов с образованием каркасов кристаллических структур $\text{A}_{2+2x}(\text{H}_2\text{O})_y\text{M}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O}_x\text{H}_{1-x})_2]$, где $\text{A}=\text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$ и Mn . Борофосфатный слой (а). Кристаллические структуры: марганцевого борофосфата в проекциях xz (б) и xy (в); медь-, никель-содержащих борофосфатов в проекциях yz (г) и xz (д).

$\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ (I), $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ (II) и их поведение при нагревании исследовались методами ДТА и ТГА. Разложение образцов протекало в две стадии. Для Cu-содержащего аналога, первая потеря массы на 3.7% наблюдалась в интервале 200 - 420° С с максимумом при температуре 370° С, что связано с потерей молекул воды. Соответствующая стадия для Ni-содержащего борофосфата (потеря массы 3.6%) отличалась более высокими температурами, интервал от 470 до 540° С (с максимумом при 495° С) (рисунок 132). На втором этапе образцы постепенно теряли около 1.7%/1% при 600° С/720° С для (I)/(II), соответственно. Эндотермические пики при 495° (I)/660° С (II) обусловлены удалением гидроксильных групп. Дальнейшее нагревание образца (II) до ~ 780°С сопровождалось появлением незначительного эндотермического эффекта, переходящего в экзотермический, что указывало на плавление фазы (II). Плавление образца (I) сопровождалось слабым термическим эффектом при 735° С. Таким образом, $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ борофосфат демонстрировал более низкие температуры начала дегидратации, по сравнению с никель-содержащим аналогом, что связано с различной стереохимией ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} катионов.

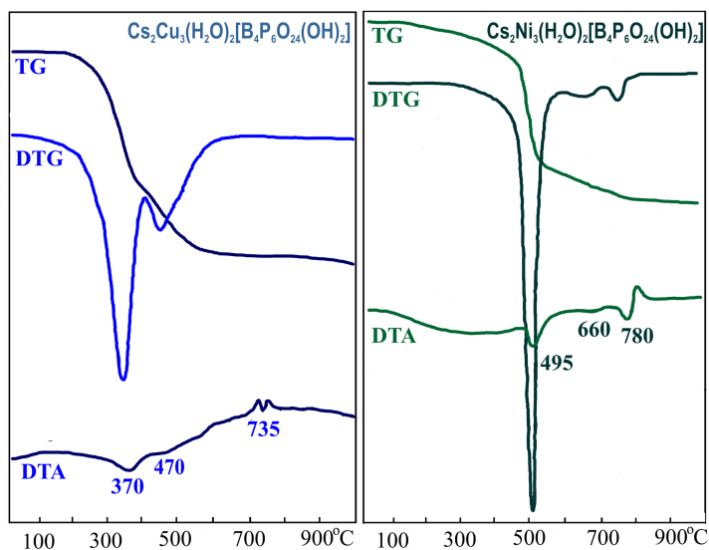


Рисунок 132. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА образцов (I) (слева) и (II) (справа).

Для оценки степени деформации кристаллических структур $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$, $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ при нагревании были сняты порошковые дифрактограммы образцов после их прокаливании при 400 и 500 °С на воздухе с последующим охлаждением до комнатной температуры. Полученные данные порошковой дифракции, представлены на рисунках 123 и 124 и согласуются с результатами ДТА. Оба образца (I), (II) фактически сохраняют кристаллическую структуру после прокаливании при 400° С. Однако дифракционные линии медной фазы смещаются в сторону больших углов 2θ (рисунок 123, вставка), что указывает на

уменьшение параметров элементарной ячейки, вследствие удаления молекул воды. Рассчитанные параметры элементарной ячейки (образец **(I)** после 400°) составили: $a = 9.179$ (3), $b = 12.731$ (4), $c = 19.070$ (4), $V = 2228.4$ (9). Отметим также, что дифракционный пик с индексом (315) отсутствует для медного борофосфата, отожженного при 400°C, по сравнению с дифракционной картиной исходного образца; это может быть связано с изменением координации меди по кислороду. В случае фазы **(II)**, отжиг оказывает незначительное влияние на изменение объема элементарной ячейки (таблица 53). Этот факт согласуется с сохранением молекул воды в ее кристаллической структуре до 540°C (см. рисунок 132), согласно данным ДТА. Порошковые рентгенограммы образцов, прокаленных при 500°C (рисунки 123, 124), показывают, что кристаллические структуры обоих соединений деградируют после удаления гидроксильных групп в случае **(I)** и молекул воды в случае **(II)**. Такая разница в поведении, очевидно, связана с вариациями кислородного координационного окружения катионов $M2$. «Отрыв» молекул воды, участвующих в координации полиэдров $\text{CuO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, не приводит к разрушению каркаса кристаллической структуры вследствие реализации плоско-квадратной координации, «привычной» для Cu^{2+} .

Магнитные свойства. Температурные зависимости магнитной восприимчивости борофосфатов $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (**I**), $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (**II**) и $\text{Rb}_2\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (**III**) показаны на рисунке 133. Все кривые описываются модифицированным законом Кюри-Вейсса с независимым от температуры членом χ_0 , а именно: $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ во всем диапазоне измеренных температур. Константы Кюри соответствуют эффективным магнитным моментам ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} , равным $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Cu}} = 3.3$ и $\mu_{\text{эфф}}^{\text{Ni}} = 5.7 \mu\text{B}$, соответственно. Эти значения близки к теоретическим магнитным моментам $\mu_{\text{эфф.теор}}^{\text{Cu}} = 3.2 / \mu_{\text{эфф.теор}}^{\text{Ni}} = 5.6 \mu\text{B}$ для ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$) и g -фактором ~ 2.1 и ионов Ni^{2+} ($S = 1$), g -фактором ~ 2.3 . Чуть большее значение постоянной Кюри ($C = 4.07$ э.м.е./моль·К), определенной экспериментально для соединения **(III)**, согласуется с присутствием $\sim 17\%$ примесных ионов Fe^{2+} в образце, по сравнению с чисто-никелевой фазой **(II)** ($C = 3.997$ э.м.е. / моль·К). Отрицательные значения температур Вейсса, $\Theta = -3,39$ К для $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$, $\Theta = -3,5$ К для $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ и $\Theta = -0,6$ К в случае $\text{Rb}_2\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$, свидетельствуют о преобладании слабых антиферромагнитных взаимодействий между магнитными центрами. Кривые обратной магнитной восприимчивости, показанные на левой вставке к рисунку 133, подтверждают парамагнитное поведение изученных соединений. Отрицательные значения температуро-независимых членов соответствуют сумме отдельных констант Паскаля составляющих ионов. На правой вставке рисунка 133 показаны полевые зависимости намагниченности $M(B)$, измеренные при температуре 2 К. Cu-содержащий

борофосфат (I) демонстрирует тенденцию к насыщению, в то время как намагниченности Ni и (Ni, Fe) - аналогов продолжают увеличиваться в поле 9 Тл. Такое поведение согласуется с более высокой анизотропией и большими значениями спина $S = 1$ и $S = 2$ для ионов никеля Ni^{2+} и Fe^{2+} , соответственно, по сравнению со спином $S = 1/2$ для Cu^{2+} .

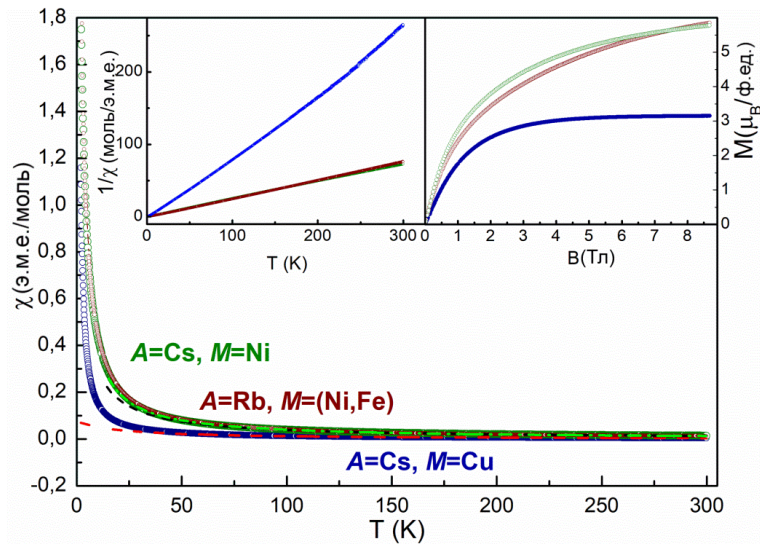


Рисунок 133. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для соединений $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$, где $A = Cs, Rb$; $M = Ni, Cu, (Ni, Fe)$ измеренные в поле $B=0.1$ Т, FC режим. Пунктирными линиями показаны результаты аппроксимации в соответствии с законом Кюри-Вейсса. На левой вставке представлены обратные зависимости магнитной восприимчивости от температуры; правая вставка - кривые намагничивания, измеренные при температуре 2 К.

В отличие от борофосфатов никеля и меди, $Rb_{2.3}(H_2O)_{0.8}Mn_3[B_4P_6O_{24}(O,OH)_2]$ демонстрирует другое магнитное поведение. В области высоких температур, температурная зависимость dc -магнитной восприимчивости χ подчиняется модифицированному закону Кюри-Вейсса с температурно-независимым вкладом $\chi = \chi_0 + C / (T - \Theta)$, где $\chi_0 = -4 \times 10^{-4}$ э.м.е./моль, константа Кюри $C = 13.2$ э.м.е.·К/моль, а температура Вейсса $\Theta = -16$ К (рисунок 133). Отрицательное значение χ_0 связано с диамагнитными вкладами индивидуальных ионов и находится в хорошем согласии с суммой констант Паскаля, дающих величину -0.427×10^{-3} э.м.е./моль [Vain & Berry, 2008]. Постоянная Кюри соответствует значению $8C = ng^2S(S + 1) = 13.125$ э.м.е. ·К/моль, ожидаемому для трех ионов ($n = 3$) Mn^{2+} на формульную единицу с g -фактором $g = 2$ и спином $S = 5/2$. Отрицательное значение температуры Вейсса указывает на преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий. При низких температурах, экспериментальная кривая отклоняется от поведения Кюри-Вейсса к большим значениям магнитной восприимчивости.

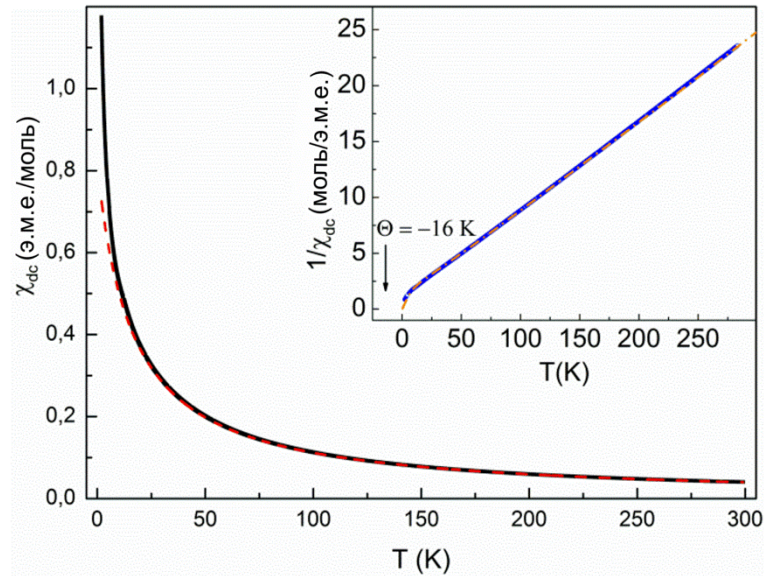


Рисунок 134. Температурная зависимость *dc*-магнитной восприимчивости соединения $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$, пунктирная линия представляет собой обработку согласно Закону Кюри-Вейса в высокотемпературном интервале; на вставке: температурная зависимость обратной *dc*-магнитной восприимчивости: экспериментальная (прямая линия), вычисленная (пунктирная линия).

Температурная зависимость *ac*-магнитной восприимчивости находится в хорошем согласии с данными *dc*- и показывает слабую аномалию при $T_N = 12.5$ К (рисунок 135). Эта аномалия может свидетельствовать об установлении дальнего магнитного порядка в системе. В отличие от обычных антиферромагнетиков, магнитная восприимчивость возрастает при температурах ниже перехода и далее при понижении температуры демонстрирует парамагнитное поведение.

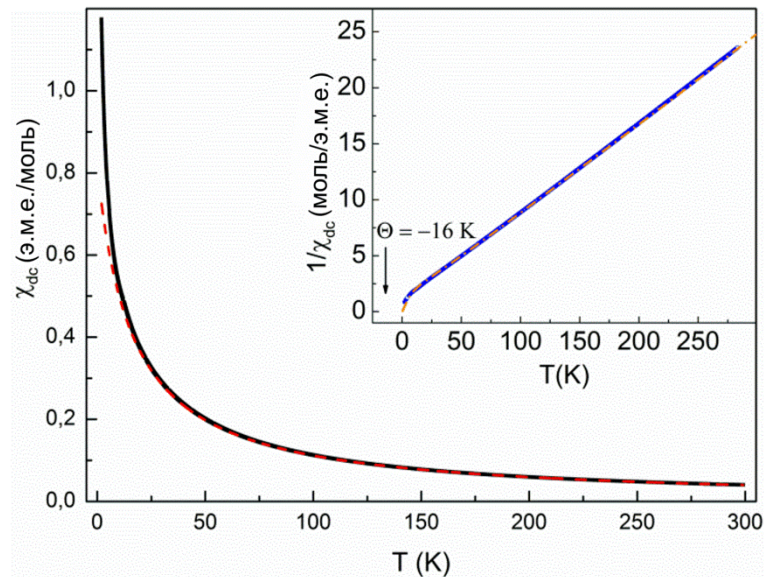


Рисунок 135. Температурная зависимость *ac*-магнитной восприимчивости для $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$; на вставке: температурная зависимость $(\chi - \chi_0) (T - \Theta)$, прямая линия - постоянная Кюри при высоких температурах.

Магнитное упорядочение подтверждается данными измерений теплоемкости (рисунок 136). Слабая аномалия наблюдается при $T_N = 12.5$ К. Полевая зависимость магнитной восприимчивости представлена на рисунке 137. При температуре 2.5 К намагниченность приближается к значению насыщения, равному около $15 \mu_B$ на формулу в поле 27 Тл. Можно полагать, что довольно высокое магнитное поле требуется для преодоления антиферромагнитных взаимодействий между спинами ионов Mn^{2+} . Кроме того, наблюдается отклонения от линейного поведения в области около 4 Тл.

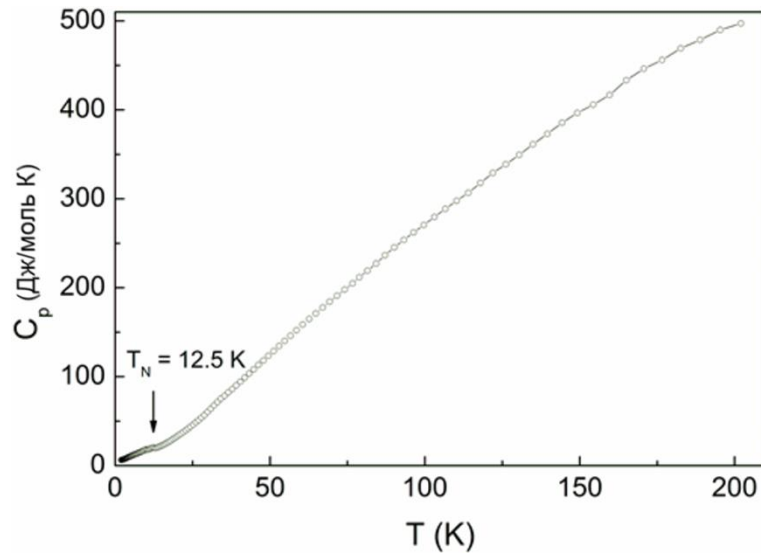


Рисунок 136. Температурная зависимость теплоемкости в соединении $Rb_{2.3}(H_2O)_{0.8}Mn_3[B_4P_6O_{24}(O,OH)_2]$.

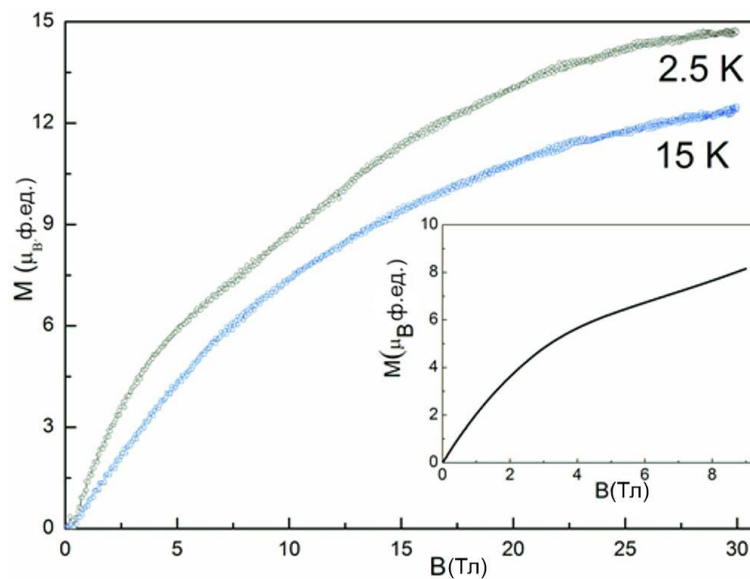


Рисунок 137. Полевые зависимости магнитной восприимчивости в импульсных магнитных полях при температурах 2.5 и 15 К. На вставке: полевая зависимость магнитной восприимчивости, измеренная в статическом магнитном поле при температуре 2 К.

Экспериментальные данные были дополнены первопринципными расчетами обменных взаимодействий [Yakubovich et al., 2017], выполненных Цирлиным А.А. (Университет Аусбурга, Германия). Было установлено, что в соединении $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$, присутствуют три ближайших пути обменных взаимодействий (Рисунок 137):

$$J_1 = 0.14 \text{ К между Mn1-Mn1 (расстояние } 3.478 \text{ \AA)}$$

$$J_2 = 3.4 \text{ К Mn1-Mn2 (расстояние } 3.632 \text{ \AA)}$$

$$J_3 = -0.01 \text{ К Mn1-Mn2 (расстояние } 4.065 \text{ \AA)}$$

Параметры обменных взаимодействий за пределами ближайших соседей ниже 0.02 К.

Разница в величинах параметров J_1 и J_2 связана с различными углами между соседними атомами Mn1–O12–Mn1 и Mn1–O3–Mn2, равными 103.9° и 115.5° , соответственно. Согласно правилу Гуденафа-Канамори-Андерсона, большие углы Mn–O–Mn способствуют антиферромагнитным обменам, следовательно $J_2 > J_1$. Несмотря на относительно короткие расстояния между ионами Mn1–Mn2, взаимодействие J_3 , соответствующее супер обмену между октаэдром Mn1O₆ и тетраэдром Mn2O₄, которые не связаны напрямую друг с другом, является слабым. Обменное взаимодействие, описываемое параметром J_2 приводит к образованию тримеров Mn1–Mn2–Mn1. Теоретически рассчитанная кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости для модели тримеров из ионов со спином 5/2 ($J = 3.2$ К, $g = 1.98$ и $\chi_0 = -4 \times 10^{-4}$ э.м.е./моль) воспроизводит экспериментальные данные вплоть до 20 К (вставка рисунка 138) Это обменное взаимодействие согласуется с вычисленным значением обменного интеграла $J_2 = 3.4$ К. В области низких температур изолированный тример ведет себя как парамагнитная «частица» с возрастающей восприимчивостью. Ниже 20 К, происходит переход в магнитоупорядоченное состояние благодаря антиферромагнитным взаимодействиям между тримерами. Однако эти взаимодействия слишком слабы для их надежного количественного анализа.

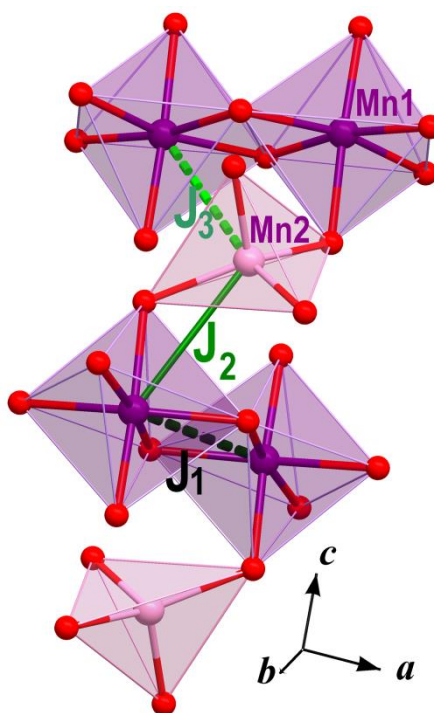


Рисунок 138. Модель путей обменных магнитных взаимодействий в марганцевых цепочках соединения $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$.

На сегодняшний день известно более 250 представителей семейства борофосфатов, однако их технологический потенциал только начинает раскрываться. В частности, борофосфаты переходных и щелочных металлов могут быть перспективны как катализаторы в реакциях расщепления воды, что было продемонстрировано для соединений $(\text{Li}/\text{Na})(\text{Co}/\text{Mn})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Эти борофосфаты со спиральными цепочечными анионными фрагментами, наряду с высокой производительностью и энергетической эффективностью, отличаются от коммерчески используемых катализаторов долгосрочной стабильностью в течение 2.5 месяцев [Menenez et al., 2018; 2021]. Выявленные кристаллохимические особенности борофосфатов с общей формулой $A_{2+2x}M_3(\text{H}_2\text{O})_y[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O}_x\text{H}_{1-x})_2]$, где $A=\text{Cs}, \text{Rb}$; $M=\text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe})$ и Mn и $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, синтезированные в гидротермальных условиях, определяют их потенциал активности в каталитических реакциях. Открытые каркасные постройки этих борофосфатов содержат уникальные кластеры и цепочки, образованные катионами переходных металлов, которые могут быть активными центрами протекания каталитических реакций. Показанная гибкость их структурных типов к изоморфным замещениям демонстрирует возможность целенаправленного модифицирования активных центров и влияния на механизмы протекания химических реакций. Наличие различных по типу гидроксильных групп, заполнение внутренних стенок каналов молекулами кристаллизационной воды, которая обладает способностью усиливать диффузию ионов и электролитов, в частности,

в реакциях выделения кислорода [Menezes et al., 2019], наряду с высокой термической стабильностью изученных фаз позволяют рассматривать их как перспективные материалы для исследования каталитической активности.

4.3. Кристаллохимическая уникальность анионной слоистой постройке в структуре борофосфата $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ с отношением В:Р=1:6.

Борофосфаты с конденсированными тетраэдрами фосфора, а следовательно и с низкими значениями отношения В:Р встречаются достаточно редко. Однако, начиная с 2010, был синтезирован ряд соединений с борофосфатными анионами, включающими дифосфатные группы. Все эти соединения: $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{BP}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$ и $\text{CsFe}(\text{BP}_3\text{O}_{11})$ [Zhang et al., 2010], $\text{Li}_2\text{Cs}_2\text{V}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$, $\text{Li}_3\text{M}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ (M=K, Rb) [Wang et al., 2012], $\text{K}_7\text{V}_2\text{P}_5\text{O}_{19}$ [Wang et al., 2014], – относятся к классу безводных борофосфатов и были получены методом твердофазного или раствор-расплавного синтезов. Среди перечисленных выше борофосфатов с P–O–P связями, наименьшее значение отношения В:Р=1:4 характерно для анионного радикала типа $[\text{B}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_n^{5n-}$, который встречается в кристаллических постройках $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{BP}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$ [Zhang et al., 2010] и двух изотипных фаз $\text{Li}_3\text{K}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Li}_3\text{Rb}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ [Wang et al., 2012] фаз. Одинаковая строительная единица в первом случае конденсируется в одномерный фрагмент – анионную цепочку состава $[\text{B}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]_n^{5n-}$, во втором случае в двумерную конструкцию - слой того же состава. Другим примером анионного борофосфатного радикала с высоким содержанием фосфора (В:Р=1:4) является островной радикал, построенный из центрального VO_4 тетраэдра, все вершины которого поделены с PO_4 тетраэдрами. Представители борофосфатов, кристаллические структуры которых содержат изолированные $[\text{B}(\text{PO}_4)_4]$ кластеры, приведены в работе [Ewald et al., 2007]. Кроме перечисленных, в литературе описаны соединения, также с относительно низкими значениями отношения В:Р, однако, их кристаллические структуры содержат дополнительные фосфатные группы, не связанные непосредственно с борофосфатным радикалом.

Получение и химический состав. Бесцветные, прозрачные монокристаллы таблитчатого габитуса $\text{CsAl}_2\text{BP}_6\text{O}_{20}$ (рисунок 139) были получены методом спонтанной кристаллизации в многокомпонентной системе Cs–Cu–P–В. Исходные реактивы CsH_2PO_4 , CuO , V_2O_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ смешивались в мольных соотношениях Cs : Cu : В : Р = 1 : 1 : 2 : 6, помещались в алуновы тигли и нагревались до температуры 950°C , с последующей выдержкой в течение 20 часов и дальнейшим медленным охлаждением до 600°C . Кристаллы, погруженные в стеклянную матрицу голубого цвета, извлекались механическим способом. В составе кристаллов по данным качественного рентгеноспектрального анализа присутствовали атомы Cs,

Al, P и O. Наличие атомов Al обусловлено взаимодействием расплава с материалом алундового тигля при высоких температурах.

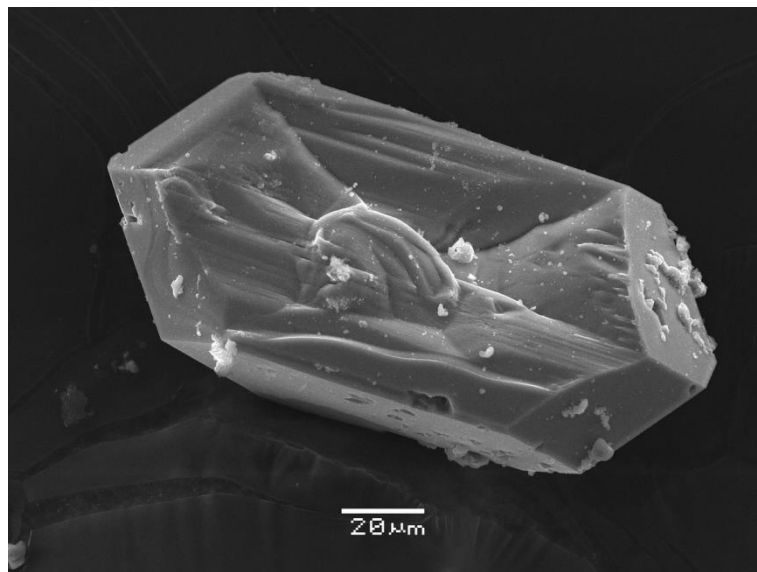


Рисунок 139. Фото кристаллов $\text{CsAl}_2\text{BP}_6\text{O}_{20}$ (СЭМ).

Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры нового борфосфата приведены в таблице 57. На разностном синтезе электронной плотности была локализована дополнительная позиция Cs11 на расстоянии 0.331 Å от атома Cs1; уточненные заселенности позиций Cs1 и Cs11 составили 0.581(6) и 0.419(6), соответственно. При заключительных циклах уточнения заселенности атомов цезия были зафиксированы. Межатомные расстояния, рассчитанные по уточненным координатам базисных атомов (таблица П51), представлены в таблице 58; данные расчета локального баланса валентностей – в таблице П52.

Таблица 57. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$

<i>M</i>	703.50
Симметрия, пр. гр., <i>Z</i>	Ромбическая, <i>Pbca</i> , 8
<i>a, b, c</i> , Å	11.815(2), 10.042(2), 26.630(4)
<i>V</i> , Å ³	3159.5(10)
<i>D_x</i> , г/см ³ ; <i>μ</i> , мм ⁻¹	2.96, 3.17
Излучение <i>λ</i> , Å	MoK _α , 0.71069 (графитовый монохроматор)
<i>T</i> , К	293(2)
Размер образца, мм	0.06×0.19×0.36
Дифрактометр	Xcalibur-S-CCD
Тип сканирования	ω
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.435, 0.831
<i>R_{вн}</i> , <i>R_σ</i>	0.023, 0.059
<i>θ_{max}</i> , град	27.50
Пределы <i>h, k, l</i>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15; -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13; -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34

Число отражений: измеренных/ независимых ($N1$) / наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$ ($N2$)	48660/3618/3278
Метод уточнения	
Число уточняемых параметров	МНК по F^2
Весовая схема	281
	$1/[s^2(Fo^2)+(0.0285P)^2+18.2805P]$,
	$P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$
$R_1/\omega R_2$ (по $N1$)	0.0485/0.0943
$R_1/\omega R_2$ (по $N2$)	0.0427/0.0912
S	1.094
Параметр экстинкции	0.00019(4)
$\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	1.20, -0.84

Таблица 58. Межатомные расстояния (Å) и некоторые валентные углы (°)

P1-тетраэдр		P2 – тетраэдр		P3 – тетраэдр	
P1–O8	1.474(3)	P2–O6	1.472(3)	P3 – O12	1.451(4)
O2	1.489(3)	O5	1.488(3)	O4	1.482(3)
O13	1.563(3)	O11	1.529(3)	O20	1.540(3)
O10	1.575(3)	O20	1.578(4)	O16	1.584(3)
<P–O>	1.525	<P–O>	1.517	<P–O>	1.514
P4-тетраэдр		P5 – тетраэдр		P6 – тетраэдр	
P4 – O3	1.473(3)	P5 – O15	1.463(3)	P6 – O1	1.466(3)
O17	1.484(3)	O14	1.480(4)	O7	1.487(3)
O18	1.526(4)	O9	1.528(3)	O19	1.519(4)
O10	1.619(3)	O13	1.577(3)	O16	1.610(3)
<P–O>	1.526	<P–O>	1.512	<P–O>	1.521
Al1 - октаэдр		Al2 - октаэдр		B-тетраэдр	
Al1 – O1	1.823(3)	Al2 – O6	1.849(3)	B – O18	1.443(5)
O12	1.858(4)	O3	1.855(3)	O19	1.464(5)
O15	1.859(3)	O8	1.873(3)	O11	1.465(5)
O14	1.861(4)	O5	1.883(3)	O9	1.467(5)
O7	1.868(3)	O17	1.895(3)	<B–O>	1.460
O4	1.964(3)	O2	1.959(3)	P2–P3	3.046
<Al1–O>	1.872	<Al2–O>	1.886	P3–P6	2.844
Cs1–двенадцативершинник		Cs11– двенадцативершинник		P4–P1	2.873
Cs1 – O9	3.217(6)	Cs1 – O11	3.147(6)	P1–P5	3.002
O11	3.237(5)	O9	3.182(7)	Углы	
O13	3.316(5)	O13	3.220(6)	P2–O20–P3	155.29(1)
O7	3.347(6)	O5	3.336(7)	P3–O16–P6	125.86(1)
O5	3.377(6)	O6	3.500(7)	P4–O10–P1	128.20(1)
O4	3.393(5)	O8	3.548(6)	P1–O13–P5	146.01(1)
O20	3.525(7)	O10	3.558(6)	B–O9–P5	139.85(1)
O15	3.568(6)	O7	3.579(7)	B–O18–P4	140.27(1)
O14	3.585(6)	O14	3.593(8)	B–O11–P2	141.17(1)
O6	3.618(6)	O17	3.609(7)	B–O19–P6	138.93(1)

O12	3.649(6)	O4	3.642(6)	<B–O–P>	140.06
O16	3.654(5)	O15	3.643(7)		
<Cs–O>	3.457	<Cs–O>	3.463		

Описание кристаллической структуры. Независимый фрагмент кристаллической структуры $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ включает две позиции атомов алюминия в октаэдрической координации по кислороду (рисунок 140). Октаэдры AlO_6 искажены: пять атомов кислорода располагаются на расстояниях Al–O, варьирующих в интервалах 1.823(3) – 1.868(3) Å и 1.849(3) – 1.895(3) Å для Al1 и Al2, соответственно. Шестые атомы кислорода на расстояниях Al1–O4=1.964(3) и Al2–O2=1.959(3) Å достраивают полуоктаэдры до октаэдров. Атомы бора и фосфора, в соотношении 1:6 формируют тетраэдрические группировки. Тетраэдры фосфора сильно искажены. Межатомные расстояния P–O разбиваются на две группы: два укороченных и два увеличенных контакта фосфор–кислород изменяются в интервалах 1.451(4) – 1.489(3) Å и 1.519(4) – 1.619(3) Å, соответственно. Причем, наименьшие величины расстояний P–O отвечают вершинно-мостиковым взаимодействиям P–O–Al, а наибольшие – характеризуют контакты типа P–O–P или P–O–B. Тетраэдры P2, P3, P6 и P1, P4, P5, связываясь вершинами, образуют две симметрично независимые триортогруппы. Среднее расстояние фосфор–фосфор равно 2.941(2) Å, что соответствует обычному значению для изолированных триортогрупп $[\text{P}_3\text{O}_{10}]$. Углы мостиковой связи P–O–P ($\angle \text{POP}$) равны 146.01(1)° и 155.29(1)° для P_2O_7 групп (входящих в состав триортогрупп), апикальные вершины которых связаны с разными полиэдрами алюминия, и 128.20(1) и 125.86(1) для диортогрупп, замкнутых на ребре одного алюминий-центрированного октаэдра. Эти значения находятся в согласии с литературными данными [Guesdon et al., 2002; Lesage et al., 2005a]. BO_4 тетраэдр мало искажен. Межатомные расстояния бор–кислород варьируются в интервале от 1.443(5) до 1.467(5) Å, среднее значение составляет 1.460 Å. Все кислородные вершины BO_4 тетраэдра поделены с фосфатными группировками, средняя величина углов B–O–P равна 140.06°. Триортогруппы фосфора и тетраэдры бора, объединяются вершинами с образованием оригинальных двумерных фрагментов состава $[\text{BP}_6\text{O}_{20}]^{7-}_{\infty}$ из 16-членных колец (рисунок 141). Основной строительной единицей такого блока является группировка $[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$, схематическое изображение которой, согласно символике [Ewald et al., 2007], может быть записано, как $7\Box:[3\Box]2\Box|2\Box|\Box|\Box$, где \Box -обозначает тетраэдр, центральный полиэдр (у нас тетраэдр BO_4) заключен в квадратные скобки, а две триортогруппы – «ветви», связанные с центральным полиэдром, разделены знаком |. Заметим, что этот борофосфатный анион, имеющий в составе фосфатные триортогруппы и характеризующийся наименьшим из наблюдаемых ранее соотношением B/P=1/6, установлен впервые. Дифосфатные группы в анионных борофосфатных фрагментах также встречаются крайне редко.

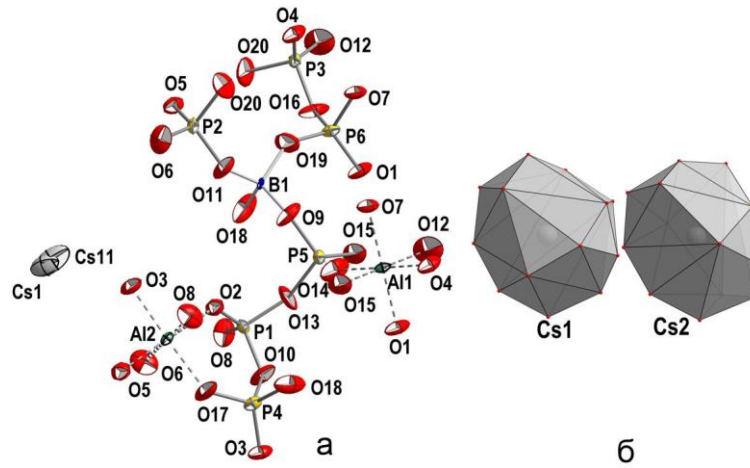


Рисунок 140. Координация катионов в кристаллической структуре $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$: (а) независимый фрагмент каркаса смешанного типа, эллипсоиды тепловых колебаний атомов представлены с 70% вероятностью; (б) двенадцативершинники атомов цезия.

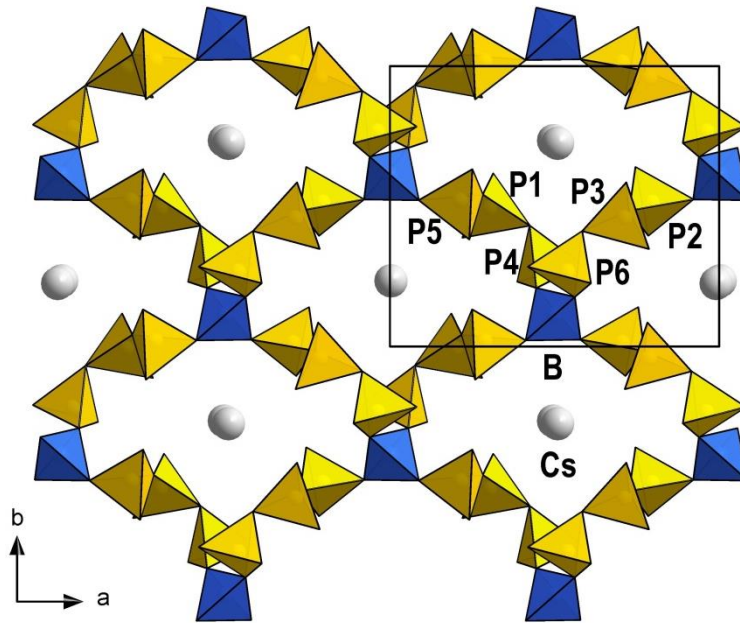


Рисунок 141. Фрагмент кристаллической структуры $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$: анионный борофосфатный слой, параллельный плоскости (001), с атомами цезия в пустотах.

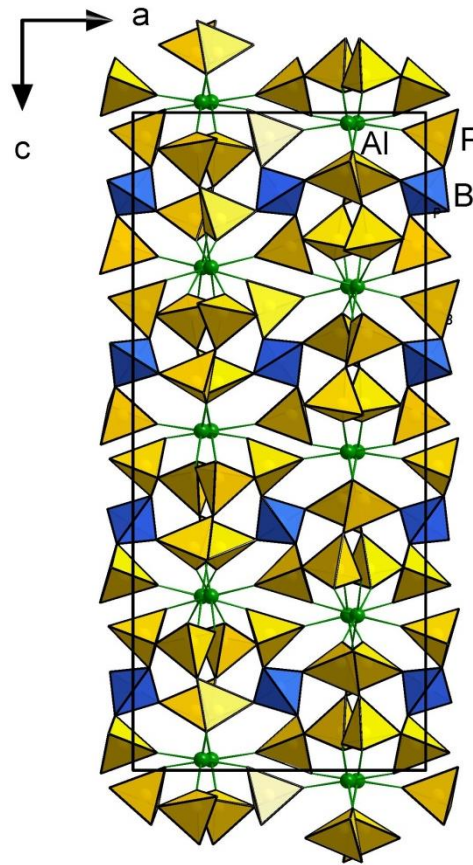


Рисунок 142. Анионный каркас смешанного типа из октаэдров и тетраэдров в кристаллической структуре $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ в проекции xz .

В-Р-О слои, перпендикулярные направлению $[001]$ кристаллической структуры, связываются октаэдрами алюминия AlO_6 , формируя анионный каркас смешанного типа, который описывается формулой $[\text{Al}_2\text{BP}_6\text{O}_{20}]^-_\infty$ (рисунок 142). Отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами цезия в его пустотах, сформированных 16-ти членными кольцами из PO_4 и BO_4 тетраэдров (рисунок 141). Каркас имеет открытые каналы, вытянутые вдоль направлений $[021]$ и $[100]$ кристаллической структуры (рисунок 143, 144а) и ограниченные 6- и 5-членными кольцами, соответственно.

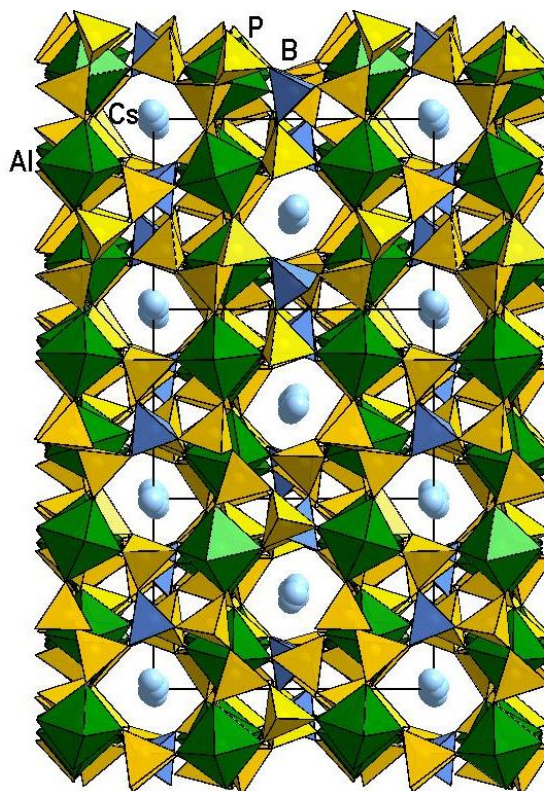


Рисунок 143. Микропористый анионный каркас смешанного типа в кристаллической структуре $\text{CsAl}_2\text{B}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$, открытый в направлении $[021]$.

Катионы цезия координируются 12-ю атомами кислорода (рисунок 140б), занимая две статистически взаимодополняющие позиции. Расстояния Cs1–O, Cs11–O лежат в интервале 3.217(6)–3.654(5), 3.147(6)–3.643(7) Å.

Структурной особенностью $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ является наличие фосфатных триортогрупп в составе борофосфатного анионного фрагмента. На сегодняшний день среди структурно изученных триортофосфатов известно ограниченное число представителей с постройками, в которых P_3O_{10} группировки связаны вершинами с другими тетраэдрическими оксокомплексами, такими как ZnO_4 в $\text{Zn}_2(\text{A})\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Ag}_{0.62}\text{H}_{0.38}$, Na) [Averbuch-Pouchot&Guitel, 1976a; 1977], $\text{Zn}_2\text{HP}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [Averbuch-Pouchot&Guitel, 1976], $\text{Zn}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ [Averbuch-Pouchot&Guitel, 1975], $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [Lyakhov et al., 1991a] и $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [Lyakhov et al., 1991b]; BeO_4 в $\text{MBe}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ($\text{M}=(\text{NH}_4)$, Rb) [Averbuch-Pouchot&Durif, 1977, 1993], AlO_4 или GaO_4 в $\text{AM}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2$ ($\text{A}=\text{Rb}$, $\text{M}=\text{Ga}$, Al; $\text{A}=\text{Cs}$, $\text{M}=\text{Al}$) [Lesage et al., 2005a;б].

В нашей работе [Шванская и др., 2016] на основе кристаллохимического анализа было показано, что кристаллическая постройка $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ борофосфата (II) имеет топологические связи с отличным по катионному составу фосфатом $\text{CsAl}_3\text{P}_6\text{O}_{20}$ (I) и предложено называть их квазиполитипами. Действительно, из сравнения химических формул (I) и (II), очевидно, что атом алюминия в кристаллической структуре фосфата замещается на атом бора в структуре нашего соединения. Обе фазы кристаллизуются в ромбической сингонии (Таблица 59) и характеризуются близкими параметрами a и b элементарных ячеек. При этом

параметр c борофосфата в два раза больше соответствующего значения для фосфата. Обе структуры имеют анионные каркасы смешанного типа из блоков состава $[MP_6O_{20}]^{7-}$, где $M=Al$ или B , для (I) и (II) соответственно, связанных вдоль оси z октаэдрами алюминия (рисунок 144). При замене катиона Al^{3+} с ионным радиусом $R=0.39 \text{ \AA}$ на значительно более мелкий B^{3+} ($R=0.11 \text{ \AA}$) происходит закономерное уменьшение параметра a элементарной ячейки нашего соединения, по сравнению с соответствующим значением для фазы (I). При этом параметры b обеих структур остаются практически равными. Это может быть связано с геометрической жесткостью блоков, обусловленной необходимостью их формирования вокруг «темплатного» катиона Cs^+ с одновременным сохранением целостности и геометрии фосфатной триортогруппы. Основное отличие кристаллических структур сравниваемых соединений, помимо сортности одного из катионов, связано с различным взаимным расположением тетраэдрических фрагментов состава $[MP_6O_{20}]^{7-}$ (где $M=Al, B$): в (I) соседние блоки связаны осью 2_1 параллельной оси y (рисунок 144б); в структуре (II) идентичные по топологии блоки поочередно связываются осью 2_1 (\parallel оси y) и центром инверсии (рисунок 144а), что приводит к увеличению параметра c элементарной ячейки в 2 раза (по сравнению с (I)). Октаэдры алюминия, связывающие алюмо- или борофосфатные фрагменты в трехпериодическую постройку испытывают разную степень деформации в структурах этих соединений. Так, AlO_6 октаэдры в $CsAl_2[BP_6O_{20}]$ сильно искажены и характеризуются большим разбросом значений длин связей $Al-O$ в пределах $1.823(3) - 1.964(3) \text{ \AA}$, в то время как в $CsAl_3P_6O_{20}$ соответствующие значения расстояний варьируются в пределах $1.847(3) - 1.880(2) \text{ \AA}$. Искажение октаэдров алюминия и иное расположение борофосфатных слоев в (II), по сравнению с (I), связано с необходимостью их взаимного приспособления при формировании трехмерной постройки, формирующейся вокруг крупных катионов цезия, в случае значительного уменьшения ионного радиуса одного из тетраэдрических катионов (при замене $Al \rightarrow B$). Ввиду различного взаимного расположения алюмо-/борофосфатных слоев (перпендикулярных оси z), в кристаллической структуре (I) система открытых каналов формируется вдоль направления $[011]$, в то время как в (II) каналы вытянуты вдоль $[021]$ (рисунок 143).

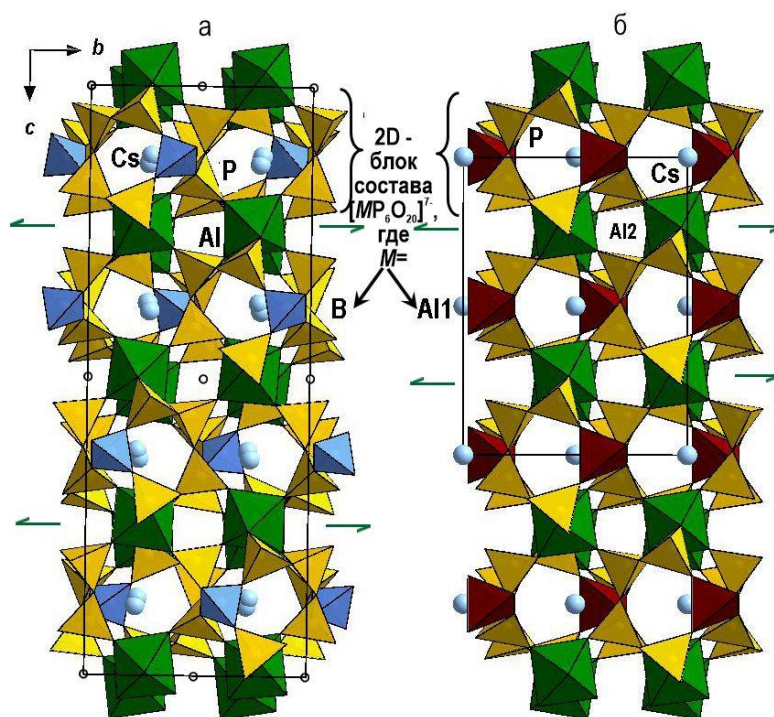


Рисунок 144. Кристаллические структуры $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ (а) и $\text{CsAl}_3\text{P}_6\text{O}_{20}$ (б) в проекции [100].

Таблица 59. Кристаллографические характеристики соединений с одинаковой топологией

Соединение	Пр.гр.	a , Å	b , Å	c , Å	M^{3+} , R_M , Å	Ссылка
$\text{CsAl}_3\text{P}_6\text{O}_{20}$ *	$Ac2a$	12.1698(7)	10.0048(7)	13.3008(10)	Al, 0.39	[Lesage et al., 2005]
$\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$	$Pbca$	11.815(2)	10.042(2)	26.630(4)	B, 0.11	данная работа

* приведена к установке, принятой для кристаллической структуры $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$.

** значение для координационного числа 4 по Р. Шэннону, 1976 [Shannon, 1976].

Недавно в рамках OD (order-disorder)-теории [Dornberger-Schiff, 1966] было подтверждено, что структуры борофосфата $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ и фосфата $\text{CsAl}_2[\text{AlP}_6\text{O}_{20}]$ обладают политипным строением и представлено их детальное симметричное описание [Aksenov et al., 2021]. Кристаллическая структура $\text{CsAl}_2[\text{AlP}_6\text{O}_{20}]$ рассматривается как двухслойный MDO1 политип; изученный нами борофосфат как четырехслойный non-MDO политип. Кроме того, предсказана структура еще одного гипотетического MDO2-политипа [Aksenov et al., 2021]. В той же работе показано, что смешанный анионный каркас $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ подходит для миграции малых катионов, таких как Li^+ , Na^+ , Ag^+ . В частности, в случае с Na^+ может наблюдаться двумерная проводимость.

Авторами [Аксенов и др., 2020] было отмечено, что смешанный анионный каркас является одним из наиболее сложных «классических» каркасов. Значение его сложности ($I_{G, total}$)

равно 1127.052 бит/эл.яч., в то время как, например сложность каркаса его квазиполитипа, $\text{CsAl}_2[\text{AlP}_6\text{O}_{20}]$, составила 225.763 бит/ячейка [Аксенов и др., 2020].

В обзорной статье [Ewald et al., 2007], была приведена схема, иллюстрирующая разнообразие борофосфатов, полученных до 2007 года. Эта схема учитывает:

- тип борофосфатного фрагмента: **тетраэдрический** - состоящий из PO_4 и BO_4 тетраэдров; **смешанно-координированный** - если в составе содержатся BO_3 -треугольники;
- соотношение бора к фосфору (**В:Р**) в анионном борофосфатном фрагменте;
- размерность борофосфатного анионного фрагмента (**1D**) - изолированные группировки, кластеры; (**2D**) - слои и (**3D**) - каркас (рисунок 145).

Схема была дополнена данными о борофосфатах, изученных после 2007 года. Сведения были взяты из кристаллографической базы данных неорганических соединений ICSD, количество новых борофосфатов 100. Видно, что большинство новых соединений обсуждаемого класса относятся к тетраэдрическим. $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ занимает крайнее правое положение в ряду борофосфатов со слоистыми постройками, демонстрируя наименьшее из наблюдаемых ранее отношение В:Р = 1:6 и, таким образом, расширяя представления о структурном разнообразии и кристаллохимии борофосфатов.

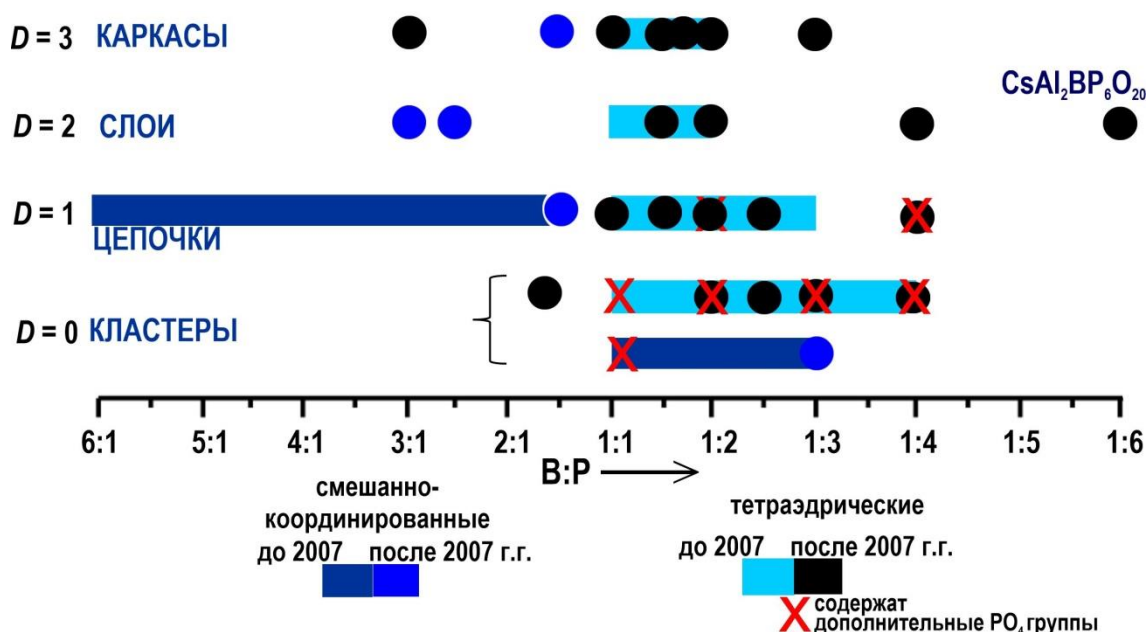


Рисунок 145. Положение нового борофосфата цезия и алюминия в схеме классификации по типу размерности и составу борофосфатного анионного фрагмента. Основа схемы взята из [Ewald et al., 2007]. Символами черного (●) и синего цветов (●) обозначены положения борофосфатов, изученных после 2007 года; (x) - обозначены составы, содержащие дополнительные фосфатные группы, не относящиеся к борофосфатному анионному фрагменту.

Заключение и основные результаты:

Методом гидротермального синтеза при средних температурах и методом спонтанной кристаллизации при высоких температурах получен ряд новых соединений, фосфатов $(\text{Na},\text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$, $\text{Cs}_2(\text{M},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (где $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}$); $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$, борофосфатов $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$, $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$, $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где $(\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe}))$, $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ и алюмината $\text{Cs}_2\text{CuAl}_2\text{O}_4$. Методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллические структуры и установлены кристаллохимические особенности следующих соединений: элленбергеритоподобных фосфатов никеля и кобальта $(\text{Na},\text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$, $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$, $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$; поллуцитоподобных алюмофосфатов $\text{Cs}_2(\text{M},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$ (где $\text{M}=\text{Cu}, \text{Mn}$); тридимитоподобных $\beta\text{-CsMnPO}_4$ и $\delta\text{-KCoPO}_4$; оксо-купрата фосфата-хлорида $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$; марганец-содержащих фосфатов $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$; дифосфатов меди $\beta\text{-Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, ванадил-дифосфата $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, борофосфатов $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$, $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$, $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$, $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где $(\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}; \text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}, (\text{Ni}, \text{Fe}))$, алюмината $\text{Cs}_2\text{CuAl}_2\text{O}_4$. Проведены исследования физических свойств большинства вышеуказанных соединений, содержащих магнитоактивные катионы в измерениях магнитной восприимчивости и теплоемкости; определены основные параметры магнитных подсистем и установлены основные квантовые состояния (Таблица 60).

В кристаллических структурах изученных фосфатов двухвалентного марганца $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$, $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$, полиморфов α -, β -, $\gamma\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, атомы переходного металла выполняют функцию катионнообразователя, формируя трехмерные постройки и демонстрируя широкое разнообразие координационных полиэдров. Экспериментальное изучение их магнитных характеристик показало, что, несмотря на трехмерность построек из магнитоактивных катионов, поведение фаз (за исключением $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$) отличается от классических антиферромагнетиков. Достижение дальнего магнитного порядка осложняется наличием фрустраций и носит квазиодномерный характер. В кристаллических структурах тридимито-и поллуцитоподобных фаз ($\beta\text{-CsMnPO}_4$, $\text{Cs}_2(\text{Mn},\text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$), а также в структуре борофосфата $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ атомы марганца в степени окисления $2+$ в редкой тетраэдрической координации выступают в роли анионообразователей, являясь частью смешанного каркаса. Нетривиальны наблюдаемые магнитные упорядочения в структурах борофосфатов, $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$ и $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$,

обусловленные наличием слабосвязанных кластеров: тримеров или тетрамеров, из марганцевых полиэдров, стабилизируемых под действием внешнего магнитного поля.

Катионы меди в кристаллических структурах дифосфатов рубидия/цезия β - $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ выполняют функцию анионнообразователя, либо катионную функцию в структурах $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$, $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ и $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$. Отметим темплатную роль цезия/рубидия при формировании кристаллических структур первой группы медных соединений и всех изученных борофосфатов, в то время как высокая активность лития провоцирует образование дефектной постройки $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$. Обнаружены уникальные свойства магнитного разупорядочения новых кислородных соединений $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$, $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ вплоть до температур 0.05 К и 2 К.

Результаты данной работы подтверждают широкую изоморфную емкость кристаллических структур, производных от архетипов тридимита, элленбергерита, анальцима, а также изученных борофосфатов. Это свидетельствует о способности их каркасных построек к значительным геометрическим деформациям, т.е. о “гибкости” или приспособляемости к изменениям химического состава в результате изоморфных замещений. Перспективным видится изучение каталитических и ионно-проводящих свойств обсуждаемых в работе соединений. Такие свойства обусловлены их кристаллохимическими особенностями, прежде всего, наличием открытых анионных каркасов, в каналах которых могут располагаться атомы щелочных металлов различного размера от Li до Cs. Каталитическая активность борофосфатов вероятно ввиду присутствия в их структурах уникальных кластеров из катионов переходных металлов, наличия водородных связей, и может поддерживаться высокой термической стабильностью этих соединений.

Полученные новые данные о взаимосвязях состав - кристаллическая структура – магнитные свойства для фосфатов, алюмо-, борофосфатов представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Они могут стать основой кристаллохимического алгоритма конструирования новых материалов и прогноза их перспективных технологических характеристик.

Основные результаты работы представлены ниже:

- Показано, что структурной особенностью $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ являются цепочки из связанных ребрами медных квадратов, объединённых в каркас алюминатными тетраэдрическими слоями из 4-, 6- и 8-ми членных колец. Выявлены топологические связи алюминатного слоя с алюмофосфатными и силикатными слоями синтетических цеолитов типа *АТТ* и изоструктурных минералов армстронгита, даванита и далиита. Определены основные параметры магнитной

подсистемы $Cs_2CuAl_4O_8$, демонстрирующей свойства альтернированной антиферромагнитной цепочки со щелью в спектре магнитных возбуждений.

- Установлен композитный характер кристаллической структуры $Na_6Cu_7BiO_4(PO_4)_4[Cl_{2.23}(OH)_{0.77}]$, состоящей из магнитоактивных с топологией квадратного кагомэ и изолирующих слоевых фрагментов, чередующихся вдоль оси c . Предложен механизм формирования этой фазы, как результат самоорганизации при внедрении $2D$ -блоков состава $[O_4Cu_6Bi]^{7+}$ между слоями анионной «солевой» матрицы, представляющей собой фосфатный аналог фрагмента структуры минерала сульфогалита, $Na_6ClF(SO_4)_2$. Обнаружено, что $Na_6Cu_7BiO_4(PO_4)_4[Cl_{2.23}(OH)_{0.77}]$ не проявляет магнитного упорядочения или замораживания спинов вплоть до температуры 2 К, что делает его перспективным кандидатом на материалы со свойствами спиновой жидкости.

- В анионном каркасе смешанного типа кристаллической структуры $\beta-Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ выделяются тримеры из связанных ребрами октаэдров $Cu_2 - Cu_1 - Cu_2$. Установлено, что магнитные обменные взаимодействия в пределах этих тримеров значительно слабее косвенных взаимодействий через фосфатные группировки. Магнитное упорядочение в $\beta-Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$ достигается при более низких температурах по сравнению с цезиевым аналогом и является следствием обменных взаимодействий в системе из трех спиновых цепочек.

- Основой кристаллической структуры $\beta-Rb_2CuP_2O_7$ является паракаркас смешанного типа, в котором устойчивые структурные группировки – медь-кислородные пирамиды с замкнутой на их ребре дифосфатной группой $[Cu(P_2O_7)]$ располагаются по вершинам сети с алмазной топологией (*dia*). Описан морфотропный ряд дифосфатов меди и щелочных металлов $A^I CuP_2O_7$ ($A=Li, Na, K, Rb$) и показано, что при смене щелочного катиона по мере возрастания ионного радиуса A^+ , наблюдается полимеризация анионной подрешетки в направлении *лента* \rightarrow *слой* \rightarrow *каркас*, которая сопровождается деформацией медь-фосфатных анионных группировок, приспособляющихся к катионному мотиву кристаллических структур.

- Установлено, что основой кристаллической структуры ванадил-дифосфата $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$ является смешанный анионный каркас из связанных вершинами атомов меди в квадратной и квадратно-пирамидальной координации, VO_5 - тетрагональных пирамид и P_2O_7 дифосфатных групп. Показано, что стабилизация структуры возможна при реализации редкого типа замещения катионов Cu^{2+} на ванадил-ион $(VO)^{2+}$, что может представлять интерес при целенаправленном получении новых соединений с открытыми каркасами. Выявлены структурные взаимосвязи дифосфата $Cs_2Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P_2O_7)_2$ со сложными гибридными фазами, $Cs_2Cu_5(P_2O_7)_3 \cdot 3CsCl$ и $Cs_2Cu_7(P_2O_7)_4 \cdot 6CsCl$, а также дифосфатом $Cs_2Cu(P_2O_7)$, структуры которых конденсируются из устойчивых группировок $[CuP_2O_7]^{2-}$ благодаря темплатной роли $Cs/CsCl$.

- Структурной особенностью фосфата $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ является катионный каркас, включающий тримеры из связанных ребрами (Cu, Li)-пятивершинников и Al-октаэдра, и широкие ленты из Li-центрированных пятивершинников, делящих общие ребра. Эта трехпериодичная постройка характеризуется высокой степенью дефектности. Выявлены топологические связи разных по катионному составу кристаллических структур $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4$ и содержащих переходные металлы изотипных $\text{Li}_5\text{M}_2\text{M}(\text{PO}_4)_4$ ($M=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}$) фосфатов. Определена роль щелочных металлов, натрия и лития, при формировании индивидуальных структурных типов фосфатов с общей формулой $\text{A}_5\text{M}_1\text{M}_2(\text{PO}_4)_4$ ($A=\text{Li}, \text{Na}; M=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}$).

- Показано, что ярко выраженные псевдопериоды в кристаллической структуре $\delta\text{-KCoPO}_4$, $b/2$ и $c/6$ большой элементарной ячейки обусловлены распределением высоко рассеивающих атомов Co, а также K и P в кристаллической структуре и нарушаются лишь положением атомов кислорода. Предложен возможный механизм фазового превращения $\delta \rightarrow \gamma$, связанный со смещением тетраэдрических цепочек вдоль осей b с образованием доменных стенок. Установлено формирование дальнего магнитного порядка для $\delta\text{-KCoPO}_4$, которое реализуется благодаря непрямым обменным взаимодействиям через фосфатные группы.

- показано, что основное отличие кристаллических структур полиморфов α - и $\beta\text{-CsMnPO}_4$ связано с характером распределения атомов кислорода в анионной «подрешетке». Предложен механизм фазового перехода между полиморфами в результате упорядочения атомов кислорода, приводящий к пятикратному увеличению параметров a и b элементарной ячейки в случае β -фазы. Установлено, что соединение упорядочивается антиферромагнитно и демонстрирует наличие слабого ферромагнитного момента.

- Установлено, что кристаллохимические особенности элленбергеритоподобных фосфатов $(\text{Na}, \text{Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$, $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$, $\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.53}\text{PO}_4)_4$ обусловлены характером распределения катионов разного типа (щелочных, либо переходных металлов) в каналах структуры. Впервые описаны системы водородных связей для элленбергеритоподобных фаз и показано, что их основными функциями являются: укрепление катионных каркасов и компенсация его отрицательного заряда. Установлено, что все фазы демонстрируют антиферромагнитное упорядочение со слабой ферромагнитной компонентой. Показано, что низкоразмерное магнитное поведение элленбергеритоподобных фаз может быть связано с зигзагообразными антиферромагнитными цепочками, вытянутыми вдоль оси c кристаллической структуры, обменные взаимодействия между которыми носят ферромагнитный характер. Другим низкоразмерным мотивом в кристаллической структуре, ответственным за нетривиальное магнитное поведение, могут быть димеры $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$, образованные связанными вершинами октаэдрами соседних цепочек.

- Установлено, что диссимметризация тетраэдрических каркасов поллуцитоподобных алюмофосфатов, $Cs_2(M,Al)_3P_3O_{12}$, где $M = Cu, Mn$, по сравнению с полностью разупорядоченным распределением тетраэдрических катионов в кубической структуре поллуцита с максимальной симметрией (пр. гр. $Ia\bar{3}d$), связана с упорядочением катионов металла и фосфора. Показано, что замена Cu/Mn на Al в гибком каркасе типа ANA приводит к уменьшению тетраэдрических углов ($T-O-T$) и увеличению степени искажения каркаса. Выявлено парамагнитное поведение $Cs_2(M, Al)_3P_3O_{12}$ ($M = Cu, Mn$) в диапазоне температур 2-300 К.
- Выявлены взаимосвязи кристаллическая структура – магнитные свойства для трех полиморфных разновидностей α -, β' и γ - $Mn_3(PO_4)_2$, в кристаллических структурах которых марганец-центрированные полиэдры, связываясь вершинами и ребрами, формируют катионный каркас, укрепленный тетраэдрами фосфора. Показано сходство катионных подсистем α - и β' - $Mn_3(PO_4)_2$, формирующихся в условиях твердофазных реакций. Установлено, что α - и γ – полиморфные модификации демонстрируют магнитоупорядоченное состояние ниже $T_N = 21.9$ и 13.3 К, тогда как β' - фаза претерпевает два перехода при температурах 12.3 и 10.3 К. Необычное поведение γ - $Mn_3(PO_4)_2$ модификации, демонстрирующей плато на уровне $1/3$ намагниченности насыщения (для полей от 7.5 до 23.5 Т), обусловлено системой спиновых магнитных моментов $\uparrow\uparrow\downarrow$ внутри слабовзаимодействующих тримеров. Показано, что несмотря на трехмерные катионные подрешетки марганца, присущие всем полиморфным модификациям, только α фаза имеет свойства трехмерного антиферромагнетика, в то время как β' - и γ -разновидности демонстрируют низкоразмерное поведение. Формирование дальнего магнитного порядка в их марганцевых подсистемах осуществляется за счет слабых межцепочечных взаимодействий.
- Обнаружено нетривиальное магнитное поведение синтетического триплоидита, $Mn_2(PO_4)OH$, обусловленное отношением температур упорядочения Вейсса и Нееля, $|\Theta|/T_N \sim 20$, что значительно превышает соответствующие значения для гранатов, пироксенов и шпинелей. В трехмерной катионной постройке $Mn_2(PO_4)OH$ выделены «зубчатые» цепочки из марганцевых полиэдров, закрученные параллельно направлению оси a кристаллической структуры, геометрия которых, видимо, обуславливает наблюдаемое рекордное значение параметра фрустрации.
- Структурной особенностью кристаллической структуры фосфата марганца и рубидия, $RbMn_4(PO_4)_3$, является наличие слоев типа кагоме из октаэдров марганца $Mn2$ и $Mn3$, которые в свою очередь объединяются в каркас посредством димеров из $Mn1$ -центрированных пятивершинников. Зафиксировано высокое значение параметра фрустрации, $|\Theta|/T_N$, отличающее магнитное поведение $RbMn_4(PO_4)_3$ от его структурных аналогов. Предположено, что уменьшение температуры магнитного упорядочения может быть связано с пониженной

размерностью магнитной подсистемы. Предложена модель цепочечной структуры с чередующимися ферромагнитными и антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Показано, что низкотемпературная фаза $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ обладает конечной спонтанной намагниченностью, источником которой может быть взаимодействие Дзялошинского-Мория.

- Показано, что в основе кристаллических структур борофосфатов с общей формулой $A_2M_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, где $A = \text{Cs}$ и Rb , $M=(\text{Ni},\text{Fe})$, Ni , Cu ; и $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$, лежат гофрированные борофосфатные слои состава $[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$, которые альтернативно объединяются в каркас посредством нуль-мерных, либо цепочечных фрагментов из полиэдров переходных металлов, соответственно. Установлено парамагнитное поведение медь и никель-содержащих аналогов, а также магнитное упорядочение с низкой температурой Нееля для марганец-содержащей фазы, обусловленное слабыми взаимодействиями в цепочечных фрагментах его структуры. Зафиксирована термическая стабильность Cu - и Ni - аналогов до 500°C ; наблюдаемые вариации в термическом поведении связаны с различной стереохимией ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} .

- Показано, что кристаллические структуры трех новых борофосфатов цезия, $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$ (I), $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$ (II) и $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ (III) основаны на борофосфатных одномерных фрагментах с соотношением $\text{B}:\text{P}=1:2$. Цепочки объединяются в каркас системой водородных связей (I), либо полиэдрами марганца (II, III). Реконструирована последовательность кристаллизации и установлены взаимосвязи между составом среды и структурными особенностями полученных борофосфатов. Для (II) в сравнении с серией родственных борофосфатов установлена роль крупных катионов цезия при заполнении каналов кристаллической структуры. Установлено основное квантовое состояние и параметры магнитной подсистемы борофосфата (III), структурной особенностью которого является присутствие тетрамерных кластеров с катионами марганца в двух степенях окисления ($2+$, $3+$). Обнаружены плато на кривой намагниченности и магнитокалорический эффект при низких температурах.

- Установлен уникальный тип слоистого борофосфатного аниона в кристаллической структуре $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ с максимально низким известным соотношением $\text{B}:\text{P}=1:6$ и трифосфатными группами. Выявлены родственные связи кристаллических структур $\text{CsAl}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]$ и $\text{CsAl}_3\text{P}_6\text{O}_{20}$ и показана их квазиполитипность, обусловленная стабильностью тетраэдрических слоевых блоков из шестнадцатичленных колец и темплатной функцией цезия. Показана высокая вероятность получение новых квазиполитипных модификаций с общей формулой $\text{CsAl}_2\text{MP}_6\text{O}_{20}$, в частности беррилофосфатов, цинкофосфатов или галлофосфатов, при целенаправленном замещении атомов в M позиции.

Таблица 60. Основные кристаллографические характеристики, данные о физических свойствах и методах получения изученных соединений

Соединение	Симметрия пр.гр.	Параметры ячейки		$V, \text{Å}^3$ Z	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ число рефлексов/ параметров	Тип упорядочения и критическая температура	Метод и условия синтеза	Ссылка
		a b c (Å)	α β γ (°)					
Cs₂CuAl₄O₈	мон. <i>P2₁/c</i>	8.4551(7) 10.012(1) 17.073 (2)	101.643(9)	1415.5(3) 6	0.027 3868/206	отсутствует упорядочение до 2 К альтернированная цепочка со спиновой щелью	твёрдофазный 1000°C	Shvanskaya et al., 2015
Na₆Cu₇BiO₄(PO₄)₄[Cl_{2.23}(OH)_{0.77}]¹	тетр. <i>P4/nmm</i>	10.0176(4) 10.8545(6)		1089.3(1) 2	0.021 748/71	отсутствует упорядочение до 0.05 К	гидротерм., 280°C	Yakubovich et al., 2021
β-Rb₂CuP₂O₇	мон. <i>Cc</i>	7.0020(10) 12.751(3) 9.773(2)	110.93(3)	815.0(3) 4	0.0347 1902/109	нет данных	раствор-расплав, 650°C	Шванская и др., 2012
β-Rb₂Cu₃(P₂O₇)₂	мон. <i>P12₁/c1</i>	7.7119(8) 10.5245(9) 7.8034(9)	103.862(5)	614.9(1) 2	0.0304 1361\106	3D АФМ из цепочек T _N = 14 К	раствор-расплав, 750°C	Shvanskaya et al., 2013
Cs₂Cu_{1.1}(VO)_{1.9}(P₂O₇)₂	ромб. <i>Pn2₁a</i>	13.7364(2) 9.2666(2) 11.5678(2)		1472.46(5) 4	0.0295 3780/239	АФ? T*~ 22 К	раствор-расплав, 850°C	Shvanskaya et al., 2013
Li_{4.85}Cu_{2.16}²⁺Al_{0.94}³⁺(PO₄)₄	трикл. <i>P1</i>	4.8597(3) 7.7876(5) 8.3242(5)	69.542(5) 90.016(6) 75.319(6)	284.15(2) 1	0.027 1486/144	нет данных	раствор-расплав, 700°C	Шванская и Якубович, 2014
Na_{0.55}Ni₆(OH)₃[H_{0.45}PO₄]₃[H_{1.10}PO₄]¹	гекс. <i>P6₃mc</i>	12.5342 (1) 4.9470 (1)		673.08 (2) 2	0.013 712/67	3D АФМ (димеры?цепочки?) T _N = 61 К, T _M ~ 100 К сл.ферромагн.	гидротерм., 280°C	Shvanskaya et al., 2022
	гекс. <i>P6₃mc</i>	² 12.5176(1) 4.9352 (1)		669.70 (2) 2	0.013 721/70			
(Na, Ni)_{0.64}Ni_{5.68}(OH)₃(H_{0.67}PO₄)₄	гекс. <i>P6₃mc</i>	12.4708(2) 4.94345(1)		665.82(2) 2	0.0317 5779/71	3D АФМ (димеры?цепочки?) T _N = 63 К,	гидротерм., 220°C	

					$T_M \sim 100$ К сл.ферромагн.		
$\text{Na}_{0.9}\text{Co}_6(\text{OH})_3[\text{HPO}_4][\text{H}_{0.37}\text{PO}_4]_3$ структурные данные из [Кирюхина, 2016; Yakubovich et al., 2015]	гекс. $R\bar{6}_3mc$	12.630(3) 5.0170(10)	693.1(3) 2	0.0554 661/65	АФМ $T_N = 44$ К сл.ферромагн.	гидротерм., 280°C	Yakubovich et al., 2015
$\delta\text{-KCoPO}_4^1$	ромб. $P2_12_12_1$	8.5031(8) 10.2830(5) 54.170(4)	4736.5(6) 4	0.077 5156/514	3D АФМ $T_c = 24.8$ К	гидротерм., 280°C	Yakubovich et al., 2021
$\beta\text{-CsMnPO}_4^{1,4}$	мон. $P11a$ (a1,b1,0) 0(a2,b2,0)0	11.0699(4) 11.0819(6) 9.1106 (3) векторы модуляции $q1 = 0.4a^*$, $q2 = 0.4b^*$	972.94(9) 8	0.083 10266/832 46 ⁵	3D АФМ $T_N = 4.5$ К сл.ферромагн.	гидротерм., 280°C	Bolotina et al., 2019
$\text{Cs}_2(\text{Cu}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_3(\text{Al}_{0.058}\text{P}_{0.942})_3\text{O}_{12}$	куб. $I4_132$	13.5911(5)	2510.5(3) 8	0.0415 595/37	ПМ	раствор- расплав, 750°C	Shvanskaya et al., 2018
$\text{Cs}_2(\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.48})_3(\text{P}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_3\text{O}_{12}$	куб. $I4_132$	13.8544(7)	2659.3(4) 8	0.0758 401/34	ПМ		
$\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	мон. $P2_1/c$	8.7994(2) 11.4461(2) 98.970(2) 6.2506(1)	621.85 4	0.0259 1656/119	3D АФМ $T_N = 22.2$ К	твёрдофазный 950°C	Volkova et al., 2016; Shvanskaya et al., 2020
$\beta'\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ структурные данные из [El-Bali et al., 2000]	мон. $P2_1/c$	8.948 (2) 10.050(2) 120.50(1) 24.084(2)	1866.1 12		3D АФМ из цепочек $T_N = 13$ К	твёрдофазный 800°C	
$\gamma\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2^1$ структурные данные из [Massa et al., 2005]	мон. $P2_1/c$	5.2344(5) 6.6739(7) 95.276(9) 8.9688(1)	312.0 2		3D АФМ из цепочек $T_N = 13.7$ плато на 1/3 от намагниченности нас.	гидротерм., 270°C	
$\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}^1$	мон. $P2_1/c$	12.411(1) 13.323(1) 108.16(1) 10.014(1)	1573.4(1) 16	0.0375 2701/306	3D АФМ (цепочки?) $T_N = 4.6$ К, $ \Theta /T_N \sim 20$	гидротерм., 280°C1	Yakubovich et al., 2016
$\text{Rb}[\text{Mn}_4(\text{PO}_4)_3]^1$	ромб. $Pnmm$	16.746(8) 9.877 (3) 6.4492 (10)	1066.6(6) 4	0.024 1653/110	3D АФМ из цепочек? $T_N = 3.1$ К,	гидротерм., 280°C	Yakubovich et al., 2018

					$T_M \sim 12 \text{ K}$ $ \Theta /T_N \sim 10$		
$\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	ромб. <i>Pbca</i>	9.4057(5) 12.9274(5) 19.3912(9)	2357.80(19) 4	0.044 3390/214	ПМ	гидротерм., 200°C	Shvanskaya et al., 2019
$\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$	ромб. <i>Pbca</i>	9.5200(4) 12.2546(5) 19.9660(6)	2329.31(15) 4	0.066 2670/197	ПМ	гидротерм., 220°C	
$\text{Rb}_2\{\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]\}$	ромб. <i>Pbca</i>	9.4599(4) 12.2035(4) 19.9085(6)	2298.31(14) 4	0.062 2023/196	ПМ	гидротерм., 220°C	
$\text{Rb}_{2.26}(\text{H}_2\text{O})_{0.76}\{\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}((\text{OH})_{1.74}\text{O}_{0.26})_2]\}^1$	ромб. <i>Pbcn</i>	20.0755(12) 9.1512(8) 12.2568(7)	2251.8(3) 4	0.057 1891/178	1D АФМ $T_N \sim 12.5 \text{ K}$	гидротерм., 280°C	Yakubovich et al., 2017
$\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_6(\text{OH})_2]$	мон. <i>I2/a</i>	13.4002(3) 7.4869(2) 90.059(2) 14.5329(3)	1458.03(6) 4	0.034 1860/121	не магнитоактивный	гидротерм., 200°C	Shvanskaya et al., 2019
$\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{0.17}\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\} \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$	гекс. <i>P6_122</i>	9.6292(3) 15.8051(5)	1269.14(9) 6	0.061 1162/98	3D АФМ $T_N = 4.6 \text{ K}$ магнитокалорический эффект, плато на $\frac{1}{2}$ намагнич. от полного нас.	гидротерм., 250°C	
$\text{Cs}\{\text{Mn}[\text{BP}_2\text{O}_8\text{OH}]\}$	мон. <i>P2_1/c</i>	9.1494(3) 8.6991(2) 100.141(2) 9.6413(3)	755.38(2) 4	0.029 1998/131	нет данных		
$\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]\}$	ромб. <i>Pbca</i>	11.815(2) 10.042(2) 26.630(4)	3159.5(10) 8	0.0427 3278/281	не магнитоактивный	раствор- расплав, 950°C	Шванская и др. 2016

¹кристаллы предоставлены для исследования соавторами; ²данные получены при 50 К; ³данные порошкового эксперимента, указаны числа точек/параметров; ⁴структура определена с использованием подхода суперпространства в $(3 + 2)\text{D}$; ⁵указано число ограничений при уточнении структуры; жирным шрифтом выделены соединения, кристаллические структуры которых относятся к новым структурным типам.

Список основных статей автора по теме диссертации:

1. **Shvanskaya L. V.**, Yakubovich O. V., Krikunova P. V., Kiriukhina G.V., Ivanova A. G., Volkov A.S., Dimitrova O. V., Volkova O.S., and Vasiliev A.N. Nonstoichiometric ellenbergerite-type phosphates: Hydrothermal synthesis, crystal chemistry, and magnetic behavior // *Inorganic Chemistry*. — 2022. DOI:10.1021/acs.inorgchem.1c03597.
2. Yakubovich O. V., **Shvanskaya L. V.**, Bolotina N. B., Ivanova A. G., Kiriukhina G. V., Dovgaliuk Ii N., Volkov A.S., Dimitrova O. V., and Vasiliev A. N. An orthorhombic modification of KCoPO_4 stabilized under hydrothermal conditions: crystal chemistry and magnetic behavior // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — V. 60, №13. — P. 9461-9470.
3. Yakubovich O. V., **Shvanskaya L.V.**, Kiriukhina G. V., Volkov A. S., Dimitrova O. V., Vasiliev A. N.. Hydrothermal synthesis and a composite crystal structure of $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl},(\text{OH})]_3$ as a candidate for quantum spin // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — V. 60, №15. — P. 11450–11457.
4. **Шванская Л. В.**, Якубович О. В. Гибкие каркасные структуры и физические свойства соединений с переходными металлами, производных от элленбергерита и β -тридимита // *Кристаллография*. — 2021. — Т. 66, № 1. — С. 13–32.
5. **Shvanskaya L. V.**, Volkova O. S., Vasiliev A. N. A review on crystal structure and properties of 3d transition metal (II) orthophosphates $M_3(\text{PO}_4)_2$ // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — V. 835. — P. 155028.
6. Bolotina N., Yakubovich O. , **Shvanskaya L.** , Dimitrova O., Volkov A. , and Vasiliev A. A commensurately modulated crystal structure and physical properties of novel polymorph of the caesium manganese phosphate, CsMnPO_4 // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2019. — V. 75, №5. — P. 822–829.
7. **Shvanskaya L.** , Yakubovich O., Krikunova P. , Ovchenkov E. , and Vasiliev A. Chain caesium borophosphates with B:P=1:2: synthesis, structure relationships and low temperature thermodynamic properties // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2019. — V. 75, № 6. — P. 1174–1185.
8. **Shvanskaya L. V.**, Yakubovich O. V., Melchakova L. V., Ivanova A. G., and Vasiliev A. N.. Crystal chemistry and physical properties of the $\text{A}_2\text{M}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (A = Cs, Rb; M = Ni, Cu, (Ni, Fe)) borophosphate family // *Dalton Transactions*. — 2019. — V. 48. — P. 8835–8842.
9. Yakubovich O. , Kiriukhina G., **Shvanskaya L.** , Maximova O., Volkov A. , Dimitrova O., Ovchenkov E., Yumashev O., Iqbal A., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., Vasiliev A. Canted antiferromagnet superimposed on a buckled kagome network in $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ // *Acta Crystallographica Section C-Structural Chemistry*. — 2018. — V. 74, №5. — P. 641–649.

10. **Shvanskaya L. V.**, Yakubovich O. V., Koshelev A. V., and Vasiliev A. N. Metal loaded pollucite-like aluminophosphates: dissymmetrisation of crystal structures and physical properties // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2018. — V. 45, №7. — P. 633–640.
11. O. V. Yakubovich, **L. V. Shvanskaya**, O. V. Dimitrova, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev. Magnetically frustrated synthetic end member $Mn_2(PO_4)OH$ in the triplite - triploidite family // *Dalton Transactions*. — 2017. — V. 46, № 26. — P. 8680–8686.
12. Yakubovich O. V., **Shvanskaya L. V.**, Kiriukhina G. V., Volkov A. S., Dimitrova O. V., Ovchenkov Y. A., Tsirlin A. A., Shakin A. A, Volkova O. S., Vasiliev A. N. Crystal structure and spin-trimer magnetism of $Rb_{2.3}(H_2O)_{0.8}Mn_3[B_4P_6O_{24}(O,OH)_2]$ // *Dalton Transactions*. — 2017. — V. 46, № 9. — P. 2957–2965.
13. Volkova O. S., **Shvanskaya L. V.**, Ovchenkov E. A., Zvereva E. A., Volkov A. S., Chareev D. A., Kaimujjaman M. , Badiur R. , Tanusri S.-D, and Vasiliev A. N. Structure–property relationships in α -, β' -, and γ -modifications of $Mn_3(PO_4)_2$ // *Inorganic Chemistry*. — 2016. — V. 55, №20. — P. 10692–10700.
14. **Shvanskaya L.**, Yakubovich O., Bychkov A., Shcherbakov V., Golovanov A., Zvereva E., Volkova O., and Vasiliev A. A cesium copper vanadyl-diphosphate: Synthesis, crystal structure and physical properties // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2015. — V. 222. — P. 44–52.
15. **Shvanskaya L.V.**, Yakubovich O.V., Massa W., Vasiliev A.N. Two-dimensional zeolite-like network in the new caesium copperaluminat $Cs_2CuAl_4O_8$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2015.— V. 71, №5. — P. 498-506
16. Yakubovich O., Kiriukhina G., Dimitrova O., **Shvanskaya L.**, Volkova O., and Vasiliev A. A novel cobalt sodium phosphate hydroxide with the ellenbergerite topology: crystal structure and physical properties // *Dalton Transactions*. — 2015. — V. 44. — P. 11827–11834.
17. **Shvanskaya L.**, Yakubovich O., Ivanova A., Golovanov A., Volkova O., Zvereva E., Vasiliev A. Copper rubidium diphosphate, $Rb_2Cu_3(P_2O_7)_2$: Synthesis, crystal structure, magnetic and resonant properties // *New Journal of Chemistry*. — 2013. — V. 37. — P. 2743–2750.
18. **Шванская Л. В.**, Якубович О. В, Урусов В. С.. Новый микропористый дифосфат рубидия и меди $Rb_2CuP_2O_7$ // *Доклады Академии наук*. — 2012. — Т. 442, № 3. — С. 346–355.
19. **Шванская Л. В.**, Якубович О. В, Белик В. И. Новый тип борофосфатного анионного радикала в кристаллической структуре $CsAl_2BP_6O_{20}$ // *Кристаллография*. — 2016. — Т. 61, № 5. — С. 763–772.
20. **Шванская Л. В.** и Якубович О. В. Получение и кристаллическая структура нового тройного ортофосфата $Li_3Cu_2Al(PO_4)_4$. // *Кристаллография*. — 2014—Т.59, № 2— С. 217–224.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Стефанович С.Ю., Волков А.С., Дейнеко Д.В., Димитрова О.В., Гурбанова О.А., Хиксон А.Е., Кривовичев С.В. Топологические особенности борофосфатов со смешанными каркасами: синтез, кристаллическая структура первого борофосфата алюминия и лития $\text{Li}_3\{\text{Al}_2[\text{BP}_4\text{O}_{16}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сравнительная кристаллохимия // Журнал структурной химии. – 2020. – Т. 61. – № 11. – С. 1856 – 1881.
2. Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Кривовичев С.В., Мерлино. Особенности полиморфизма и олитипии соединений с общей формулой $A^+\{\text{M}_2\text{3}^+[\text{T}^3+\text{P}_6\text{O}_{20}]\}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{T} = \text{V}, \text{Al}, \text{Ga}$) // Сборник тезисов международной конференции молодых ученых "Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика". Москва: КДУ, 2021. - С. 27-29.
3. Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм. М: Физматлит, 2018. – 304 С.
4. Гуань Я-Сянь, Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура бафертисита $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$ // ДАН СССР. - 1963. - Т. 149. - № 6. - С. 1416—1419.
5. Гурбанова О. А., Белоконева Е. Л. Сравнительный кристаллохимический анализ борофосфатов и боросиликатов. // Кристаллография. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 651-660.
6. Зверева Е. А. Магнитные фазовые диаграммы и спиновая динамика квазидвумерных магнетиков: диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – М., 2016. – 360 С.
7. Зубкова Н. В., Пушаровский Д. Ю., Пазеро М., Чуканов Н. В., Мерлино, С. Кристаллическая структура обогащенного фосфором элленбергерита // Кристаллография. – 2007. – V. 52. – P. 215-218.
8. Кирюхина Г.В. Кристаллические структуры ряда синтетических аналогов минералов с амфотерными металлами: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – М., 2016. – 196 С.
9. Кирюхина Г.В., Якубович О. В., Димитрова О. В., Волков А. С. Новый микропористый дифосфат хлорид меди в ряду гомеотипных соединений: гидротермальный синтез, кристаллическая структура и особенности кристаллохимии // Кристаллография. – 2002 (в печати).
10. Сандомирский П. А., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура Zn -триплоидита // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 220. – С. 89-92.
11. Сандомирский П.А., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов / М.: Наука. - 1984. – С. 205.

12. Чернятьева А. П., Аксенов С. М., Кривовичев С. В., Ямнова Н. А., Бёрнс П. К. Синтез и кристаллическая структура $Rb_{1.5}(NH_4)_{0.5}\{Cu(P_2O_7)\}$: сравнительная кристаллохимия и тополого-симметричный анализ в рамках расширенной od-теории / А. П. Чернятьева, С. М. Аксенов, С. В. Кривовичев и др. // Кристаллография. — 2019. — Т. 64, № 2. — С. 220–227.
13. Чернятьева А.П. Кристаллохимия ряда природных и синтетических фосфатов и сульфатов: диссертация на соискание степени кандидата геолого-минералогических наук. — Санкт-Петербург, 2014. — 168 С.
14. Чернятьева А.П., Кривовичев С.В., Спиридонова Д.В. Материалы XX Российской конференции молодых ученых, посвященной памяти члена корреспондента АН СССР К.О. Кратца // Петрозаводск. - 2009. - С. 148–151.
15. Шванская Л. В., Якубович О. В., и Белик В. И. Новый тип борофосфатного анионного радикала в кристаллической структуре $CsAl_2BP_6O_{20}$ // Кристаллография 61. – 2016. – Т. 5. – С. 763–772
16. Шванская Л. В., Якубович О. В., Урусов В. С. Новый микропористый дифосфат рубидия и меди $Rb_2CuP_2O_7$ // Доклады Академии наук. — 2012. — Т. 442, № 3. — С. 346–355.
17. Якубович О. В., Симонов М. А., Матвиенко Е. Н., Belov Н.В., Кристаллическая структура синтетического Fe-члена серии триплит – цвизелит, $Fe_2[PO_4]F$ // Доклады Академии Наук СССР. – 1978. – Т. 238. – С. 576-579.
18. Якубович О.В., Мельников О.К. Кристаллическая структура $(Na,K)\{ZnPO_4\}$ // Кристаллография. – 1989. – Т. 34. – №. 1. – С. 62-66.
19. Якубович О. В., Стил Я., Димитрова О. В. $Na(H_2O)[Mn(H_2O)_2(BP_2O_8)]$: уточнение кристаллической структуры // Кристаллография. – 2009. – Т. 54(1). – С. 20-25
20. Якубович О. В., Белоконева Е. Л., Цирельсон В. Г., Урусов В. С. Распределение электронной плотности в кристаллах Fe-саркопсида $Fe_3(PO_4)_2$. // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. – 1991. – № 2. – Р. 88-97.
21. Якубович О. В., Евдокимова О. А., Мельников О. К., Симонов М. А. Кристаллическая структура нового K, Mn^{2+} -ортофосфата $KMn_4[PO_4]_3$. Гомеотипия $KMn_4[PO_4]_3$ и $KFe_4[PO_4]_3$ // Кристаллография. – 1986.- Т.31, №2. – С. 258–263.
22. Якубович О. В., Симонов М. А., Мельников, О. К. Кристаллическая структура $CsMnPO_4$ // Кристаллография. – 1990. – Т. 1, №35. – С. 42–46.
23. Якубович О.В., Масса В., Пеков И.В. Кристаллическая структура нового минерала бушмакинита $Pb_2\{(Al,Cu)[PO_4][V,Cr,P)O_4](OH)\}$ // Доклады РАН. Геохимия. - 2002. - Т. 382. - № 3. - С. 388.
24. Якубович О.В., Урусов В.С. Распределение электронной плотности в криолитионите // Доклады Академии наук. – 1997.- Т. 356, № 2. - С. 188-192.

25. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transitions. Oxford, England: Oxford University Press, 1970. – 700 p.
26. Agilent. 2011. CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire.
27. Aitfield M.P., Morris R.E., Cheetham A.K. Synthesis and structures of two isostructural phosphites, $\text{Fe}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ and $\text{Mn}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ // *Acta Crystallographica C: Structural Chemistry*. – 1994. – V. 50. – P. 981-984.
28. Akizuki M, Sunagawa I. Study of the sector structure in adularia by means of optical microscopy, infra-red absorption, and electron microscopy // *Mineralogical Magazine*. – 1978. – V. 42. – P. 453-462.
29. Akizuki M. Origin of optical variation in analcime // *American Mineralogist*. – 19 81. – V. 66. – P. 403-409.
30. Akizuki M. Origin of optical variations in grossular-andradite garnet // *American Mineralogist*. – 1984. – V. 69. – P. 328-338.
31. Aksenov S.M., Kuznetsov A.N., Antonov A.A., Yamnova N.A., Krivovichev S.V., Merlino S. Polyttypism of Compounds with the General Formula $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{TP}_6\text{O}_{20}]\}$ (T = B, Al): OD (Order-Disorder) Description, Topological Features, and DFT-Calculations // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – P. 708.
32. Altomare A., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Burla M.C., Polidori G., & Camalli M. SIR92 – a program for automatic solution of crystal structures by direct methods // *Journal of Applied Crystallography*. – 1994. – V.27. – P. 435-435.
33. Amisano - Canesi A. and Chiari G. Refinement of very-high-pressure wagnerite, $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ // *European Crystallographic Meeting*. – 19 92. – V. 14. – P. 189-189.
34. Anderson E.K., Ploug-Sorensen G.Z. The structure of zeolite Li-A(BW) determined from single crystal data // *Zeitschrift fur Kristallographie*. – 1986. – V. 176. – P. 67-73.
35. Anderson J.B., Moring J. & Kostiner E. Disorder in the crystal structure of $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1985. – V. 60. – P. 358-365.
36. Anderson J.B., Shoemaker G.L., Kostiner E. The crystal structure of $\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 19 78. – V. 25. – P. 49-57.
37. Andratschke M., Range K.-J., Haase H., Klement U. Die kristallstruktur von $\alpha\text{-KZnPO}_4$ // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1992. – V. 47. – P. 1249-1254.
38. Artioli G, Pluth J.J., Smith J.V. Synthetic phosphorus-substituted analcime, $\text{Na}_{13}\text{Al}_{24}\text{Si}_{13}\text{P}_{11}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, with ordered Al and Si // *P. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 1984. – V. 40. – P. 214-217.
39. Artner C., Weil M. $\text{PbCa}_2[\text{Al}_8\text{O}_{15}]$ with a novel three-dimensional aluminate anion // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 2012. – V. 68. – P. i1–i3.

40. Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. Structure cristalline du tripolyphosphate de zinc heptadécahydraté: $Zn_5(P_3O_{10})_2 \cdot 17H_2O$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1975. – V. 31. – P. 2482-2486.
41. Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. Structure cristalline du tripolyphosphate acide de zinc hexahydraté: $Zn_2HP_3O_{10.6}H_2O$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 1976. – V. 32. – P. 1670-1673.
42. Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. Structure cristalline du tripolyphosphate mixte zinc-sodium nonahydraté: $Zn_2NaP_3O_{10.9}H_2O$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1977. – V. 33. – P. 1427-1431.
43. Averbuch-Pouchot M.T., Guitel J.C. Structure cristalline d'un tripolyphosphate acide mixte zinc-argent nonahydraté: $Zn_2Ag_{0.62}H_{0.38}P_3O_{10.9}H_2O$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1976. – V. 32. – P. 2270 – 2274.
44. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. Ethylenediammonium cyclooctaphosphate hexahydrate: the first example of an organic-cation cyclooctaphosphate // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie 2*. – 1993. V. 316. – P. 609-611.
45. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., Coing-Boyat J. et.al. Le phosphobéryllate d'ammonium // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1977. – V. 33. – P. 203-205.
46. Baerlocher Ch., Meier W. M. and Olson D. H. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier, 2001. – 184 P.
47. Baies R., Pérez O., Caignaert V. & Raveau, B. A new sodium cobaltophosphate with a tunnel structure, ionic conductor // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – V. 16. – P. 2434-2438.
48. Bain, G. A.; Berry, J. F. Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants // *Journal of Chemical Education*. – 2008. – V. 85. – P. 532-536.
49. Beger RM. The crystal structure and chemical composition of pollucite // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1969. – V. 129. – P. 280-302.
50. Bell A.M.T., Knight K.S., Henderson C.M.B., Fitch A.N. Revision of the structure of $Cs_2CuSi_5O_{12}$ leucite as orthorhombic *Pbca* // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 2010. – V. 66. – P. 51-59.
51. Ben Amara M., Vlasse M., Olazcuaga R., Le Flem G. & Hagemuller P. Structure de l'orthophosphate triple de magnésium et de sodium, $NaMg_4(PO_4)_3$ // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 1983. – V 39. – P. 936-939.
52. Ben Smida Y., Guesmi A., Georges, S., Zid M. F. Synthesis, crystal structure and electrical proprieties of new phosphate $KCoP_3O_9$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – V. 221. – P. 278-284.

53. Bennazha J., Boukhari A., Holt E.V. Barium tetrphosphate // *Acta Crystallographica C: Structural Chemistry*. – 2002. – V.58. – P. 87-89.
54. Berrocal T., Mesa J. L., Pizarro J. L., Urriaga M. K., Arriortua M. I. and Rojo T., J. $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)\text{F}$: A new three-dimensional condensed fluoro-arsenate iron(II) compound with antiferromagnetic interactions // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V.179. – P. 1659- 1667.
55. Blum D., Peuzin J. C., Henry J. Y. MMPO_4 , a new family of ferroic compounds // *Ferroelectrics*. – 1984. – V. 61 (1). – P. 265–279.
56. Bolotina N., Yakubovich O., Shvanskaya L. et al. A commensurately modulated crystal structure and the physical properties of a novel polymorph of the caesium manganese phosphate CsMnPO_4 // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2019. – V.75. – P.822.
57. Borovikova E.Yu., Kurazhkovskaya V., Ksenofontov D.A., Kabalov Y.K., Kurazhkovskaya V.S., Stefanovich S.Y., Korchemkin I.V., & Asabina E. Structure and mutual transformations of anhydrous and hydrous CsMgPO_4 // *European Journal of Mineralogy*. 2012. – V. 57. – P. 514-520.
58. Boy I., Kniep R. Crystal structure of lithium copper (II) monoqua catena [monoborodiphosphate] dihydrate, $\text{LiCu}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*. 2001. – V. 216. – P. 7-8.
59. Boyko E. R., Wisnyi L. G. The optical properties and structures of $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SrO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations and Advances*. – 1958. – V. 11. – P. 444-445.
60. Brese N. E., O’Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*. – 1991. – V. 47. – P. – 192-197.
61. Britvin S.N., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Koshlyakova N.N., Göttlicher J., Krivovichev S.V., Turchkova A.G., Sidorov E.G. Polyoxometalate chemistry at volcanoes: discovery of a novel class of polyoxocuprate nanoclusters in fumarolic minerals // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – P. 6345.
62. Brown I.D. Hydrogen bonding in perchloric acid hydrates // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations and Advances*. – 1976. – V. 32. – P. 786-792.
63. Brown I.D., Altermatt D. The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 1985. – V. 41. – P. 244-247.
64. Buerger M.J. Derivative Crystal Structures // *Journal of Chemical Physics*. – 1947. – V. 15, №1. – P. 1-16.
65. Calvo C. Crystal structure of $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ // – 1965. – V. 43. – P. 436-445.
66. Calvo C. The crystal structure and luminescence of $\gamma\text{-zinc orthophosphate}$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1973. – V. 24. – P. 141-149.

67. Calvo C., R. Faggioli, Structure of nickel orthophosphate // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1975. – V. 53. – P. 1516-1520.
68. Cellai D., Bonazzi P., Carpenter M.A. Natural kalsilite, KAlSiO_4 , with $P3_1c$ symmetry: Crystal structure and twinning // *American Mineralogist*. – 1997. – V. 82. – P. 276-279.
69. Chernyatjeva A.P., Krivovichev S.V., Spiridonova D.V. $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ and $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - new alkali metal copper diphosphates: synthesis and crystal structure determination // *Book of Abstracts VI Intern. Conf. "Inorganic Materials"*. Dresden: Elsevier, 2008. – P. 3–143.
70. Chippindale A.M., Cowley A.R., Chen J., Gao Q., & Xu D. A new modification of NaCoPO_4 with the zeolite ABW structure // *Acta Crystallographica C: Structural Chemistry*. – 1999. – V. 55. – P. 845-847.
71. Chopin C., Klaska R., Medenbach O., Dron D. Ellenbergerite, a new high-pressure Mg—Al—(Ti,Zr)-silicate with a novel structure based on face-sharing octahedra // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1986. – V. 92. – P. 316-321.
72. Chopin Ch., Armbruster Th., Grew E., Baronnet A., Leyx C. and Medenbach O. The triplite–triploidite supergroup: structural modulation in wagnerite, discreditation of magniotriplite, and the new mineral hydroxylwagnerite // *European Journal of Mineralogy*. – 2014. – V. 26. – P. 553-565.
73. Cisarova I., Novak C., Petricek V., Kratochvil B., Loub J. The structure of twinned manganese(II) hydrogenbis(orthophosphite) dihydrate // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1982. – V. 38. – P. 1687-1689.
74. Clark R.J.H. *The Chemistry of Titanium and Vanadium: an introduction to the chemistry of the early transition elements*. Amsterdam: Elsevier, 1968. 327.
75. Comodi P., Zanazzi P. F. Structural study of ellenbergerite. Part I: Effects of high temperature // *European Journal of Mineralogy*. – 1993. – V.5. – P. 819-829.
76. Corbeil M.C., Charland J.P., Moffatt E.A., The characterization of cobalt violet pigments // *Studies in Conservation*. – 2002. – V. 47. – P. 237-249.
77. Correcher V., Isasi J., Cubero A.R., Pérez M., Aldama I., Arévalo P., Castillo J.F., & Garcia-Guinea J. Structural and luminescence characterization of synthetic Cr doped $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2013. – V.74. – P. 1678-1682.
78. Cui L., Pan Sh., Han J., Dong X., Zhou Zh. Synthesis, crystal structure and optical properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ // *Solid State Science*. – 2011. – V. 13. – P. 1304-1308.
79. Cui M., Wang N., Chen S., Huang X., He Zh. Synthesis, structure and magnetic properties of a new phase of cobalt(II) hydroxyl phosphate $\gamma\text{-Co}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ with a warping two-legs ladder chain // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V.785. – P. 1009-1014.

80. Daidouh A., Martinez J. L., Pico C., Veiga M. L. Structure characterization and magnetic behavior of $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ and $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 144. – P. 169-174.
81. Đorđević T. and Kolitsch U. Five-coordinate Cd in the crystal structure of triploidite-type $\text{Cd}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ // *Mineralogy and Petrology*. – 2013. – V.107. – P. 243-251.
82. Đorđević T., Karanović Lj., Tillmanns E. Structural and spectroscopic study of $\text{Mg}_{13.4}(\text{OH})_6(\text{HVO}_4)_2(\text{H}_{0.2}\text{VO}_4)_6$ // *Crystal Research and Technology*. – 2008. – V. 43. – P. 1202-1209.
83. Durif P.A., Averbuch-Pouchot M.T. Structure du diphosphate acide de manganèse(III): MnHP_2O_7 // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1982. – V. 38. – P. 2883-2885.
84. Duszczyk J., Siuzdak K., Klimczuk T., Strychalska-Nowak J., Zaleska-Medynska A., Manganese phosphatizing coatings: the effects of preparation conditions on surface properties // *Materials*. – 2018. – V.11. – P. 2585-2606.
85. Dyadkin V., Pattison P., Dmitriev V.V., & Chernyshov, D. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL. // *Journal of synchrotron radiation*. – 2016. – V.23, Pt 3. – P. 825-9.
86. Effenberger H. Structural refinement of low-temperature copper(II) pyrophosphate // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 1990. – V. 46. – P. 691-692.
87. Effenberger H. Synthese und Kristallstruktur des rhombischen Kalium-kupfer(II)-phosphates KCuPO_4 // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1984. – V. 168. – P. 113-119.
88. Effenberger H. The structure of tripotassium dicopper(II) hydrogendipyrophosphate // *Acta Crystallographica C: Structural Chemistry*. – 1987. – V. 43. – P. 1237-1239.
89. Effenberger H. The structure of tripotassium dicopper(II) hydrogendipyrophosphate // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 1987. – V.43. – P. 1237-1239.
90. Eggert S. & Affleck I. Magnetic impurities in half-integer-spin Heisenberg antiferromagnetic chains // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – P. 10866-10883.
91. El-Bali B., Boukhari A., Glaum R., Gerk M., Maab K., Contributions on crystal structures and thermal behaviour of anhydrous phosphates. XXIX - preparation and structure determination of $\text{SrMn}_2(\text{PO}_4)_2$ and redetermination of β' - $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2000. – V. 626. – P. 2557-2562.
92. Endara D., Colmont M., Huve M., Capet F., Lejay J., Aschehoug P., Mentre O. Inorganic polar blocks into controlled acentric assemblies // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 51.- N. 17. – P. 9557-9562.

93. Engel G. Untersuchungen zur Kristallchemie verschiedener Phosphate $\text{NaM}^{\text{II}}\text{PO}_4$ und verwandter Verbindungen // Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen. – 1976. – V. 127. – P. 197-211.
94. Engel G., J. Less. Die kristallstruktur von $\text{Cd}_2\text{AsO}_4\text{F}$ und ihre beziehung zu einer reihe von oxid-silicaten und oxidgermanaten der seltenen erden // Journal of The Less Common Metals. – 1989. – V. 154. – P. 367-374.
95. Engelhard H. & Kniep R. Crystal structure of caesium iron(III) catena-[monohydrogenmonoborate-bis(monophosphate)], $\text{CsFe}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 1999. – V. 214. – P. 443-444.
96. Engelhard, H. Dissertation. Darmstadt, Germany, 2000.
97. Engelhardt H., Borrmann H. & Kniep R. Crystal structure of rubidium vanadium(III) catena-[monohydrogenmonoborate-bis(monophosphate)], $\text{RbV}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2000. – V. 215. – P. 203-204.
98. Engelhardt H., Schnelle W. and Kniep R. $\text{Rb}_2\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$: a borophosphate with 2∞ -tetrahedral anionic partial structure and trimers of octahedra $(\text{Co}_2^{\text{II}}\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2)$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2000. – V. 626. – P. 1380-1386.
99. Ericsson T., F. Khangi. An investigation of $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ - sarcopside between 1.6 K - 721 K: comparison with fayalite. // Hyperfine Interactions. – 1988. – V. 41. – P. 783-786.
100. Erragh F., Boukhari A., Elouadi B. The crystal structure of α - and β - $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 120. – P. 23–31.
101. Escobal J., Pizarro J.L., Mesa J.L., Rojo J.M., Bazan B., Arriortua M.I., Rojo T., Neutron diffraction, specific heat and magnetic susceptibility of $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178. – P. 2626-2634.
102. Etheredge K.M.S., Hwu S.J. Synthesis of a New Layered Sodium Copper(II) Pyrophosphate, $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, via an Eutectic Halide Flux // Inorganic Chemistry. – 1995. – V. 34. – P. 1495-1499.
103. Evangelisti M., Roubeau O., Palacios E., Camon A., Hooper T.N., Brechin E.K. & Alonso J.J. Cryogenic Magnetocaloric Effect in a Ferromagnetic Molecular Dimer // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – V. 50. – P. 6606-6609.
104. Evans R.J., Groat L.A. Structure and topology of dumortierite and dumortierite-like materials // Canadian Mineralogist. – 2012. – V. 50. – P. 1197-1231.
105. Ewald B., Huang Y.-X. & Kniep R. Structural Chemistry of Borophosphates, Metalloborophosphates, and Related Compounds // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2007. – V. 633. – P. 1517-1540.
106. Farrugia L.J. WinGX and ORTEP for Windows: an update // Journal of Applied Crystallography. – 2012. – V. 45. – P. 849-854.

107. Feng P., Bu X., Stucky G. D. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of a New Polymorphic Sodium Cobalt Phosphate with Trigonal Bipyramidal Co^{2+} and a Tunnel Structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1997. – V. 129. – P. 328-333.
108. Feng P., Bu X., Stucky G.D. Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate // *Nature*. – 1997a. – V. 388. – P. 735-741.
109. Feng P., Bu X., Tolbert S.H., Stucky G.D. Syntheses and Characterizations of Chiral Tetrahedral Cobalt Phosphates with Zeolite ABW and Related Frameworks // *Journal of the American Chemical Society*. – 1997b. – V. 119. – P. 2497.
110. Ferraris C., Parodi G.C., Pont S. Et al. Trinepheline and fabriesite: two new mineral species from the jadeite deposit of Tawmaw (Myanmar) // *European Journal of Mineralogy*. – 2014. – V. 26. – P. 257-265.
111. Ferraris G., Ivaldi G., Chopin C. Magne-siodumortierite, a new mineral from very-high-pressure rocks (western Alps). I. Crystal structure. // *European Journal of Mineralogy*. – 1995. – V.7. – P. 167-174.
112. Fisher D.G. *Environmental Phosphorus Handbook*. / Ed. Griffith E. et al. - New York: Wiley, 1973. – 718 p.
113. Fitouri I. and Boughzala H.. Crystal structure of $\text{KNaCuP}_2\text{O}_7$, a new member of the diphosphate family // *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*. – 2018. – V. 74. – P. 109-112.
114. Fleet S. G. The crystal structure of dalyite // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1965. – V. 121. – P. 349-368.
115. Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Effenberger H. The antiferromagnetic structure of triclinic copper (II) phosphate // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 19 90. – V. 2. – P. 1609-1617.
116. Forsyth J.B., Wilkinson C., Paster S., Wanklyn B.M. Antiferromagnetism in cobalt orthophosphate // *Journal of Physics C - Solid State Physics*. – 1988. – V. 21. – P. 2005-2013.
117. Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Bannova I.I., Kostitsyna A.V., Kaminskaya T.N., Gordienko V.V. Dissymmetrization of crystal structures of sodium pollucites // *Crystallography Reports*. – 1995. – V. 40, №4. – P. 645-654.
118. Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya L.V., Shtukenberg A.G., Bannova I.I., Skalkina Yu.A. Dissymmetrization of crystal structures of grossular-andradite garnets $\text{Ca}_3(\text{Al, Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$ // *Structural Chemistry*. – 2007. – V. 18. – P. 493-503.
119. Fujihala M., Morita K., Mole R., Mitsuda S., Tohyama T., Yano Sh., Yu D., Sota Sh., Kuwai T., Koda A., Okabe H., Lee H., Itoh Sh., Hawai T., Masuda T., Sagayama H., Matsuo A., Kindo K.,

Ohira-Kawamura S., Nakajima K. Gapless spin liquid in a square-kagome lattice antiferromagnet // Nature Communication. – 2020. – V.11. – P. 3429.

120. Gatta G.D., Rinaldi R., McIntyre G.J., Nénert G., Bellatreccia F., Guastoni A., Della Ventura G. On the crystal structure and crystal chemistry of pollucite, $(\text{Cs,Na})_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot n\text{H}_2\text{O}$: a natural microporous material of interest in nuclear technology // American Mineralogist. – 2009. – V. 94. – P. 1560-1568.

121. Glaum R., Hammer E., Hermes W., Poettgen R. Syntheses and characterization of beta chromium (II)-orthophosphate // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2011. – V. 637. – P. 7-8.

122. Glaum R., Schmidt A. Contributions on thermal behaviour and crystal chemistry of anhydrous phosphates. XIX. Tri-chromium(II)-bis-phosphate $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{Cr}_6(\text{PO}_4)_4)$ - a transition metal (II)-orthophosphate with new structure type // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1997. – V. 623. – P. 1672-1678.

123. Goodenough J.B. Magnetism and chemical bond. New York: Interscience Publishers, 1963. 394 p.

124. Gopalakrishna G.S., Mahesh M.J., Ashamanjari K.G., Shashidara Prasad J. Structure, thermal and magnetic characterization of hydrothermal synthesized $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ crystals // Materials Research Bulletin. – 2008. – V. 43. – P. 1171-1178.

125. Gregorkiewitz M., Li Y., White T. J., Withers R. L., Sobrados I. The structure of “orthorhombic” $\text{KAlSiO}_4\text{-O1}$: evidence for Al–Si order from MAS NMR data combined with Rietveld refinement and electron microscopy // Canadian Mineralogist. – 2008. – V. 46. – P. 1511–1526.

126. Grünbaum B., Shephard G.C. Tilings and Patterns. New York: Dover Publications, Incorporated, 2013. – 720 p.

127. Gu Z., Zhai T., Gao B., Zhang G., Ke D., Ma Y., Yao J. Controlled Hydrothermal Synthesis of Nickel Phosphite Nanocrystals with Hierarchical Superstructures// Crystal Growth Design. – 2007. – V. 7, № 4. – P. 825-830.

128. Guesdon A., Daguts E. and Raveau B. A Series of Cesium Triphosphates with a Layer Structure: $\text{Cs}_2\text{MP}_3\text{O}_{10}$ (M=Ga, Al, Cr) // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 167. – P. 258-264.

129. Guesmi A., Driss, A. $\text{KCo}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BP}_2\text{O}_8\cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_{0.17}\text{Ca}_{0.42}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BP}_2\text{O}_8\cdot \text{H}_2\text{O}$: two cobalt borophosphates with helical ribbons and disordered (K,Ca)/ H_2O schemes // Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications. – 2012. – V. 68. – P. i55-i59.

130. Hammond R., Barbier J. Structural chemistry of NaCoPO_4 // Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1966. – V.52. – P. 440-449.

131. Han T.H., Helton J.S., Chu S., Nocera D.G., Rodriguez-Rivera J.A., Broholm C. and Lee Y.S. Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet // *Nature*. – 2012. – V. 492. – P.406.
132. Harrison W.T.A., Gier Th.E., Nicol J.M., Stucky G.D. Tetrahedral-Framework Lithium Zinc Phosphate Phases: Location of Light-Atom Positions in $\text{LiZnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by Powder Neutron Diffraction and Structure Determination of LiZnPO_4 by ab initio Methods // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1995. – V. 114. – P. 249-257.
133. Hase M., Yang T., Cong R., Lin J., Matsuo A., Kindo K., Ozawa K., Kitazawa H. High-field magnetization of $\text{SrMn}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ exhibiting a quantum-mechanical magnetization plateau and classical magnetic long-range order // *Physical Review B*. – 2009. – V. 80, 054402
134. Hatert F. $\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, a synthetic analogue of wolfeite // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 2007. – V. 63. – P. i119–i121.
135. Hatfield W.E. New magnetic and structural results for uniformly spaced, alternately spaced, and ladder-like copper (II) linear chain compounds (invited) // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – V. 52. – P. 1985-1990.
136. Hawthorn F.C., Pieczka A. Classification of the minerals of the graffonite group // *Mineralogical Magazine*. – 2018. – V. 82. – P. 1301-1306.
137. Hawthorne F. C., Graphical enumeration of polyhedral clusters // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*. – 1983. – V. 39. – P. 724 - 736.
138. Hawthorne F.C. Generating functions for structure and chemical composition // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*. – 2011. – V. 67. – P. 37-38.
139. Henry P.F., Hughes E.M., Weller M.T. Synthesis and structural characterisation of CsCoPO_4 -ABW // *Dalton Transactions*. – 2000. – V. 4. – P. 555-558.
140. Henry P.F., Kimber S.A., Argyriou D.N. Polymorphism and piezochromicity in the three-dimensional network-based phosphate RbCuPO_4 // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2010. – V. 66. – P. 412-421.
141. Hirst J.P., Claridge J.B., Rosseinsky M.J., Bishop P. High temperature synthesis of a noncentrosymmetric site-ordered cobalt aluminophosphate related to the pollucite structure // *Chemical Communications*. – 2003. – V. 6. – P. 684-685.
142. Holland T. J. B. and Redfern S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics // *Mineralogical Magazine*. – 1997. – V. 61. – P. 65-77.
143. Hoppe R. & Mueller H. – P. A new cesium-aluminate: $\text{Cs}_6[\text{Al}_2\text{O}_6]$ // *Solid State Ionics*. – 1990. – V. 43. – P. 23-30.

144. Hu T., Lin J.-B., Kong F., Mao J.-G. $Mg_7V_4O_{16}(OH)_2(H_2O)$: A magnesium vanadate with a novel 3D magnesium oxide open framework // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2008. – V. 11. – P. 1012-1014.
145. Huang Q., Hwu S.-J. The Fascinating Noncentrosymmetric Copper(II) Phosphates Synthesized via CsCl Salt-Inclusion // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42. – P. 655-657.
146. Huang Q., Hwu Sh.-L. Synthesis and Characterization of Three New Layered Phosphates, $Na_2MnP_2O_7$, $NaCsMnP_2O_7$, and $NaCsMn_{0.35}Cu_{0.65}P_2O_7$ // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – V. 37, N. 22. – P. 5869-5874.
147. Huang Y. X., Schäfer G., Carrillo-Cabrera W., Cardoso R., Schnelle W., Zhao J.-T. & Kniep R. Open-Framework Borophosphates: $(NH_4)_{0.4}Fe^{II}_{0.55}Fe^{III}_{0.5}(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot 0.6H_2O$ and $NH_4Fe^{III}[BP_2O_8(OH)]$ // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – P. 4348-4354.
148. Hughes R.W., Gerrard L.A., Price D.J., Weller M.T. A hybrid metalloarsenate 3D framework-1D interrupted metal oxide // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 42. – P. 4160- 4164.
149. Hughhes JM, Rakovan J, Ertl A, Rossman GR, Baksheev I, Bernhardt HJ Dissymmetrization in tourmaline: the atomic arrangement of sectorally zoned triclinic Ni-bearing dravite // *Canadian Mineralogist*. – 2011. – V. 49. – P. 29-40.
150. Im Y., Kim P & Yun H. Synthesis and Characterization of New Nickel Phosphates, $ANi_4(PO_4)_3$ (A=K, Rb) // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2014. – V. 35. – P. 1225-1228.
151. Inosov D.S. Quantum magnetism in minerals // *Advances in Physics*. – 2018. – V. 67, №:3. – P. 149-252, DOI: [10.1080/00018732.2018.1571986](https://doi.org/10.1080/00018732.2018.1571986)
152. Jansen T.R. A new polymorph of $LiZnPO_4 \cdot H_2O$; synthesis, crystal structure and thermal transformation // *Dalton Transactions*. – 1998. – V. 13. – P. 2261-2266.
153. Jin L., Hong J.B., Ni Y. Large-scale synthesis of $Mn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ superstructures constructed by microrods via a mixed-solvothermal route // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – V. 123. – P. 337-342.
154. Johnston D.C., Kremer R.K., Troyer M., Wang X., Klumper A., Bud'ko S.L., Panchula A.F. & Canfield P.C. Thermodynamics of spin $S=1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – P. 9558-9606.
155. K. Brandenburg. DIAMOND (version 3.2k), Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact – H. Putz & K. Brandenburg GbR, Bonn (Germany), 2014.
156. Kahlenberg V., Böhm H. Crystal structure of hexagonal trinepheline—A new synthetic $NaAlSiO_4$ modification // *American Mineralogist*. – 1998. – V. 83. – P. 631-637.
157. Kahlenberg V., Fisher R.X., Baur W.H. Symmetry and structural relationships among ABW-type materials // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2001. – V. 216. – P. 489-494.

158. Kamiya N, Nishi K, Yokomori Y. Crystal structure of pollucite // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2008. – V. 223. – P. 584-590.
159. Kampf A. R. Beryllphosphate chains in the structures of fransoletite, parafransoletite, and ehrleite and some general comments on beryllphosphate linkages // *American Mineralogist*. – 1992. – V. 77. – P. 848-856.
160. Kampf A.R., Moore, P.B. The crystal structure of bermanite, a hydrated manganese phosphate // *American Mineralogist*. – 1976. – V. 61. – P. 1241-1248.
161. Kawaji H., Ishihara Y., Nidaira A. et al. Particle size effect on the new phase transition in a tridymite compound, CsCoPO₄ // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – V. 92. – P. 451-455.
162. Keates A.C., Wang Q., Weller M.T. Synthesis and structural characterisation of iron(II) and copper(II) diphosphates containing flattened metal oxotetrahedra // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 210. – P. 10-14.
163. Keda T. & Itabashi K. RMA-3: synthesis and structure of a novel Rb-aluminosilicate zeolite // *Chemical Communications*. – 2005. – V. 21. – P. 2753-2755.
164. Keller P. Ekatite, (Fe³⁺, Fe²⁺, Zn)₁₂(OH)₆[AsO₃]₆[AsO₃, HOSiO₃]₂, a new mineral from Tsumeb, Namibia, and its crystal structure // *European Journal of Mineralogy*. – 2001. – V. 13. – P. 769-777.
165. Kerr I.S. Crystal structure of a synthetic lithium zeolite // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1974. – V. 139. – P. 186 - 195.
166. Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Sokolova E. et al. Megakalsilite, a new polymorph of KAlSiO₄ from the Khibina alkaline massif, Kola Peninsula, Russia: mineral description and crystal structure, Locality: Khibina alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // *Canadian Mineralogist*. – 2002. – V. 40. – P. 961 - 970.
167. Kim, U. & Carty, W. *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. New York: John Wiley & Sons, 2002. – V. 23, №2. – P. 33-41.
168. Kimura K., Kimura Ts. Magnetoelectricity in the Structurally Chiral and Polar Antiferromagnet β-NaCoPO₄ // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2015. – V. 84. – P. 033705.
169. Kniep R., Boy I., Engelhard H. RbFe[BP₂O₈(OH)]: A New Borophosphate Containing Open-Branched Tetrahedral Vierer-Einfach Chains // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1999. – V. 625. – P. 1512-1516.
170. Kniep R., Engelhardt H., & Hauf C. A first approach to borophosphate structural chemistry // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10. – P. 2930-2934.
171. Kniep R., Engelhardt H., Hauf C. A first approach to borophosphate structural chemistry. *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10. – P. 2930-2934.

172. Kniep R., Gozel G., Eisenmann B., Roehr C., Asbrand M. & Kizilyalli M. Borophosphates : a neglected class of compounds : crystal structures of $MII[BPO_5]$ ($MII=Ca,Sr$) and $Ba_3[BP_3O_{12}]$ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1994. – V. 33, №7. – P. 749-751.
173. Kniep R., Gözel G., Eisenmann B., Röhr C., Asbrand M., & Kizilyalli M. Borophosphates—A Neglected Class of Compounds: Crystal Structures of $M^{II} [BPO_5](M^{II} \square Ca, Sr)$ and $Ba_3[BP_3O_{12}]$ // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1994. – V. 33, №. 7. – P. 749-751.
174. Kniep R., Schäfer G., Engelhardt H., Boy I. $K[ZnBP_2O_8]$ and $A[ZnBP_2O_8]$ ($A= NH^{4+}, Rb^+, Cs^+$): Zincoborophosphates as a New Class of Compounds with Tetrahedral Framework Structures // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1999. – V. 38. – P. 3642-3644.
175. Kniep R., Will H. G., Boy I. & Röhr C. 6_1 Helices from Tetrahedral Ribbons $[BP_2O_3^{-8}]_{1\infty 1\infty}[BP_2O_{3-8}]$ Isostructural Borophosphates $M^I M^{II}(H_2O)_2[BP_2O_8]H_2O$ ($M^I = Na, K, M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) and Their Dehydration to Microporous Phases $M^I M^{II}(H_2O)[BP_2O_8]$ // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1997. – V. 36. – P. 1013-1014.
176. Kniep, R., Koch, D., & Hartmann, T. Crystal structure of potassium aluminum catena-(monohydrogenmonoborate)-bis(monophosphate), $KAl[BP_2O_8(OH)]$ // *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*. – 2002. – V. 217. – P. 186-186.
177. Kondinski A., Monakhov K. Yu. Breaking the Gordian Knot in the Structural Chemistry of Polyoxometalates: Copper(II)-Oxo/Hydroxo Clusters // *Chemistry - A European Journal*. – 2017. – V. 23. – P. 7841-7852. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201605876>
178. Korchemkin I.V., Pet'kov V.I., Markin A.V., Smirnova N.N., Kovalsky A., Efimov, N.N., & Novotortsev, V.M. Thermodynamic properties of caesium–manganese phosphate $CsMnPO_4$ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014. – V. 78. – P. 114-119.
179. Korchemkin I.V., Pet'kov V.I., Markin A.V., Smirnova, N.N., Kovalsky, A., Thermodynamic properties of caesium–cobalt phosphate $CsCoPO_4$ // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2016. – V. 96. – P. 34-40.
180. Kostiner E., J.R. Rea, Crystal structure of ferrous phosphate $Fe_3(PO_4)_2$ // *Inorganic Chemistry*. – 1974. – V. 13. – P. 2876-2880.
181. Krivovichev S. – V., P. C. Burns. Geometrical isomerism in uranyl chromates I. Crystal structures of $(UO_2)(CrO_4)(H_2O)_2$, $[UO_2](CrO_4)(H_2O)(H_2O)$ and $[(UO_2)(CrO_4)(H_2O)]_4(H_2O)_9$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2003. – V. 218. – P. 568-574.
182. Krivovichev S. Topology of Microporous Structures. Micro- and Mesorous Mineral Phases // *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. – 2005. – V.57. – P. 17-68.
183. Krivovichev S.V. Polyoxometalate clusters in minerals: review and complexity analysis // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2020. – V. 76. – P. 618-629. <https://doi.org/10.1107/S2052520620007131>

184. Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., Komaba S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion // *Chemical Record*. – 2018. – V. 18. – P. 459-479.
185. Kuhlmann U., C. Thomsen, A. – V. Prokofiev, F. Bullesfeld, E. Uhrig, W. Assmus, Polarized Raman and infrared vibrational analysis of $(VO)_2P_2O_7$ single crystals // *Physica B-condensed Matter*. – 2001. – V. 301. – P. 276-285.
186. Кривовичев С. В., Чернятьева А. П. Кристаллическая структура нового соединения $(Rb,K)_2Cu_3(P_2O_7)_2$ // *Физика и химия стекла*. – 2016. – Т. 42, № 4. - С. 327-336.
187. Lagaly G. Development in ionic polymers. edited by A. D. Wilson and H. J. Prosser. London: Appl Sci Publ., 1986. – P.77-141.
188. Lampert G., Boehme R. The crystal structure of $KAlGeO_4$ // *Zeitschrift fur Kristallographie*. – 1986. – V. 176. – P. 29-34.
189. Laügt M., Durif A. Structure cristalline de l'hexamétaphosphate de cuivre-lithium, $Cu_2Li_2P_6O_{18}$ // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1974. – V.30. – P. 2118-2121.
190. Laügt M., Tordjman I., Guitel J.C., Roudaut R. Structure cristalline du polyphosphate de cuivre–lithium $CuLi(PO_3)_3$ // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1972. – V. 28. – P. 2352-2358.
191. Lazic B., Th. Armbruster, Ch. Chopin, E.S. Grew, A. Baronnet and L. Palatinus, Superspace description of wagnerite-group minerals $(Mg,Fe,Mn)_2(PO_4)(F,OH)$ *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2014. – V. 70. – P. 243-258.
192. Leblanc M., I. Collin-Fèvre and G. Férey, J. The magnetic structures of Mn_2PO_4F and Co_2PO_4F at 1.2 K // *M. Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – V. 167. – P. 71-79.
193. Lesage J., Guesdon A., Raveau B. $RbGa_3(P_3O_{10})_2$: a new gallium phosphate isotypic with $RbAl_3(P_3O_{10})_2$ // *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*. – 20056. – V.61. – P. i44-46.
194. Lesage J., Guesdon A., Raveau B. Two aluminotriphosphates with closely related intersecting tunnel structures involving tetrahedral "alP" chains and layers: $AAI_3(P_3O_{10})_2$, A=Rb, Cs // *Journal of Solid State Chemistry*. 2005a. – V. 178. – P. 1212-1220.
195. Li M., Smetana V., Wilk-Kozubek M., Mudryk Y., Alammari T., Pecharsky V.K. & Mudring, A.V. Borophosphates with Helical Chains: Structures, Magnetic, and Luminescent Properties // *Inorganic chemistry*. – 2017. – V. 56. – P. 11104-11112.
196. Lipps F., Arkenbout A. H., Polyakov A., Günther M., Salikhov T., Vavilova E., Klauss H.-H., Büchner B., Palstra T. M., Kataev V. Magnetic properties of the spin-1 chain compound $NiCl_3C_6H_5CH_2CH_2NH_3$. *Low Temperature Physics*. – 2017. – V. 43. – P. 1626-1633.

197. Liu B., Zeng Z., Xu A., Sun Y., Yakubovich O., Shvanskaya L., Li S., Vasiliev A. Low-temperature specific-heat studies on two square-kagome antiferromagnets. arXiv:2203.03804. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2203.03804>, 15.02.2022.
198. Loginova E.E., Orlova A.I., Mikhailov D.A., Troshin A.N., Borovikova E.Y., Samoilov S.G., Kazantsev G.N., Kazakova A.Y., Demarin V.T. Phosphorus-containing compounds of pollucite structure and radiochemical problems // *Radiochemistry*. – 2011. – V. 53. – P. 593–603.
199. López M. L., Daidouh A., Pico C., Rodríguez-Carvajal J., Veiga M. L. A Comparison of the Magnetic Structures of $\text{KMn}_4(\text{PO}_4)_3$ and $\text{KCo}_4(\text{PO}_4)_3$ Based on the Connectivity of the Coordination Polyhedra // *Chemistry - A European Journal*. – 2008. – V. 14. – P. 10829–10838.
200. López M.L., Durio C., Daidouh A., Pico C., & Veiga M.L. Crystal Refinement and Magnetic Structure of $\text{KNi}_4(\text{PO}_4)_3$: A Novel Example of Three Interacting Magnetic Sub-Lattices // *Chemistry - A European Journal*. – 2004. – V. 10. – P. 1106-1113.
201. Luján M., Kubel F., Schmid H. Crystal growth and x-ray structure of metastable $\alpha\text{-KCoPO}_4$ // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1994b. – V. 49. – P. 1256-1262.
202. Luján M., Kubel F., Schmid H. Z. Crystal Growth, Room Temperature Crystal Structure and Phase Transitions of KMnPO_4 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1995. – V. 50. – P. 1210–1214.
203. Luján M., Rivera J.-P., Kizhaev S., Schmid, H., Triscone, G., Muller, J., Ye, Z., Mettout, B., & Bouzerar, R. Magnetic measurements and magnetoelectric effect of pyroelectric KNiPO_4 single crystals // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 161. – P. 77-89.
204. Lujan M., Rivera J.-P., Schmid, H. Synthesis and magneto-electric properties of single crystals of metastable KCoPO_4 // *Ferroelectrics*. - 1994a. – V. 162. – P. 69–80.
205. Lujan M., Schmid H., Tissot P. Phase transitions in ferroic crystals of KMPO_4 ($M = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) studied by ODSC // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 1997. – V. 48. – P. 597-610.
206. Luján M.F., Kubel F. Crystal Growth, Room Temperature Crystal Structure and Phase Transitions of KMnPO_4 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1995. – V. 50. – P. 1210-1214.
207. Lujan, M., Schmid, H. Ferroelastic domain walls in the incommensurate phase of $\gamma\text{-KCoPO}_4$ // *Ferroelectrics*. – 1996. – V. 175, №1. – P. 41-50.
208. Lyakhov A.S., Lyutsko V.A., Galkova, T.N., Galkova T. N., Palkina K. K. The crystal structure of $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 1991b. – V. 36. – P. 1715-1718.
209. Lyakhov A.S., Lyutsko V.A., Prodan L.I., Palkina K. K. Crystal structure of lithium zink triphosphate octahydrate $\text{LiZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // *Inorganic Materials*. – 1991a. – V. 27. – P. 845-849.
210. Maadi A.El, Boukhari A., Holt E.M. Synthesis and crystal structure of $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 223. P. 13–17.

211. MacKay R., Wardojo T.A. & Hwu Sh.-J. $\text{RbMn}_4(\text{AsO}_4)_3$: Molten-salt synthesis, structure, and magnetic properties of a new manganese(II) arsenate // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – V. 125. – P. 255-260.
212. Mahadevan Pillai V. – P., Thomas B. R., Nayar V. U., Lii K.-H.. Infrared and Raman spectra of $\text{Cs}_2\text{VOP}_2\text{O}_7$ and single crystal $\text{Rb}_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ // *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1999. – V.55. – P. 1809-1817.
213. Mannasova A., Chernyatieva A., Krivovichev S. $\text{Cs}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, a novel low-density open-framework structure based upon an augmented diamond net // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2015. – V. 231, N2. – P. 65–69.
214. Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D. New tubular transition metal oxoanionic derivatives: a systematic approach to condensed phases of the dumortierite family // *Solid State Ionics*. – 1993a. – V. 63–65. – P. 87-95.
215. Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D. et al. Non-stoichiometric tubular nickel(II) hydroxyarsenates of the dumortierite family: Crystal structure and topochemical thermal reduction of $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$ ($x= 1.16$ and 1.33) // *Journal of Materials Chemistry*. – 1995. – V.5. – P. 917-925.
216. Marcos M.D., Amorós P., Beltrán-Porter A., Martinez-Manez R., Atfield J.P. Novel crystalline microporous transition-metal phosphites $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$). X-ray powder diffraction structure determination of the cobalt and nickel derivatives // *Chemistry of Materials*. – 1993b. – V. 5. – P. 121-128.
217. Massa W., Yakubovich O.V., Dimitrova O.V., A novel modification of manganese orthophosphate $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Solid State Sciences*. – 2005. – V. 7. – P. 950-956.
218. Matvienko E.N., Yakubovich O.V., Simonov M.A., Belov N.V. Crystal structure of synthetic Fe-cryolite, Na_3FeF_6 // *Soviet Physics Doklady*. – 1981. – V. 26. – P. 633-635.
219. Mazzi F and Galli E. Is each analcime different? // *American Mineralogist*. – 1978. – V. 63. – P. 448-460.
220. Menezes P. W., Hoffmann S., Prots Y., & Kniep R. Crystal structure of hemicalcium diaqua nickel(II)catena-(monoboro- diphosphate) monohydrate, $\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2007. – V. 222. – P. 1–2.
221. Menezes P. W., Hoffmann S., Prots Y., & Kniep R. Crystal structure of lithium diaquacobalt (II) catena-monoborodiphosphate monohydrate, $\text{LiCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2008. – V. 223. – P. 333-334.
222. Menezes P. W., Indra A., Zaharieva I., Walter C., Loos S., Hoffmann S., Schlögl R., Dau H. and Driess M. Helical cobalt borophosphates to master durable overall water-splitting // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – P. 988-999.

223. Menezes P.W, Walter C., Chakraborty B., Hausmann J.N., Zaharieva I., Frick A., von Hauff E., Dau H., Driess M. Combination of Highly Efficient Electrocatalytic Water Oxidation with Selective Oxygenation of Organic Substrates using Manganese Borophosphates // *Advanced Materials*. – 2021. – V. 33, №9. – P. e2004098. doi: 10.1002/adma.202004098.
224. Mercurio-Lavaud D., Frit M.B. Structure cristalline de la variété haute température du pyrovanadate de cuivre: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. – 1973. – V. 277. – P. 1101-1104.
225. Meyer S., Muller-Buschbaum H.K. Zur Kenntnis eines Vanadyl-Oxocuprat-Phosphats $\text{CaCu}(\text{VO})(\text{PO}_4)_2$ mit Cu^{2+} auf Positionen der VO^{2+} -Ionen und einer kupferreicheren Phase $\text{CaCu}_{1,3}(\text{VO})_{0,87}(\text{PO}_4)_2$ // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1998. – V. 53. – P. 521-526.
226. Mi J., Borrmann H., Huang Y. X., Mao S.-Y., Zhao J.-T. & Kniep R. Crystal structure of caesium gallium(III) catena-[monohydrogenmonoborate bis(monophosphate)], $\text{CsGa}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2003. – V. 218. – P. 171-172.
227. Mi J., Zhao J.-T., Huang Y. X., Deng J. F., Borrmann H., Zhao J.-T. & Kniep R. Crystal structure of caesium aluminum catena-[monohydrogen-mono borate-bis(monophosphate)], $\text{CsAl}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2002. – V. 217. – P. 169-170.
228. Mills S.J., Kampf A. R., Christy A.G., Housley R.M., Thorne B., Chen Yu-Sh., Steele I.M. Favreaute, a new selenite mineral from the El Dragón mine, Bolivia // *European Journal of Mineralogy*. – 2014. – V. 26. – P. 771 – 781.
229. Momma K., & Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis // *Journal of Applied Crystallography*. – 2008. – V. 41. – P. 653-658.
230. Moore P.B. Phosphate Minerals / Ed. Nriagu J.O., Moore P.B. Berlin–Heidelberg: Springer, 1984. – 442 p.
231. Moore P.B. Sarcopside: its atomic arrangement // *American Mineralogist*. – 19 72. – V. 57. – P. 24-35.
232. Mosymow E., Glaum R., Kremer R.K. Searching for “ $\text{LiCr}^{\text{II}}\text{PO}_4$ ” // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – V. 218. – P. 131-140.
233. Motida K., Miyahara S. On the 90° exchange interaction between cations (Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} and Ni^{2+}) in oxides // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1970. – V. 28. – P. 1188-1196.
234. Nanjundaswamy K.S., Padhi A.K., Goodenough J.B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds// *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 92, № 1–2. – P. 1-10.
235. Náray-Szabó S.V. Die Struktur des Pollucits // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1938. – V. 99. – P. 277–282.

236. Neeraj S., Noy M.L. & Cheetham A.K. Structure and magnetic properties of a three-dimensional framework manganese (II) phosphate, $[\text{NH}_4][\text{Mn}_4(\text{PO}_4)_3]$. // *Solid State Sciences*. – 2002. – V.4. – P. 397-404.
237. Neher G., Salguero T., d-polymorph of manganese phosphate // *Crystal Growth & Design*. – 2017. – V. 17. – P. 4864-4872.
238. Nénert G, Bettis J, Kremer R, Yahia HB, Ritter C, Gaudin E, Isnard O, Whangbo MH Magnetic Properties of the RbMnPO_4 Zeolite-ABW-type material: a frustrated zigzag spin chain // *Inorganic Chemistry*. – 2013. – V. 52, №16. – P. 9627-9635.
239. Newnham R.E. Crystal structure and optical properties of pollucite // *American Mineralogist*. – 1967. – V. 52. – P. 1515-1518.
240. Ng H.Y., Harrison W.T.A. Monoclinic NaZnPO_4 -ABW, a new modification of the zeolite ABW structure type containing elliptical eight-ring channels // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 1998. – V. 23. – P. – 197-202.
241. Ni Y., Liao K., Hong J., Wei X. Ni^{2+} ions assisted hydrothermal synthesis of flowerlike $\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ superstructures and shape control // *CrystEngComm*. – 2009. – V. 11. – P. 570-575.
242. Nord A. Graftonite-type and graftonite-related $(\text{Mn}_{1-z}\text{Me}_z)_3(\text{PO}_4)_2$ solid solutions // *Materials Research Bulletin*. – 1992. – V.17. – P.1001-1010.
243. Nord A., T. Ericsson, Cation distribution studies of some ternary orthophosphates having the farringtonite structure // *American Mineralogist*. – 1987. – V. 70. – P. 624-629.
244. Nord A.G., Annersten H., Øye H.A., Maberg O., Scheie A., & Louër, D. A High-Pressure Phase of Manganese (II) Orthophosphate, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1987. – V. 41. – P. 56-58.
245. Nord A.G., Ericsson T. The cation distribution in synthetic $(\text{Fe,Mn})_3(\text{PO}_4)_2$ graftonite-type solid solutions // *American Mineralogist*. – 1982. – V. 67. – P. 826-832.
246. Nord A.G., P. Kierkegaard. Crystal structure of $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1968. – V. 22. – P. 1466-1474.
247. Nord A.G., Stefanidis T. Strong $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ cation ordering among five- and six-coordinated sites in $\gamma\text{-}(\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})_3(\text{PO}_4)_2$ // *Polyhedron*. – 1982. – V. 4, №1. – P. 349-353.
248. Otto H.H. & Meibohm M. Crystal Structure of Copper Polysilicate, $\text{Cu}[\text{SiO}_3]$ // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1999. – V. 214. – P. 558-565.
249. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*. Ch. 23. Boston: Springer, 2009. -713 p. DOI: 10.1007/978-0-387-09579-0.

250. Pekov I.V., Britvin S.N., Agakharov A.A., Viggasina M.F., Sidorov E.G. Elasmochloite, $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$, a new fumarolic mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia // *European Journal of Mineralogy*. – 2019. – V. 31. – P. 1025–1032.
251. Pertlik F., Zemann J. The crystal structure of nabokoite, $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$: The first example of a $\text{Te}(\text{IV})\text{O}_4$ pyramid with exactly tetragonal symmetry // *Mineralogy and Petrology*. – 1988. – V. 38. – P. 291-298.
252. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Z. Crystallographic Computing System for Standard and Modulated Structures // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229, №5. – P. 345-354.
253. Pieczka A., Evans R.J., Grew E.S. et al. The dumortierite supergroup. I. A new nomenclature for the dumortierite and holtite groups // *Mineralogical Magazine*. – 2013. – V.77, № 6. – P. 2825-2839.
254. Pizarro J.L., Arriortua M.I., Lezama L., Rojo T. Synthetic pathways to obtain phosphates and arsenates of Co (II) and Ni (II) related to minerals: magnetic properties // *Solid State Ionics*. – 1993. – V. 63–65. – P. 71-77.
255. Poienar M., Maignan A., Sfirloaga P., Malo S., Vlazan P., Guesdon A., Lainé F., Rouquette J., Martin C. Polar space group and complex magnetism in $\text{Ni}_{11}\square(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$: towards a new multiferroic material? // *Solid State Sciences*. – 2015. – V.39. – P. 92-99.
256. Popova V.I., Popov V.A., Rudashevskiy N.S., Glavatskikh S.F., Polyakov V.O., Bushmakin A.F. Nabokoite $\text{Cu}_7\text{TeO}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$ and atlasovite $\text{Cu}_6\text{Fe}^{3+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_4(\text{SO}_4)_5 \cdot \text{KCl}$. New minerals of volcanic exhalations // *apiski Vserossijskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*. – 1987. – V. 116. – P. 358-367.
257. Poupon M., Barrier N., Pautrat A. et al. Investigation of $\text{Co}_6(\text{OH})_3(\text{TeO}_3)_4 (\text{OH})_{\sim 0.9}(\text{H}_2\text{O})$: Synthesis, crystal and magnetic structures, magnetic and dielectric properties // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – V. 270. – P. 147-155.
258. Prince E. *International Tables for Crystallography, Volume C. 3rd Edition. Mathematical, Physical and Chemical Tables*. Wiley, 2004. – 1032 p.
259. Priyadharsini N., Surendran S., Senthilkumar B., Vasylechko L., Selvan R. K. Synthesis and Electrochemical Performances of γ - KCoPO_4 Nanocrystals as Promising Electrode for Aqueous Super-capatteries // *ChemElectroChem*. – 2019. – V. 6. – P. 369–377.
260. Raade G. and C. Rømming. The crystal structure of β - $\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, a synthetic hydroxyl analogue of Wagnerite // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 1986. – V. 177. – P. 1-13.

261. Raade G., Rømming C., Medenbach O. Carbonate-substituted phosphoellenbergerite from Modum, Norway: description and crystal structure // *Mineralogy and Petrology*. – 1998. – V. 62. – P. 89-101.
262. Raju N.P., Greedan J.E. Magnetic and Powder Neutron Diffraction Studies of β -NaCoPO₄: A Geometrically Frustrated Magnet // *Canadian Journal of Physics*. – 1995. – V.73. – P. 658-662.
263. Rakotomahanina Ralaisoa, E. L. Contribution à l'étude des systèmes binaires M^IPO₃ – M^{II}(PO₃)₂. Thesis, University of Grenoble, France, 1972. <https://biblio.neel.cnrs.fr/ajax.php?module=cms&categ=document&action=render&id=310>.
264. Ranmohotti K. G. S., Mo X., Smith M. K. and Hwu S.-J. Synthesis, structure, and magnetic properties of Cs_(2-x)RbxCu₃P₄O₁₄ (0.0 ≤ x ≤ 0.8): A new series of copper(II) phosphates containing periodic arrays of staggered square-planar CuO₄ trimers // *Inorganic Chemistry*. – 2006. – V.45. – P. 3665–3670.
265. Ratnasamy P and Kumar R. Transition metal-silicate analogs of zeolites // *Catalysis Letters*. – 1993. – V. 22. – P. 227–237.
266. Rea J. R. and E. Kostiner, Cadmium fluorophosphate, Cd₂(PO₄)F // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1974. – V. 30. – P. 2901-2903.
267. Rea J. R. and E. Kostiner, The crystal structure of copper fluorophosphate, Cu₂(PO₄)F // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1976. – V. 32. – P. 1944-1947.
268. Rea J. R. and E. Kostiner, The crystal structure of manganese fluorophosphate, Mn₂(PO₄)F // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1972. – V. 28. – P. 2525-2529.
269. Rief A., Kubel F. & Hageman H. Optical and Structural Properties of a Eu(II)-Doped Silicoaluminates with Channel Structure and Partial Site Occupation // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 2007. – V. 62. – P. 1535-1542.
270. Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlis RED and CrysAlis PRO. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England. – 2015.
271. Rojo J. M., Mesa J.L., Pizarro J.L. et al. Hydrothermal Synthesis at High Pressure and Temperature of the Mg_{7.5}Ni₆H₃(AsO₄)₈(OH)₆ and Mg₈Ni₄H₆(PO₄)₈(OH)₆ Compounds // *High Pressure Research*. – 2002. – V. 22. – P. 569-572.
272. Rong J., T. Zhang, F.X. Qiu, Y. Zhu. Preparation of efficient, stable, and reusable laccase-Cu₃(PO₄)₂ hybrid microspheres based on copper foil for decoloration of Congo Red. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – V. 5. – P. 4468-4477.

273. Rudolf P. R., Saldarriaga-Molina C. & Clearfield. A. Preparation and x-ray powder structure solution of a novel aluminum phosphate molecular sieve, $(\text{AlPO}_4)\cdot n(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1986. – V. 90. – P. 6122-6125.
274. Sandomirskii P.A., Meshalkin S.S., Rozhdestvenskaya I.V., Dem`yanets L.N., Uvarova T.G. Crystal structures of the D-phase of $\text{K}\{\text{AlGeO}_4\}$ and the C-phase of $\text{Na}\{\text{AlGeO}_4\}$ // *Soviet Physics Crystallography*. – 1986. – V. 31. – P.522.
275. Schäfer G., Borrmann H. & Kniep R. Synthesis and crystal structure of $\text{NH}_4[(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{BP}_2\text{O}_8]$ ($0 \leq x \leq 0.14$), a metallo-borophosphate analogue of the zeolite gismondine // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – V.41. – P. 161–167.
276. Schäfer G., Carrillo-Cabrera W., Schnelle W., Borrmann H. & Kniep R. Synthesis and Crystal Structure of $\{(\text{NH}_4)_x\text{Co}_{(3-x)/2}\}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (1-x) \text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.5$) // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2002. – V. 628. – P. 289-294.
277. Servais G.E., L. Cartz, Structure of zink phosphate dental cement // *Journal of Dental Research*. – 1971. – V. 50. – P. 613-620.
278. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32. – P. 751-767.
279. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*. – 2015. – V. 71. – P. 3-8.
280. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica, Section C: Structural Chemistry*. – 2015. V. 71. – P. 3-8.
281. Shi H., Shan Y., He M. & Liu. Y. Impetus for solvothermal synthesis technique: Synthesis and structure of a novel 1-D borophosphate using ionic liquid as medium // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2003. – V. 176. – P. 33-36.
282. Shoemaker G.L., J.B. Anderson, E. Kostiner. Copper (II) phosphate // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1977. V. 33. – P. 2969-2972.
283. Shtukenberg A.G., Euler H., Kirfel A..Symmetry reduction and cation ordering in alum solid solutions // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2007. – V. 222, №1. – P. 73-82.
284. Shtukenberg A.G., Punin Yu.O., Frank-Kamenetskaya O.V. The kinetic ordering and growth dissymmetrisation in crystalline solid solutions // *Russian Chemical Reviews*. 2006. – V. 75. – P. 1083-1106.
285. Shvanskaya L. V., Yakubovich O. V., Massa W. and Vasiliev A. N. Two-dimensional zeolite-like network in the new caesium copperaluminat $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. – 2015. – V. 71, 5. – P. 498-506.

286. Shvanskaya L., Yakubovich O., Bychkov A., Shcherbakov V., Golovanov A., Zvereva E., Volkova O., and Vasiliev A. A cesium copper vanadyl-diphosphate: Synthesis, crystal structure and physical properties // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – V. 222. – P. 44-52.
287. Shvanskaya L., Yakubovich O., Ivanova A., Golovanov A., Volkova O., Zvereva E., and Vasiliev A. Copper rubidium diphosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Synthesis, crystal structure, magnetic and resonant properties // *New Journal of Chemistry*. – 2013. – V.37. – P. 2743–2750.
288. Siddharthan R. and Georges A. Square kagome quantum antiferromagnet and the eight-vertex model // *Physical Review B*. – 2001. – V. 65. – P. 014417.
289. Smaalen S. van. *Incommensurate Crystallography*. IUCr Monographs on Crystallography, No. 21. - Oxford University Press, 2012. – P. 113–124.
290. Snyder K., Glaum R. Synthesis, Crystal Structure and Properties of $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2012. – V. 638. №. 9. – P. 1287-1292.
291. Snyder, Katharina, Raguz, Branimir, Hoffbauer, Wilfried, Glaum, Robert, Ehrenberg, Hartmut, Herklotz, Markus. Lithium Copper(I) Orthophosphates $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{PO}_4$: Synthesis, Crystal Structures, and Electrochemical Properties *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2014. – V. 640. №5. – P. 944-951.
292. Spirlet M.R., Rebizant J., Liegeois-Duyckaerts M. Structure of lithium copper pyrophosphate // *Acta Crystallographica C: Structural Chemistry*. – 1993. – V. 49. – P. 209-211.
293. Steele I. M., Olsen E., Pluth J., Davis A. M.. Occurrence and crystal structure of Ca-free beusite in the El Sampil IIIA iron meteorite // *American Mineralogist*. – 1991. V. 76. – P. – 19 85-1989.
294. Stephens J.S., Calvo C. Crystal structure of beta' $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1969. – V. 47. – P. 2215-2225.
295. Stephens J.S., Calvo C. Crystal structure of b- $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ // // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1967. – V. 45. – P. 2303-2316.
296. Stock N., Stucky G. D. and Cheetham A. K. Synthesis and characterization of the synthetic minerals villyaellenite and sarkinite, $\text{Mn}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ and $\text{Mn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2002. – V. 628. – P. 357-362.
297. Stokes H. T., Campbell B. J. & van Smaalen S. Generation of $(3 + d)$ -dimensional superspace groups for describing the symmetry of modulated crystalline structures // *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography*. – 2011. – V. 67. – P. 45-55.
298. Strachan D.M. and Schulz W.W. Characterization of Pollucite as a Material for Long-Term Storage of Cesium-137 // *American Ceramic Society Bulletin*. – 1979. – V. 58. – P. 865–871.

299. Strunz H. and E. H. Nickel, Strunz mineralogical tables. Chemical-structural mineral classification system, 9th edn. Berlin and Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2001. – 870 p.
300. Sugiyama K. & Kimiyama M. Crystal structure of ammonium tetrairon trisphosphate (V), $[\text{NH}_4][\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3]$ // // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. – 2009. – V. 224. – P. 369-370.
301. Taasti K.I., Christensen A. N., Norby P., Hanson J. C., Lebeck B., Jakobsen H. J. and Skibsted J. Hydrothermal Synthesis, Single-Crystal Structure Analysis, and Solid-State NMR Characterization of $\text{Zn}_2(\text{OH})_{0.14}(3)\text{F}_{0.86}(3)(\text{PO}_4)$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – V. 164. – P. 42-50.
302. Tait K.T., Hawthorne F.C., Wise M.A. The crystal structure of the graffonite-beusite minerals // Canadian Mineralogist. – 2013. – V. 51. – P. 653-662.
303. Taylor W.H. The structure of sanidine and other feldspars // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1933. – V. 85. – P.425-442.
304. Tomaszewski P.E., Maćzka M., Majchrowski A., Waśkowska A. & Hanuza J. Crystal structure and vibrational properties of $\text{KMg}_4(\text{PO}_4)_3$ // Solid State Sciences. – 2005. – V. 7. – P. 1201-1208.
305. Torre-Fernández L., Trobajo C., De Pedro I., Alfonso B.F., Fabelo O., Blanco J.A., García J.R., García-Granda S. Ammonium–cobalt–nickel phosphates, $\text{NH}_4[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – V. 206. – P. 75–84.
306. Uhrig G.S. & Schulz HJ. Magnetic excitation spectrum of dimerized antiferromagnetic chains // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – P. 9624-9627.
307. Upreti S., Yakubovich O.V., Chernova N.A., Whittingham S. A novel lithium copper iron phosphate with idealized formula $\text{Li}_5\text{Cu}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_4$: crystal structure and distribution of defects // Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online. – 2011. – V. 67. – P. i29.
308. Vannimenus J., Toulouse G. Theory of the frustration effect. II. Ising spins on a square lattice // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1997. – V. 10, №18. – P.L537-L542.
309. Vasiliev A.N., O.S. Volkova, E. Hammer, R. Glaum, J.-M. Broto, M. Millot, G. Nenert, Y.T. Liu, J.-Y. Lin, R. Klingeler, M. Abdel-Hafiez, Y. Krupskaya, A.U.B. Wolter, B. Buchner, Weak ferrimagnetism and multiple magnetization reversal in $\text{a-Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – P.014415-014415.
310. Volkova O.S., L.V. Shvanskaya, E.A. Ovchenkov, E.A. Zvereva, A.S. Volkov, D.A. Chareev, K. Molla, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, A.N. Vasiliev, Structure - property relationships in a-, b-, and g-modifications of $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ // Inorganic Chemistry. – 2016.V. 55. – P. 10692-10700.
311. Wallez G, Lucas F, Souron J.-P, Quarton M. Potassium-zinc monophosphate: an original polymorphic tridymite derivate // Materials Research Bulletin. – 1999. – V. 34. – P. 1251–1261.

312. Wang Y., Pan S., Shi Y. Further Examples of the P-O-P Connection in Borophosphates: Synthesis and Characterization of $\text{Li}_2\text{Cs}_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$, $\text{LiK}_2\text{BP}_2\text{O}_8$, and $\text{Li}_3\text{M}_2\text{BP}_4\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) // *Chemistry—A European Journal*. – 2012. – V. 18., №. 38. – P. 12046-12051.
313. Wang Y., Pan Sh., Han Sh., Zhang B., Dong L., Zhang M., Yang Zh. $\text{K}_7\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{19}$: a novel alkali metal borophosphate with zero dimensional $[\text{B}_2\text{P}_5\text{O}_{19}]_7^-$ anionic units // *CrystEngComm*. – 2014. – V. 16. – P. 6848-6851.
314. Wang, M-Z. Crystal structure of potassium diaquamanganese(II) borophosphate monohydrate, $\text{K}[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BP}_2\text{O}_8)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*. – 2012. – V. 227. – P. 3-4.
315. Warner J. K., Cheetham A. K., Nord A.G., Von Dreele R.B. and Yethiraj M. Magnetic structure of iron (II) phosphate, sarcopside, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ // *Journal of Materials Chemistry*. – 1992.V. 2. – P. – 191-196.
316. Weimann I., Feller J., Zak Z. Darstellung und Charakterisierung von Kupfernickelphosphaten // *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. – 2010. – V. 636, №11. – P. 2082-2082.
317. Xiong D. –B., Chen H. –H., Yang X.-X. & Zhao J. –T. Low-temperature flux syntheses and characterizations of two 1-D anhydrous borophosphates: $\text{Na}_3\text{B}_6\text{PO}_{13}$ and $\text{Na}_3\text{BP}_2\text{O}_8$. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V. 180. – P. 233-239.
318. Yahia H. Ben, M. Shikano and H. Kobayashi. The new disordered triplite polymorph of $\text{Co}_2[\text{PO}_4]\text{F}$ // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2014. – V. 229. – P. 775–781.
319. Yahia H.B., Gaudin E., Darriet J. Crystal Structure of the New Phosphate AgMnPO_4 // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2009. – V. 64. – P. 875-878.
320. Yahia H.B., Gaudin E., Darriet J. Structure and magnetic properties of the new phosphate RbMnPO_4 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 442. – P. 74-76.
321. Yakubovich O., Khasanova N., Antipov E. Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications // *Minerals*. – 2020. – V. 10, №6. – P. 524.
322. Yakubovich O., Steel I. and Massa W. Genetic aspects of borophosphate crystal chemistry" *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. – 2013. – V. 228. – P. 509-519.
323. Yakubovich O.V., Shvanskaya L.V., Dimitrova O.V., Volkova O.S., & Vasiliev A.N. Magnetically frustrated synthetic end member $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ in the triplite - triploidite family // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46, №26. – P. 8680–8686.
324. Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Dimitrova O.V., Shvanskaya L.V., Volkova O.S., Vasiliev A.N. A novel cobalt sodium phosphate hydroxide with the ellenbergerite topology: crystal structure and physical properties // *Dalton Transactions* – 2015. – V. 44, № 26. – P.11827-34.
325. Yakubovich O.V., Kiriukhina G.V., Shvanskaya L.V., Maximova O.V., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Ovchenkov E.A., Yumashev O.B., Iqbal A., Rahaman B., Saha-Dasgupta T., &

- Vasiliev, A.N. // Canted antiferromagnet superimposed on a buckled kagomé network in $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$. *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*. 2018. – V. 74, №5. – P. 641-649.
326. Yakubovich O.V., Massa W., Steele I. M., Gavrilenko P.G. & Dimitrova O. The crystal structure of new synthetic member in the wyllieite group: $\text{Na}_{1.265}\text{Mn}^{2+}_{2.690}\text{Mn}^{3+}_{0.785}(\text{PO}_4)_3$. V // *European Journal of Mineralogy*. – 2005. – V. 17. – P. 741-748.
327. Yakubovich O.V., Shvanskaya L., Bolotina N. B., Ivanova A. G., Kiriukhina G. – V., Dovgaliuk I. N., Volkov A. S., Dimitrova O. – V., and Vasiliev A. N. An orthorhombic modification of KCoPO_4 stabilized under hydrothermal conditions: crystal chemistry and magnetic behavior // *Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 13. – P. 9461-9470.
328. Yakubovich O.V., Shvanskaya L.V., Dimitrova O.V., Volkova O. S. & Vasiliev A. N. Magnetically frustrated synthetic end member $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$ in the triplite–triploidite family // *Dalton Transactions* 2017. – V. 46. – P. 8680–8686.
329. Yakubovich O.V., Steel I.M., Dimitrova O.V. A new type of mixed anionic framework in microporous rubidium copper vanadyl(V) phosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{VO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$ // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 2008. – V. 64. – P. i62-5.
330. Yakubovich O.V., Steele I. M. & Dimitrova O.V. $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BP}_2\text{O}_8)]$: Crystal structure refinement // *Crystallography Reports*. – 2009. – V. 54, №1. – P. 13-18.
331. Yamakawa J., T. Yamada et Kawahara. Un monophosphate de magnésium et de sodium // *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications*. – 1994. – V. 50. – P. 986-988.
332. Yan D.L., Zhao Y.M., Dong Y.Z., Liang Z.Y., Lin X.H.. Phase relations of $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ system and the electrochemical properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 636. – P. 73-80.
333. Yanase I, Kobayashi H, Shibasaki Y, Mitamura T. Tetragonal-to-cubic structural phase transition in polluref by low-temperature X-ray powder diffraction // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1997. – V. 80. – P. 2693-2695.
334. Yang T., Zhang Y., Yang S., Li G., Xiong M., Liao F., and Lin J. Four Isomorphous Phosphates $\text{AM}_3\text{P}_4\text{O}_{14}$ (A = Sr, Ba, M = Co, Mn) with Antiferromagnetic–Antiferromagnetic–Ferromagnetic Trimerized Chains, Showing 1/3 Quantum Magnetization Plateaus Only in the Manganese(II) System // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – V. 47, №7. – P. 2562-2568.
335. Yang Y., Wu J., Wang Y., Zhu J., Liu R. and Meng C. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a new Protonated Magnesium Borophosphate: $(\text{H}_3\text{O})\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2011. – V. 637. – P. 137-141.

336. Yilmaz A., Tatar Yildirim L., Bu X., Kizilyalli M. & Stucky G. D. New zeotype borophosphates with chiral tetrahedral topology: $(\text{H})_{(0.5)}\text{M}_{-1.25}(\text{H}_2\text{O})_{(1.5)}[\text{BP}_2\text{O}_8]\text{center dot H}_2\text{O}$ (M = Co(II) and Mn(II)) // *Crystal Research and Technology*. – 2005. – V. 40. – P. 579-585.
337. Yoshida H., Okamoto Y., Tayama T., Sakakibara T., Tokunaga M., Matsuo A., Narumi Y., Kindo K., Yoshida M., Takigawa M., and Hiroi Z. Magnetization "steps" in spin liquids on the kagome lattice // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2009. – V. 78. – P. 043704.
338. Yoshida M., Takigawa M., Krämer S., Mukhopadhyay S., Horvatić M., Berthier C., Yoshida H., Okamoto Y., and Hiroi Z. High-Field Phase Diagram and Spin Structure of Volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2012. – V. 81. – P. 024703.
339. Zamanian S and Kharat AN. Catalytic Olefin Hydroalkoxylation by Nano Particles of Pollucite // *Australian Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 68. – P. 981-986.
340. Zapf F., Jaime M. & Batista C.D. Bose-Einstein condensation in quantum magnets // *Reviews of Modern Physics*. – 2014. – V. 86. – P. 563-614.
341. Zhang F., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. Synthesis and characterization of a pipe-structure manganese vanadium oxide by hydrothermal reaction // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – V. 9. – P. 3137-3140.
342. Zhang M., Garcia-Araez N., Hector A. L. Understanding and development of olivine LiCoPO_4 cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry. A*. 2018. – V. 6. – P. 14483–14517.
343. Zhang S.-Y., Guo W.-B., Yang M., Tang Y. – Y., Wang N.N., Huang R.R., Cui M.-Y., He Z.Z. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new cobalt(II) vanadate // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2015. – V. 225. – P. 78-82.
344. Zhang W., Cheng W., Zhang H., Geng L., Li Y., Lin C., & He Z. Syntheses and characterizations of $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{BP}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$ and $\text{CsFe}(\text{BP}_3\text{O}_{11})$ compounds with novel borophosphate anionic partial structures // *Inorganic chemistry*. – 2010. – V. 49, №5. – P. 2550-2556.
345. Zheng J., Zhang A. An open-framework borophosphate, $\text{LiCu}_2\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ // *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*. – 2009. – V. 65, №5. – P. i40-i40
346. Zheng X. G., Mori T., Nishiyama K., Higemoto W., Yamada H., Nishikubo K., Xu C. N. Antiferromagnetic transitions in polymorphous minerals of the natural cuprates atacamite and botallackite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ // *Physical Review B*. 2005. – V. 71. – P.1744041-1744048.
347. Zhuang R.-C., Chen X.-T. & Mi J.-X. Lithium manganese(II) diaquaborophosphate monohydrate // *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online*. – 2008. – V. 64. – P. i46-i46.

348. Zvereva E.A., Stratan M.I., Shukaev I.L., Nalbandyan V.B. & Vasiliev A.N. Effect of a Structural Disorder on the Magnetic Properties of the Sodium–Cobalt Tellurate $\text{Na}_{3.70}\text{Co}_{1.15}\text{TeO}_6$ // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2017. – V. 124. – P. 612-616.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П1. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты для $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$

Атом	x/a	x/b	x/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
Cs1	0.13526(4)	0.82664(3)	0.03192(2)	0.01823(7)
Cs2	0.73508(4)	0.26728(3)	0.19687(2)	0.02041(7)
Cs3	0.39254(5)	0.19232(3)	0.00600(2)	0.02661(8)
Cu1	0.0000	0.5000	0.0000	0.00729(13)
Cu2	0.33214(6)	0.50451(5)	-0.00088(3)	0.00807(10)
Al1	0.22287(14)	0.44460(12)	0.16116(7)	0.0054(2)
Al2	-0.08763(14)	0.60686(12)	0.16896(7)	0.0055(2)
Al3	0.20767(14)	0.11232(12)	0.17122(7)	0.0058(2)
Al4	0.10223(14)	0.43995(12)	0.32132(7)	0.0062(2)
Al5	0.53832(13)	0.60020(12)	0.16930(7)	0.0053(2)
Al6	0.47509(13)	0.43096(12)	0.32054(7)	0.0059(2)
O1	0.1962(3)	0.5414(3)	0.07443(16)	0.0076(5)
O2	0.0764(3)	0.5007(3)	0.21835(16)	0.0077(5)
O3	-0.2523(3)	0.5845(3)	0.22044(16)	0.0065(5)
O4	0.4203(3)	0.4900(3)	0.21794(16)	0.0084(5)
O5	0.4767(4)	0.7631(3)	0.17235(19)	0.0137(6)
O6	0.3573(3)	0.0241(3)	0.13624(17)	0.0096(5)
O7	0.3064(3)	0.4669(3)	0.36163(18)	0.0111(6)
O8	-0.0401(4)	0.7756(3)	0.17359(19)	0.0122(6)
O9	0.0177(3)	0.0446(3)	0.13483(17)	0.0099(5)
O10	0.2132(4)	0.2771(3)	0.14290(19)	0.0128(6)
O11	0.5291(3)	0.5335(3)	0.07408(17)	0.0142(6)
O12	-0.1392(3)	0.5415(4)	0.07268(18)	0.0162(7)

Таблица П2. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$

Atom	Cs1	Cs2	Cs3	Cu1	Cu2	Al1	Al2	Al3	Al4	Al5	Al6	Σ
O1	0.227			0.520 \downarrow_2	0.514	0.771						2.032
O2		0.094; 0.033				0.645	0.642		0.613			2.027
O3		0.120					0.661	0.611		0.642		2.034
O4		0.052; 0.047				0.649				0.670	0.637	2.055
O5	0.066	0.145	0.058							0.841	0.810	1.920
O6	0.184		0.308					0.776			0.803	2.071
O7		0.132	0.270;0.025						0.774		0.765	1.966
O8	0.148	0.186					0.799		0.797			1.930
O9	0.163; 0.136	0.043						0.790	0.806			1.938
O10			0.138			0.867		0.825				1.830
O11		0.039	0.122; 0.030		0.540, 0.526					0.776		2.033
O12			0.052	0.520 \downarrow_2	0.567		0.784					1.923
Σ	0.924	0.891	1.003	2.080	2.147	2.932	2.886	3.002	2.990	2.929	3.015	

 \downarrow_2 Знак означает удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии

Таблица ПЗ. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты для $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$

Атом	x/a	x/b	x/c	$U_{\text{ЭКВ}}$	Осс.
Bi1	0.2500	0.2500	0.47146(3)	0.00893(12)	1
Cu3	0.2500	0.2500	0.14102(12)	0.0087(3)	1
Cu1	0.5000	0.5000	0.5000	0.0120(2)	1
Cu2	0.46981(6)	0.2500	0.69285(6)	0.01058(16)	1
P1	0.46601(9)	0.46601(9)	0.22390(12)	0.0080(3)	1
Na1	0.7500	0.4962(3)	0.0210(3)	0.0334(7)	1
Na2	0.7500	0.2500	0.2424(4)	0.0218(10)	0.889(9)
Na3	0.660(4)	0.2500	0.315(4)	0.0218(10)	0.056(5)
Cl2	0.7500	0.2500	0.5000	0.099(3)	1
Cl3	0.7500	0.2500	0.0000	0.011(2)	0.28(3)
O5	0.7500	0.2500	0.0000	0.011(2)	0.72(3)
Cl1	0.2500	0.2500	-0.1310(2)	0.0136(5)	1
O2	0.4228(3)	0.4228(3)	0.3526(3)	0.0156(8)	1
O4	0.3815(2)	0.3815(2)	0.5917(3)	0.0087(7)	1
O1	0.3878(3)	0.3878(3)	0.1260(3)	0.0116(7)	1
O3	0.6166(3)	0.4389(3)	0.2048(2)	0.0143(5)	1

Таблица П4. Химический состав $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$

	Вес. %	Диапазон	Эталон
Na_2O	11.57	11.37 – 11.88	NaCl
CuO	43.83	43.60 – 43.95	Cu
Bi_2O_3	18.87	18.68 – 19.09	Bi
P_2O_5	22.42	22.09 – 22.90	GaP
Cl	6.31	6.25 – 6.41	NaCl
$-\text{O}=\text{Cl}_2$	-1.42	-1.41 – 1.45	
Всего	101.58	100.85 – 102.78	
	Атомные %	Диапазон	
Na	11.98	11.84 – 12.13	
Cu	17.77	17.57 – 17.91	
Bi	2.49	2.45 – 2.53	
P	9.94	9.86 – 10.03	
Cl	5.69	5.66 – 6.71	
O	49.29		

Таблица П5. Некоторые межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре $\text{Na}_6\text{Cu}_7\text{BiO}_4(\text{PO}_4)_4[\text{Cl}_{2.23}(\text{OH})_{0.77}]$

Атомы	Расстояние	Атомы	Расстояние
Bi1—O4	2.275 (3)x4	Na1—O1	2.409 (3)x2
Bi1—O4	2.767 (3)x4	Na1—O3	2.469 (4)x2
Cu1—O2	1.938 (4)x2	Na1—O5	2.476 (3)
Cu1—O4	1.952 (3)	Na1—Cl1	2.809 (3)
Cu1—O4	1.951 (3)	Na2—O3	2.352 (3)x4
Cu2—O4	1.929 (2)x2	Na2—O5	2.631 (4)
Cu2—O3 ^v	1.964 (3)x2	Na2—Cl2	2.796 (4)
Cu2—Cl	2.916(2)	Na3—O3	2.28 (3)x2
Cu3—O1	1.959 (4)x4	Na3—O2	2.97 (4)x2
Cu3—Cl	2.953(2)	Na3—O3	3.16(3)x2
P1—O2	1.526 (4)	Na3—Cl	2.20(5)
P1—O1	1.535 (4)		
P1—O3	1.546 (3)x2		

Таблица П6. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты для β - $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
Rb1	0.89181(7)	0.79441(5)	-0.03839(6)	0.02805(15)
Rb2	0.31232(8)	0.03785(5)	0.27324(6)	0.02735(15)
Cu	0.75917(9)	0.86243(5)	0.29937(6)	0.01513(15)
P1	0.7509(2)	0.95732(12)	0.58580(15)	0.0153(3) 0.0149(3)
P2	0.4195(2)	0.75361(11)	0.10174(15)	0.0211(9)
O1	0.6500(5)	0.7656(3)	0.1359(4) 0.5806(4)	0.0324(11)
O2	0.5439(5)	0.9321(3)	0.0621(4) 0.4351(4)	0.0212(8) 0.0243(9)
O3	0.3004(6)	0.7513(3)	0.6813(4) 0.6624(4)	0.0198(8) 0.0220(9)
O4	0.7691(6)	0.9717(3)	0.1845(4)	0.0283(10)
O5	0.8569(5)	0.0488(3)		
O6	0.9009(5)	0.8618(3)		
O7	0.3403(6)	0.8288(3)		

Таблица П7. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре β - $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$

Атом	Rb1	Rb2	Cu	P1	P2	Σ
O1	0.22	0.07	0.49		1.25	2.03
O2	0.09	0.17; 0.09		1.50		1.85
O3	0.14	0.09	0.50		1.30	2.03
O4	0.11	0.10	0.54	1.26		2.01
O5	0.13	0.08	0.54	1.33		2.08
O6	0.11	0.14		1.03	1.02	2.30
O7	0.12; 0.09	0.22	0.05		1.43	1.91
Σ	1.01	0.96	2.12	5.12	5.00	$\langle 2.03 \rangle$

Таблица П8. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты для $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Rb1	0.26185(7)	0.18960(5)	0.45427(6)	0.02286(14)
Cu1	1	0.5	0.5	0.01324(18)
Cu2	0.72933(8)	0.39831(6)	0.73168(7)	0.01560(15)
P1	0.61582(14)	0.44685(10)	0.33426(13)	0.0088(2)
P2	0.88128(14)	0.34037(10)	0.15580(13)	0.0087(2)
O1	0.5835(5)	0.3744(3)	0.4909(4)	0.0173(7)
O2	1.0249(4)	0.4088(3)	0.2906(4)	0.0153(7)
O3	0.4478(4)	0.4946(3)	0.2100(4)	0.0159(7)
O4	0.9177(4)	0.1983(3)	0.1615(4)	0.0149(6)
O5	0.6945(4)	0.3462(3)	0.2172(4)	0.0164(7)
O6	0.8554(4)	0.3977(3)	-0.0232(4)	0.0166(7)
O7	0.7568(4)	0.5507(3)	0.3841(4)	0.0151(6)

Таблица П9. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

	Rb	Cu1	Cu2	P1	P2	Σ
O1	0.10		0.47	1.33		1.90
O2	0.13	0.49 \downarrow_2^b	0.05		1.32	1.99
O3	0.18		0.54	1.35		2.11
	0.04					
O4	0.12	0.082	0.47		1.30	1.97
O5	0.04		0.09	1.02	0.98	2.13
O6	0.06		0.51		1.41	2.04
	0.06					
O7	0.14	0.48 \downarrow_2		1.28		2.03
	0.13					
Σ	1.00	2.10	2.13	4.98	5.01	

\downarrow_2 Знак означает удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии.

Таблица П10. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты для $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

атом	x/a	y/b	z/c	Ueq	occ
Cs1	0.12846(2)	0.61750(4)	0.26551(3)	0.0238(1)	1
Cs2	0.12325(2)	0.48060(4)	0.75103(3)	0.0244(1)	1
Cu1	0.38953(11)	0.6054(3)	0.43246(12)	0.0118(2)*	0.5
V1	0.38840(16)	0.6086(3)	0.41239(17)	0.0118(2)*	0.5
Cu2	-0.13154(9)	0.6122(2)	0.43026(9)	0.0094(2)*	0.5
V2	-0.13232(12)	0.6148(3)	0.40417(13)	0.0094(2)*	0.5
V3	0.12379(7)	0.18477(12)	0.25744(9)	0.0136(3)	0.9
Cu3	0.1203(5)	0.2422(9)	0.2502(7)	0.0136(3)	0.1
P1	0.26897(7)	0.31853(12)	0.46800(10)	0.0122(3)	1
P2	0.02254(7)	0.81415(11)	0.54371(10)	0.0106(3)	1
P3	0.23680(7)	0.80909(12)	0.54795(10)	0.0109(3)	1
P4	0.47919(7)	0.29375(12)	0.45798(10)	0.0110(3)	1
O1	0.0298(2)	0.9769(3)	0.5498(4)	0.0227(13)	1
O2	0.2319(2)	0.9713(4)	0.5615(4)	0.0231(10)	1
O3	0.36953(18)	0.2416(3)	0.4326(3)	0.0166(9)	1
O4	0.1332(3)	0.0158(5)	0.2810(5)	0.0403(19)	1
O5	0.5035(2)	0.2551(3)	0.5830(3)	0.0145(10)	1
O6	0.12941(18)	0.7500(3)	0.5195(3)	0.0140(9)	1
O7	0.4861(2)	0.4523(3)	0.4313(3)	0.0207(10)	1
O8	0.2981(2)	0.7663(3)	0.4437(3)	0.0154(9)	1
O9	0.2653(2)	0.7354(4)	0.6596(3)	0.0253(10)	1
O10	-0.0374(2)	0.7674(3)	0.4402(3)	0.0150(9)	1
O11	0.2373(2)	0.2616(3)	0.5842(3)	0.0167(10)	1
O12	0.2864(3)	0.4778(4)	0.4720(4)	0.0421(16)	1
O13	0.3754(9)	0.604(2)	0.2760(6)	0.020(3)	0.5
O13'	0.3743(8)	0.611(2)	0.2324(6)	0.020(2)	0.5
O14	-0.0073(2)	0.7475(4)	0.6579(3)	0.0239(10)	1
O15	0.5415(2)	0.1978(3)	0.3811(3)	0.0194(10)	1
O16	0.1984(4)	0.3000(7)	0.3719(6)	0.026(2)	0.66
O16'	0.1969(10)	0.2282(13)	0.3918(13)	0.026(2)	0.34

*Тепловые параметры уточнены в изотропном приближении. При уточнении на тепловые параметры пар атомов Cu1/V1; Cu2/V2; V3/Cu3 и O16/O16' накладывалось ограничение EADP.

Таблица П11. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре $\text{Cs}_2\text{Cu}_{1.1}(\text{VO})_{1.9}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ *

	Cs1	Cs2	Cu1	Cu2	V1	V2	V3	P1	P2	P3	P4	Σ
O1	0.09			0.28		0.30			1.32			1.99
O2	0.07			0.27		0.32				1.32		1.98
O3		0.12						1.02			1.02	2.16
O4		0.07					1.67					1.74
O5	0.18	0.10	0.19		0.27						1.28	2.02
O6	0.13								1.02	1.02		2.17
O7	0.08		0.25		0.29						1.36	1.98
O8	0.07	0.13	0.24		0.32					1.29		2.05
O9		0.11					0.63			1.32		2.06
O10	0.08	0.12		0.25		0.30			1.31			2.06
O11	0.16	0.12		0.20		0.29		1.34				2.11

O12			0.27		0.30			1.39				1.96
O13**	0.07	0.07	0.09	0.07	0.85	0.86						2.01
O14		0.11						0.61		1.32		2.04
O15		0.07						0.61			1.30	1.98
O16**	0.08							0.63	1.32			2.03
Σ *	1.01	1.02	1.04	1.07	2.03	2.07	4.15	5.07	4.97	4.95	4.96	

* позиция Cu3 с низкой заселенностью не учитывалась при расчетах

** среднее значение для расщепленной позиции

Таблица П12. Координаты базисных атомов, эквивалентные тепловые коэффициенты и заселенность позиций для $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$

Атом	x/a	x/b	x/c	$U_{\text{ЭКВ}}$	заселенность
M1	0.5000	0	0.5000	0.0057(3)	0.939(3)Al+0.061Cu
Cu1	0	0	0	0.0083(1)	
Li1	0.8279(11)	0.3978(7)	0.1057(1)	0.0172(17)	0.95(2)
M2	0.4019(1)	0.2542(1)	0.7162(1)	0.0081(2)	0.527(2)Cu+0.473Li
Li2	0.2514(18)	0.4815(11)	0.2878(10)	0.0265(16)	1
Cu2	0.153(6)	0.549(5)	0.216(4)	0.023(2)	0.023(2)
P1	-0.1305(1)	0.2913(1)	0.4709(8)	0.0061(2)	1
P2	0.4159(1)	0.1921(1)	0.9328(8)	0.0059(2)	1
O1	0.2555(4)	0.1639(2)	-0.0526(2)	0.0078(3)	1
O2	-0.2100(4)	0.4794(3)	0.3127(2)	0.0135(4)	1
O3	0.2631(4)	0.3813(3)	0.1075(2)	0.0111(3)	1
O4	0.4156(4)	0.0258(3)	0.2623(2)	0.0097(4)	1
O5	-0.2381(4)	0.3206(3)	0.6339(2)	0.0110(4)	1
O6	0.2017(4)	0.2259(2)	0.4921(2)	0.0093(4)	1
O7	0.7193(4)	0.1990(3)	0.0438(2)	0.0103(4)	1
O8	-0.2564(4)	0.1519(3)	0.4270(2)	0.0094(4)	1

Таблица П13. Локальный баланс валентностей* в кристаллической структуре $\text{Li}_5\text{Cu}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$

	Cu1	M1	M2	Li1	Li2	P1	P2	Σ
O1	0.49 \downarrow_2		0.32				1.20	2.01
O2			0.34	0.17	0.11; 0.04	1.21		1.87
O3				0.22; 0.15; 0.02	0.28		1.31	1.98
O4		0.45 \downarrow_2	0.26				1.22	1.93
O5			0.32		0.31	1.29		1.92
O6		0.44 \downarrow_2	0.18		0.13	1.18		1.93
O7	0.51 \downarrow_2			0.20			1.23	1.94
O8		0.60 \downarrow_2				1.31		1.91
Σ	2.00	2.98	1.42	0.76	0.87	4.99	4.96	

*При расчетах не учитывались атомы меди в позиции Cu2, ввиду ее малой заселенности (0.018).

\downarrow_2 Знак означает удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии

Таблица П14. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) в структуре $\delta\text{-KCoPO}_4$

Атом	x/a	y/b	z/c	Уизо*/Уэкв
Co1	0.3181(3)	-0.01626(17)	0.13772(4)	0.0150(3)
Co2	0.1849(2)	0.00169(17)	0.30256(4)	0.0150(3)
Co3	0.3518(2)	-0.01799(17)	0.47607(4)	0.0150(3)
Co4	0.1651(3)	0.51437(17)	0.13905(4)	0.0140(3)
Co5	0.3398(2)	0.51072(17)	0.30751(4)	0.0140(3)
Co6	0.2013(2)	0.48835(17)	0.46789(4)	0.0140(3)
Co7	0.1574(2)	0.25459(17)	0.05744(4)	0.0150(3)
Co8	0.3243(2)	0.24604(17)	0.22254(3)	0.0150(3)
Co9	0.3423(2)	0.24202(17)	0.39162(4)	0.0150(3)
Co10	0.3105(2)	0.72330(17)	0.05269(4)	0.0153(3)
Co11	0.1777(2)	0.77134(17)	0.22209(4)	0.0153(3)
Co12	0.1843(2)	0.74170(17)	0.38459(4)	0.0153(3)
K1	-0.0144(4)	0.5450(2)	0.07843(5)	0.0150(8)
K2	0.0095(5)	0.5209(3)	0.25269(6)	0.0223(9)
K3	0.0174(4)	0.4472(2)	0.40964(5)	0.0153(8)
K4	-0.0126(4)	0.7013(3)	0.00577(5)	0.0177(9)
K5	-0.0102(4)	0.8030(3)	0.16352(5)	0.0175(9)
K6	0.0109(4)	0.7183(2)	0.32456(6)	0.0172(8)
K7	0.4673(4)	0.2083(3)	0.00470(6)	0.0213(10)
K8	0.4966(4)	0.2829(3)	0.16180(6)	0.0203(9)
K9	0.5120(4)	0.2096(2)	0.32743(6)	0.0197(9)
K10	0.4929(5)	0.0312(3)	0.07879(5)	0.0178(9)
K11	0.5115(5)	0.0039(3)	0.25292(6)	0.0225(9)
K12	0.5189(4)	0.9430(3)	0.41208(6)	0.0181(9)
P1	0.1792(5)	0.9857(3)	0.03318(7)	0.0145(6)
P2	0.2849(5)	0.0205(3)	0.19317(7)	0.0145(6)
P3	0.2103(5)	0.0178(3)	0.36032(7)	0.0145(6)
P4	0.2783(5)	0.4857(3)	0.02357(7)	0.0136(6)
P5	0.2012(5)	0.4975(3)	0.19650(7)	0.0136(6)
P6	0.3103(5)	0.4875(3)	0.35993(7)	0.0136(6)
P7	0.2831(5)	0.7500(3)	0.10833(7)	0.0139(6)
P8	0.2984(5)	0.7560(3)	0.27560(7)	0.0139(6)
P9	0.2153(5)	0.7613(3)	0.44260(7)	0.0139(6)
P10	0.1879(5)	0.2365(3)	0.11503(7)	0.0159(6)
P11	0.2129(5)	0.2660(3)	0.27814(7)	0.0159(6)
P12	0.3182(5)	0.2208(3)	0.44551(7)	0.0159(6)
O1	0.7858(12)	0.0379(9)	0.16266(16)	0.0140(19)*
O2	0.1857(12)	-0.1328(9)	0.61505(16)	0.0148(19)*
O3	1.3086(13)	0.1663(9)	0.62717(17)	0.018(2)*
O4	0.1899(12)	0.6165(9)	0.69654(17)	0.018(2)*
O5	0.8349(12)	0.4344(9)	0.62194(16)	0.0142(19)*
O6	0.4696(13)	-0.1759(9)	0.61709(17)	0.021(2)*
O7	0.8276(13)	-0.0928(9)	0.62071(17)	0.018(2)*
O8	1.4894(15)	0.0750(10)	0.53467(18)	0.028(2)*
O9	-0.8021(12)	1.1217(9)	0.69981(16)	0.016(2)*
O10	-0.1735(13)	1.1675(10)	0.70429(17)	0.020(2)*
O11	1.2993(11)	0.2425(9)	0.58402(15)	0.0131(18)*
O12	0.5518(13)	0.4423(10)	0.62898(18)	0.026(2)*

O25	1.235												O25
O26	1.31												O26
O27								1.272					O27
O28		1.126											O28
O29										1.332			O29
O30			1.215										O30
O31										1.123			O31
O32												1.328	O32
O33						1.16							O33
O34									1.041				O34
O35			1.228										O35
O36											1.132		O36
O37			1.241										O37
O38				1.212									O38
O39											1.275		O39
O40			1.317										O40
O41				1.289									O41
O42												1.027	O42
O43												1.231	O43
O44	1.245												O44
O45									1.228				O45
O46								1.139					O46
O47											1.079		O47
O48	1.332												O48
Σ	4.99	4.91	4.91	5.00	4.98	4.87	5.06	4.84	4.86	5.12	4.74	5.05	Σ

	K1 ^[8]	K2 ^[8]	K3 ^[8]	K4 ^[7]	K5 ^[8]	K6 ^[7]	K7 ^[6]	K8 ^[7]	K9 ^[7]	K10 ^[7]	K11 ^[6]	K12 ^[7]	Σ
O1					0.102	0.26							1.98
O2								0.037		0.218			2.01
O3			0.12		0.26								2.02
O4								0.232					2.01
O5									0.027			0.20	1.99
O6			0.168										2.06
O7								0.04		0.16			1.94
O8			0.087	0.168									1.90
O9									0.176				1.96
O10									0.243				2.01
O11	0.137		0.207										2.16
O12	0.182				0.062								1.96
O13	0.066						0.185						1.96
O14							0.189					0.045	2.06
O15		0.206									0.086		1.99
O16									0.156				1.96
O17					0.077				0.216				1.96
O18		0.199											1.94
O19										0.226			1.88
O20												0.168	2.03
O21								0.234					1.77
O22				0.15						0.043			2.07
O23				0.196						0.029			2.06
O24					0.097				0.181				2.02
O25		0.256				0.12							2.01
O26					0.084	0.239							2.08
O27						0.087		0.159					2.01
O28						0.086		0.188					1.94
O29						0.076		0.166					1.04
O30							0.192					0.052	1.94

O31	0.09											0.187	1.91
O32												0.198	1.99
O33			0.133		0.218								1.98
O34			0.101							0.207			1.90
O35	0.21			0.194									2.05
O36		0.215										0.126	1.92
O37				0.079			0.264						2.07
O38		0.137							0.031			0.181	2.04
O39		0.102										0.146	2.05
O40				0.121									1.90
O41		0.105				0.183							2.12
O42	0.178			0.168									1.90
O43	0.175		0.195										2.08
O44							0.21						1.99
							0.069						
O45	0.102											0.175	2.00
O46												0.215	2.09
												0.21	
O47		0.079			0.235								1.92
O48			0.099							0.198			2.09
Σ	1.14	1.30	1.11	1.08	1.14	1.05	1.11	1.06	1.03	1.08	0.96	1.03	

Таблица П16 Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) в структуре $\beta\text{-CsMnPO}_4$

Атом	x/a	y/b	z/c	Уизо
Cs1	0.51588	0.21901	0.245446	0.0174(3)
Cs2	0.4649(2)	0.7680(2)	0.25980(19)	0.0174(3)
Cs3	0.0328(2)	0.7233(3)	0.24331(18)	0.0174(3)
Cs4	-0.0265(2)	0.2824(2)	0.2558(2)	0.0174(3)
Mn1	0.6681(5)	0.5843(5)	0.4215(4)	0.0104(5)
Mn2	0.3292(5)	0.4083(5)	0.0833(4)	0.0104(5)
Mn3	0.8379(5)	0.9158(5)	0.0806(4)	0.0104(5)
Mn4	0.1606(5)	0.0813(5)	0.4181(4)	0.0104(5)
P1	0.3199(7)	0.4217(6)	0.4613(6)	0.0053(6)
P2	0.6692(6)	0.5813(6)	0.0523(6)	0.0053(6)
P3	0.1628(7)	0.0808(7)	0.0380(6)	0.0053(6)
P4	0.8354(6)	0.9167(6)	0.4431(5)	0.0053(6)
O1	0.3224(15)	0.4371(15)	0.2997(7)	0.0168(10)
O2	0.6653(15)	0.5757(16)	0.2119(7)	0.0168(10)
O3	0.7521(13)	0.2220(9)	0.0233(14)	0.0168(10)
O4	0.9811(8)	0.9957(16)	0.4995(13)	0.0168(10)
O5	0.9626(8)	0.4901(15)	0.4725(13)	0.0168(10)
O6	0.7676(14)	0.5389(16)	0.0005(14)	0.0168(10)
O7	0.0155(8)	0.0308(15)	0.0051(14)	0.0168(10)
O8	0.0317(9)	0.4862(13)	0.0151(14)	0.0168(10)
O9	0.7094(14)	0.7264(8)	0.0082(13)	0.0168(10)
O10	0.7409(15)	0.2712(7)	0.4978(13)	0.0168(10)
O11	0.7036(14)	-0.0122(13)	0.0343(14)	0.0168(10)
O12	0.2543(15)	0.7787(9)	0.4837(13)	0.0168(10)
O13	0.7457(16)	0.4914(16)	0.4783(14)	0.0168(10)
O14	0.8435(14)	0.9036(15)	0.2843(7)	0.0168(10)
O15	0.7659(14)	0.9978(14)	0.4757(13)	0.0168(10)
O16	0.1749(15)	0.0864(16)	0.1974(7)	0.0168(10)

Таблица П17. Некоторые межатомные расстояния в структуре β -CsMnPO₄, Å

Атомы	Среднее	Миним альное	Максим альное	Атомы	Среднее	Миним альное	Максим альное
MnO ₄ тетраэдр				Cs-центрированный полиэдр			
Mn1 – O2	1.97(7)	1.72(7)	2.33(7)	Cs1 – O2	3.50(9)	3.07(10)	4.22(10)
Mn1 – O5 ⁱⁱ	2.21(6)	2.19(7)	2.27(7)	Cs1 – O3	3.30(9)	2.72(10)	3.90(10)
Mn1 – O12 ⁱⁱ	2.07(7)	1.87(8)	2.30(8)	Cs1 – O4 ⁱ	3.28(10)	3.05(10)	3.66(10)
Mn1 – O13	1.75(11)	1.66(12)	1.80(12)	Cs1 – O7 ⁱⁱ	3.10(9)	2.69(9)	3.44(9)
Mn2 – O1	2.02(7)	1.79(7)	2.25(7)	Cs1 – O8 ⁱⁱ	3.74(10)	3.31(10)	4.09(10)
Mn2 – O3 ⁱⁱ	2.10(8)	1.89(9)	2.28(9)	Cs1 – O10	3.23(9)	2.94(9)	3.59(9)
Mn2 – O6 ⁱⁱ	2.07(11)	1.74(12)	2.59(12)	Cs1 – O13	3.54(7)	3.09(8)	4.07(8)
Mn2 – O8 ^s	2.18(8)	1.84(9)	2.57(9)	Cs1 – O15 ⁱ	3.68(7)	3.13(8)	4.23(8)
Mn3 – O7 ^{ss}	1.90(6)	1.81(6)	1.94(6)	Cs1 – O16	3.39(9)	2.89(9)	4.01(9)
Mn3 – O9	2.01(7)	1.80(8)	2.22(8)	Cs2 – O1	3.24(9)	2.83(10)	3.50(10)
Mn3 – O11 ^{aa}	2.08(11)	1.86(11)	2.33(11)	Cs2 – O4 ⁱⁱ	3.30(10)	2.64(10)	3.60(10)
Mn3 – O14	1.92(6)	1.85(7)	1.99(7)	Cs2 – O6 [']	3.38(8)	2.78(8)	3.96(8)
Mn4 – O4 ^{cc}	1.90(7)	1.71(8)	2.14(8)	Cs2 – O7 ^b	3.62(9)	3.11(9)	4.20(9)
Mn4 – O10 ⁱⁱ	2.01(6)	1.94(7)	2.09(7)	Cs2 – O9	3.75(10)	3.36(10)	4.17(10)
Mn4 – O15 ⁱ	2.08(10)	1.98(11)	2.12(11)	Cs2 – O9 ^a	3.60(10)	3.15(10)	3.94(10)
Mn4 – O16	2.09(7)	1.79(7)	2.47(6)	Cs2 – O11 ^{aa}	3.30(7)	2.91(8)	3.77(8)
PO ₄ тетраэдр				Cs2 – O12 ^{bb}	3.16(10)	2.94(10)	3.36(10)
P1 – O1	1.53(7)	1.52(7)	1.54(7)	Cs2 – O13 ⁱⁱ	3.71(7)	3.05(8)	4.26(8)
P1 – O5 ⁱⁱ	1.53(6)	1.51(7)	1.55(7)	Cs3 – O2 ^c	3.60(9)	2.98(10)	4.37(10)
P1 – O10 ⁱⁱ	1.53(6)	1.51(7)	1.55(7)	Cs3 – O5 ^c	3.11(9)	2.85(9)	3.49(9)
P1 – O13 ⁱⁱ	1.53(11)	1.51(11)	1.56(11)	Cs3 – O6 ^c	3.45(8)	3.19(8)	4.22(8)
P2 – O2	1.53(7)	1.51(8)	1.54(8)	Cs3 – O8	3.36(10)	2.93(10)	3.88(10)
P2 – O6	1.53(11)	1.51(12)	1.54(12)	Cs3 – O9 ^a	3.01(10)	2.82(10)	3.23(10)
P2 – O8 ^s	1.53(7)	1.51(8)	1.54(8)	Cs3 – O12	3.12(9)	2.78(10)	3.41(10)
P2 – O9	1.53(9)	1.51(10)	1.54(10)	Cs3 – O13 ^c	3.65(7)	3.21(8)	4.11(8)
P3 – O3 ⁱⁱ	1.53(7)	1.52(8)	1.54(8)	Cs3 – O14 ^c	3.57(11)	3.14(11)	4.33(11)
P3 – O7	1.53(7)	1.52(8)	1.54(8)	Cs3 – O16 ^{aa}	3.58(9)	2.72(10)	4.33(10)
P3 – O11 ^a	1.53(11)	1.51(12)	1.55(12)	Cs4 – O1	3.40(8)	3.04(9)	3.99(9)
P3 – O16	1.53(7)	1.52(8)	1.54(8)	Cs4 – O3 ^c	3.08(9)	2.78(9)	3.31(9)
P4 – O4	1.53(7)	1.51(7)	1.56(7)	Cs4 – O5 ^c	3.10(9)	2.70(10)	3.53(10)
P4 – O12 ^{bb}	1.53(7)	1.51(8)	1.55(8)	Cs4 – O7	3.82(9)	3.40(9)	3.32(9)
P4 – O14	1.53(6)	1.52(7)	1.54(7)	Cs4 – O8	3.00(9)	2.65(9)	3.44(9)
P4 – O15	1.53(11)	1.51(12)	1.55(12)	Cs4 – O10 ^c	3.36(9)	2.94(9)	3.84(9)

Коды операций симметрии: ^(a) $x-1/2, y, -z$; ^(aa) $x, y+1, z$; ^(b) $x+1/2, y+1, -z$; ^(bb) $x+1/2, y, -z+1$; ^(c) $x-1, y, z$; ^(cc) $x-1, y-1, z$; ⁽ⁱ⁾ $x-1/2, y-1, -z+1$; ⁽ⁱⁱ⁾ $x-1/2, y, -z+1$; ^(s) $x+1/2, y, -z+1$; ^(ss) $x+1, y+1, z$.

Таблица П18. Результаты экспериментов по синтезу элленбергеритоподобных фосфатов

№ Опыта	Реактивы и их соотношение	Температура, °С, рН, коэфф. заплн. автокл.	Описание полученных фаз	Результаты исследований рентгено-дифракционными и спектральными методами
P-7	NiO:Na ₂ CO ₃ :CsH ₂ PO ₄ :H ₃ PO ₄ 7:1:2:4 +B ₂ O ₃	250 2 0.82	Зеленый порошок	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056)
P-19	NiCl ₂ ·6H ₂ O:Na ₂ CO ₃ :CsH ₂ PO ₄ ·7:1:4	240 7 0.83	Зеленый порошок	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056)
P-20	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O:Na ₂ MoO ₄ :CsH ₂ PO ₄ 5:1:4	240 7 0.83	Зеленый порошок	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056)
P-21	NiCl ₂ ·6H ₂ O:Na ₂ CO ₃ :CsH ₂ PO ₄ :H ₃ PO ₄ 7:1:2:2	240 7 0.83	Зеленый порошок	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056) РСПА: Ni-P-O
P-22	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O:Na ₂ CO ₃ :CsH ₂ PO ₄ :H ₃ PO ₄ 7:1:2:2	210 3 0.86	Зеленые игольчатые кристаллы	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056) Состав: Ni-P-O-Na
P-24	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O:(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ :KF·2H ₂ O: H ₃ PO ₄ 3:4:2:2	210 2 0.86	Зеленые игольчатые кристаллы	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056) РСПА: Ni-P-O
P-25	NiCO ₃ ·Ni(OH) ₂ :(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ :KF·2H ₂ O: H ₃ PO ₄ 3:4:2:2	210 3-4 0.86	столбчатые «кристаллы» зеленого цвета, мутные	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056) РСПА: Ni-P-O
P-26	NiCl ₂ ·6H ₂ O:Na ₂ CO ₃ :CsH ₂ PO ₄ :H ₃ PO ₄ 7:1:2:2	210 3 0.86	1) игольчатые кристаллы, оранжевого цвета 2) бесцветные октаэдрические кристаллы	1) РСА: a = b = 7,177(6) Å c = 5,949(8) Å α=β=90°, γ=120° V = 265,4(5) Å ³ CsNiCl ₃
P-27	NiCO ₃ ·Ni(OH) ₂ :(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ :KF·2H ₂ O: H ₃ PO ₄ 3:2:2:4	240 3 0.83	Зеленый порошок с редкими зелеными пластинчатыми и кристаллами	РФА: (NH ₄)Ni(PO ₄)H ₂ O
P-28	NiCl ₂ ·6H ₂ O:(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ :KF·2H ₂ O:H ₃ P O ₄ 3:2:2:4	240 2 0.83	Зеленые игольчатые кристаллы	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056)
P-29	NiCl ₂ ·6H ₂ O:CsH ₂ PO ₄ :H ₃ PO ₄ : 7:4:2	240 2-3 0.83	Вещества почти не осталось	нет данных
P-32	(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ :NiCl ₂ ·6H ₂ O:Na ₂ CO ₃ :CsH ₂ P O ₄ 4:6:0.5:0.5	200 7 0.7	Зеленый порошок	РФА: Ni ₁₂ (HPO ₄) ₆ (PO ₄) ₂ (OH) ₆ (COD #3500056)

P-35	NiCl ₂ ·6H ₂ O:(NH ₄) ₂ ·HPO ₄ :CsH ₂ PO ₄ :Na ₂ MoO ₄ : 3:8:3:1	210 6 0.7	Мелкие зеленые пластинчатые кристаллы	(NH ₄)Ni(PO ₄)H ₂ O РСА: $a = 4.741(9) \text{ \AA}$ $b = 5.558(12) \text{ \AA}$ $c = 8.79(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $V = 232(1) \text{ \AA}^3$, P- ячейка
------	---	-----------------	--	--

Таблица П19. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре Na_{0.55}Ni₆(OH)₃(H_{0.61}PO₄)₄ (I), 297 К

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{изо}}^*/U_{\text{экр}}$	ф.з.
Ni1(M1)	0.35105(2)	0.42757(2)	-0.23902(2)	0.00748(11)	1
P1	0.15769(3)	0.31539(7)	0.2837(2)	0.00811(18)	1
P2	0.333333	0.666667	-0.0148(4)	0.0078(3)	1
O1	0.27400(15)	0.34861(16)	0.1209(4)	0.0100(3)	1
O2	0.19228(12)	0.3846(2)	0.5551(5)	0.0133(5)	1
O3	0.39958(11)	0.60042(11)	-0.1117(7)	0.0186(6)	1
O4	0.47548(10)	0.52452(10)	-0.5519(5)	0.0087(4)	1
O5	0.08759(15)	0.1752(3)	0.3375(9)	0.0331(10)	1
O6	0.333333	0.666667	0.2959(17)	0.0479(19)	1
Na(M2)	0.000000	0.000000	0.0880(11)	0.0233(11)	0.546
H1	0.445(2)	0.555(2)	-0.650(12)	0.040(16)*	1
H2	0.077(7)	0.154(13)	0.179(9)	0.040(16)*	0.454
H3	0.316(7)	0.632(15)	0.443(17)	0.040(16)*	1/3
H4	0.387900	0.612(16)	-0.269(3)	0.040(16)*	0.033

Таблица П20 Геометрические характеристики водородных связей для Na_{0.55}Ni₆(OH)₃(H_{0.61}PO₄)₄ (I), 297 К

D—H···A	D—H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (°)
O4—H1···O3	0.820 (14)	2.49 (4)	3.223 (4)	150 (7)
O4—H1···O6	0.820 (14)	2.44 (4)	3.176 (3)	150 (7)
O5—H2···O5	0.817 (14)	2.467 (17)	3.120 (2)	137.7 (18)
O6—H3···O3	0.820 (14)	2.55 (5)	3.264 (8)	146 (8)
O3—H4···O6	0.820 (14)	2.455 (15)	3.264 (8)	169.2 (6)

Таблица П21 Данные расчета баланса валентных усилий для $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4^a$, 297 К

	Ni	Na	P1	P2	H1	H2	H3	Σ
O1	0.381 0.381		1.266 _{x2↓}					2.03
O2	0.360 _{x2→}		1.238					1.96
O3	0.378 _{x2→}			1.314 _{x3↓}	0.04		0.07	2.18
O4	0.317 _{x2→} 0.274 _{x2→}				0.92			2.10
O5		0.138 _{x3↓} 0.137 _{x3↓}	1.214			0.41 0.04		1.94
O6				1.241	0.04		0.93	2.21
Σ	2.091	0.825	4.984	5.183	1.00	0.45	1.00	

^a Значками ↓ и → показано увеличение соответствующего вклада в колонке или в строке за счет симметрии

Вклад атомов водорода позиции H4 с низкой заселенностью не принимался в расчет

Таблица П22 Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I), 50 К

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{\text{ИЗО}}^*/U_{\text{ЭКВ}}$	ф.з.
Ni1(M1)	0.35126(2)	0.42769(2)	-0.23800(2)	0.00437(10)	1
P1	0.15758(3)	0.31517(7)	0.2852(2)	0.00554(17)	1
P2	0.333333	0.666667	-0.0125(3)	0.0051(2)	1
O1	0.27385(15)	0.34808(15)	0.1216(4)	0.0064(3)	1
O2	0.19250(12)	0.3850(2)	0.5571(5)	0.0096(5)	1
O3	0.39985(11)	0.60015(11)	-0.1067(7)	0.0162(6)	1
O4	0.47561(10)	0.52439(10)	-0.5511(5)	0.0055(4)	1
O5	0.08722(13)	0.1744(3)	0.3392(8)	0.0286(10)	1
O6	0.3071(10)	0.6535(5)	0.2970(19)	0.020(4)	1/3
Na (M2)	0.000000	0.000000	0.0897(10)	0.0155(9)	0.546
H1	0.447(2)	0.553(2)	-0.659(10)	0.029(14)*	1
H2	0.070(5)	0.141(11)	0.191(12)	0.029(14)*	0.454
H3	0.306(6)	0.612(13)	0.43(2)	0.029(14)*	1/3
H4	0.389100	0.611(15)	-0.266(3)	0.029(14)*	0.033

Таблица П23 Геометрические характеристики водородных связей для $\text{Na}_{0.55}\text{Ni}_6(\text{OH})_3(\text{H}_{0.61}\text{PO}_4)_4$ (I), 50 К

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D—H...A</i> (°)
O4—H1...O3	0.818 (14)	2.44 (3)	3.196 (4)	155 (6)
O4—H1...O6	0.818 (14)	2.62 (4)	3.322 (6)	144 (6)
O4—H1...O6	0.818 (14)	2.19 (4)	2.899 (11)	145 (6)
O5—H2...O5	0.818 (14)	2.456 (17)	3.1088 (18)	137.5 (17)
O6—H3...O2	0.819 (14)	2.54 (11)	3.191 (7)	138 (14)
O3—H4...O6	0.820 (14)	2.557 (15)	3.352 (9)	163.5 (6)
O3—H4...O6	0.820 (14)	2.347 (17)	3.163 (11)	173.3 (12)

Таблица П24 Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) в структуре $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II)

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ИЗО}}^*/U_{\text{ЭКВ}}$	$\phi.з.$
Ni1 (M1)	0.42604(10)	0.34969(14)	0.0054(10)	0.0228(7)	0.947
P1	0.1544(2)	0.8456(2)	0.9832(14)	0.0252(13)	1
P2	0.666667	0.333333	0.7854(17)	0.064(3)	1
Na (M2)	0	0	0.1737(15)	0.0908	0.320(6)
Ni (M2)	0	0	0.1737(15)	0.0908	0.319(6)
O1	0.3378(5)	0.0680(5)	0.6498(11)	0.046(3)	1
O2	0.1831(3)	0.8169(3)	0.6982(13)	0.016(4)	1
O3	0.40229(18)	0.59771(18)	0.3678(18)	0.032(4)	1
O4	0.4700(4)	0.5300(4)	0.8117(18)	0.021(3)	1
O5	0.0840(2)	-0.0840(2)	0.939(3)	0.016(3)	1
O6	0.666667	0.333333	0.4737(17)	0.144(10)	1

Таблица П25 Данные расчета баланса валентных усилий для $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (II)^a

	Ni1(M1)	P1	P2	M2		Σ
				Ni (occ. 0.32)	Na (occ. 0.32)	
O1	0.405 0.364	1.244*2↓				2.013
O2	0.356*2→	1.234				1.946
O3	0.396*2→		1.218*3↓			2.010
O4	0.345*2→ 0.214*2→					1.118
O5		1.244		0.088*3↓ 0.069*3↓	0.108*3↓ 0.088*3↓	1.597
O6			1.217			1.217
Σ	2.081	4.967	4.872	1.059		

^a Значками ↓ и → показано увеличение соответствующего вклада в колонке или в строке за счет симметрии

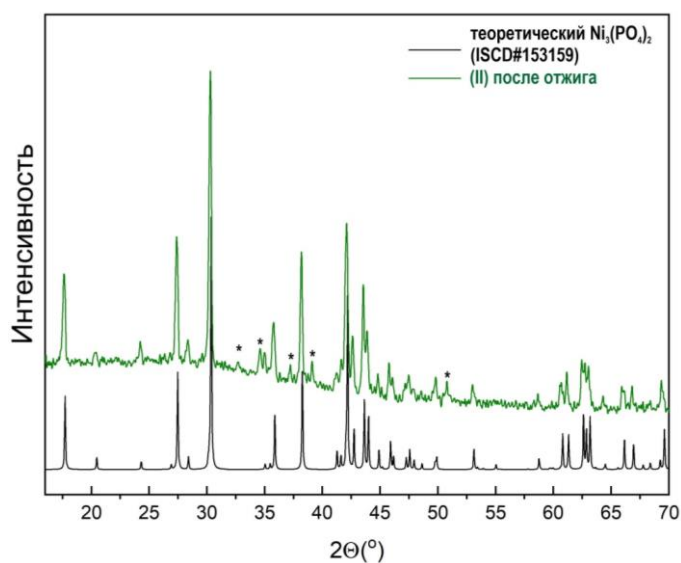


Рисунок П1. Экспериментальная дифрактограмма $(\text{Na, Ni})_{0.64}\text{Ni}_{5.68}(\text{OH})_3(\text{H}_{0.67}\text{PO}_4)_4$ (I) после нагрева до 1000°C (черная линия), *-пики примесной фазы. Теоретический спектр $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ со структурой типа саркопсида.

Таблица П26 Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) в структурах поллуцитоподобных алюмофосфатов.

$\text{Cs}_2(\text{Cu}_{0.55}\text{Al}_{0.45})_3(\text{P}_{0.94}\text{Al}_{0.06})_3\text{O}_{12}$					
Атом	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Occ.
Cs1	0.1250	0.1250	0.1250	0.0608(4)	1
Cs2	0.3750	0.3750	0.3750	0.0429(3)	1
Cu	0.08961(9)	0.3750	0.33961(9)	0.0443(5)	0.550(4)
Al	0.08961(9)	0.3750	0.33961(9)	0.0443(5)	0.450(4)
P	0.16611(14)	0.41611(14)	0.1250	0.0444(7)	0.94
Al1	0.16611(15)	0.41611(15)	0.1250	0.0444(7)	0.06
O1	0.335(2)	0.039(2)	0.1588(19)	0.072(4)	0.45(2)
O11	0.3570(18)	0.0457(17)	0.1201(15)	0.072(4)	0.55(2)
O2	0.2721(5)	0.4010(6)	0.1524(5)	0.079(2)	1
$\text{Cs}_2(\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.48})_3(\text{P}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_3\text{O}_{12}$					
Атом	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Occ.
Cs1	0.1250	0.1250	0.1250	0.0608(4)	1
Cs2	0.3750	0.3750	0.3750	0.0429(3)	1
Mn	0.3750	0.3421(3)	0.0921(3)	0.0304(17)	0.52(4)
Al	0.3750	0.3421(3)	0.0921(3)	0.0304(17)	0.48(4)
P	0.4181(4)	0.1250	0.1681(4)	0.050(3)	0.95
Mn1	0.4181(4)	0.1250	0.1681(4)	0.050(3)	0.05
O1	0.3433(18)	0.0455(17)	0.135(2)	0.098(9)	1
O2	0.402(2)	0.1543(17)	0.2682(18)	0.101(9)	1

Таблица П27 Данные расчета баланса валентных усилий для поллуцитоподобных фосфатов $\text{Cs}_2(M, \text{Al})_3\text{P}_3\text{O}_{12}$, где $M=\text{Cu(I)}, \text{Mn(II)}$

(I)	Cs1	Cs2	P	$\text{Cu}_{0.55}\text{Al}_{0.45}$	Σ
O1 ^{**} , O11 ^{**}	0.11 \downarrow_6 0.03 \downarrow_6		1.18 \downarrow_2	0.64 \downarrow_2	1.96
O2		0.08 \downarrow_6 0.08 \downarrow_6	1.32 \downarrow_2	0.63 \downarrow_2	2.11
Σ	0.84	0.96	5.00	2.54	
(II)	Cs1	Cs2	P	$\text{Mn}_{0.52}\text{Al}_{0.48}$	Σ
O1	0.11 \downarrow_6 0.02 \downarrow_6		1.07 \downarrow_2	0.60 \downarrow_2	1.80
O2		0.07 \downarrow_6 0.06 \downarrow_6	1.48 \downarrow_2	0.62 \downarrow_2	2.23
Σ	0.78	0.78	5.10	2.44	

* Знак \downarrow_6 указывает на увеличение соответствующего вклада в 6 раз за счет симметрии

** Расчет проводился с учетом заселенности позиций; «разбавление» позиций P не учитывалось в расчетах.

Таблица П28. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые параметры в структуре $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Mn1	0.05946(5)	0.38328(3)	0.65290(7)	0.01341(11)
Mn2	0.27859(5)	0.42414(4)	0.16837(6)	0.01225(11)
Mn3	-0.36141(5)	0.19331(3)	-0.12618(6)	0.00983(11)
P1	-0.08718(7)	0.36169(6)	0.11111(10)	0.00656(13)
P2	0.39467(8)	0.41261(6)	0.69253(10)	0.00643(13)
O1	-0.0726(2)	0.43197(16)	0.3233(3)	0.0109(4)
O2	0.5211(2)	0.32356(16)	0.6678(3)	0.0116(4)
O3	0.0649(2)	0.29824(16)	0.0975(3)	0.0128(4)
O4	0.3022(2)	0.37199(16)	0.8673(3)	0.0113(4)
O5	-0.2141(2)	0.27030(17)	0.1250(3)	0.0134(4)
O6	0.2735(2)	0.41707(16)	0.4873(3)	0.0115(4)
O7	-0.1294(2)	0.43494(16)	-0.0940(3)	0.0136(4)
O8	0.4668(2)	0.53439(15)	0.7442(3)	0.0107(4)

Таблица П29. Межатомные расстояния (\AA) для $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Атом	Расстояние	Атом	Расстояние
Mn1O₆₊₂			
Mn1–O3	2.108(2)	Mn1–O6	2.319(2)
Mn1–O1	2.122(2)	Mn1–O4	2.342(2)
Mn1–O1	2.271(2)	Mn1–O7	2.537(2)
Mn1–O3	2.938(2)	Mn1–O2	2.964(2)
среднее 2.232; 2.450			
Mn2O₅			
Mn2–O6	2.002(2)	Mn2–O8	2.272(2)
Mn2–O4	2.016(2)	Mn2–O3	2.355(2)
Mn2–O7	2.086(2)		
среднее 2.146			
Mn3O₅₊₁			
Mn3–O5	2.071(2)	Mn3–O5	2.214(2)
Mn3–O8	2.121(2)	Mn3–O2	2.253(2)
Mn3–O2	2.130(2)	Mn3–O1	2.997(2)
среднее 2.158			
P1O₄		P2O₄	
P1–O7	1.529(2)	P2–O4	1.533(2)
P1–O3	1.537(2)	P2–O2	1.534(2)
P1–O1	1.539(2)	P2–O6	1.536(2)
P1–O5	1.543(2)	P2–O8	1.545(2)
среднее 1.537		среднее 1.537	

Таблица П30. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре $\alpha\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

	Mn1	Mn2	Mn3	P1	P2	Σ
O1	0.408;0.272		0.038	1.233		1.913
O2			0.399; 0.286		1.250	1.935
O3	0.423; 0.045	0.217		1.241		1.926
O4	0.225	0.544			1.256	2.025
O5	0.042		0.468; 0.318	1.223		2.051
O6	0.240	0.563			1.244	2.047
O7	0.133	0.449		1.270		1.852
O8		0.272	0.409		1.216	1.897
Σ	1.788	2.045	1.918	4.967	4.966	

Таблица П31. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты для $\text{Mn}_2\text{PO}_4\text{OH}$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}$
Mn1	0.53593(6)	0.17404(5)	0.89405(5)	0.00927(15)
Mn2	0.45274(6)	0.32274(5)	1.07644(5)	0.00871(15)
Mn3	-0.05631(6)	0.07540(5)	0.58293(5)	0.00852(15)
Mn4	0.03498(6)	0.07151(5)	0.90274(5)	0.00874(15)
Mn5	-0.20481(6)	0.25149(5)	0.80459(5)	0.01021(15)
Mn6	0.19087(6)	0.26892(5)	0.68192(5)	0.00929(15)
Mn7	-0.31283(6)	-0.02130(5)	0.68738(5)	0.00811(15)
Mn8	0.29041(6)	-0.00337(5)	0.80284(5)	0.01058(15)
P1	0.62138(10)	0.42769(8)	0.92499(8)	0.0062(2)
P2	-0.12167(10)	0.17766(8)	1.07798(8)	0.0062(2)
P3	0.11789(10)	0.32649(8)	0.92500(8)	0.0060(2)
P4	0.38508(10)	0.07765(8)	1.07615(8)	0.0061(2)
O1	-0.0248(3)	0.0923(2)	1.0608(2)	0.0096(6)
O2	0.0218(3)	0.2353(2)	0.8835(2)	0.0101(6)
O3	0.2614(3)	0.0469(2)	0.9731(2)	0.0114(6)
O4	0.4700(3)	0.1626(2)	1.0434(2)	0.0103(6)
O5	0.3113(3)	0.1628(2)	0.7944(2)	0.0119(6)
O6	0.5173(3)	0.0121(2)	0.8778(2)	0.0101(6)
O7	0.5191(3)	0.3420(2)	0.9302(2)	0.0104(6)
O8	-0.1877(3)	0.0826(2)	0.8017(2)	0.0119(6)
O9	0.0676(3)	0.0327(2)	0.7447(2)	0.0114(6)
O10	0.3313(2)	0.3844(2)	0.6736(2)	0.0099(6)
O11	-0.2980(3)	0.4040(2)	0.8413(2)	0.0104(6)
O12	0.5724(3)	0.2190(2)	0.7401(2)	0.0100(6)
O13	-0.1896(3)	0.3497(2)	0.6698(2)	0.0089(6)
O14	0.4704(3)	0.4778(2)	1.1152(2)	0.0096(6)
O15	-0.2743(3)	0.0545(2)	0.5442(2)	0.0112(6)
O16	0.7628(2)	0.2028(2)	0.9670(2)	0.0090(6)
O17	0.0329(3)	0.0864(2)	0.4509(2)	0.0103(6)
O18	-0.0255(3)	0.2298(2)	0.6195(2)	0.0090(6)
O19	0.2356(2)	0.2980(2)	1.0344(2)	0.0109(6)
O20	0.1807(3)	0.3591(2)	0.8314(2)	0.0101(6)
H1	0.052(5)	-0.0260(7)	0.734(4)	0.034(15)*
H2	0.285(3)	0.174(3)	0.8479(16)	0.020(13)*
H3	0.560(5)	0.2782(6)	0.731(4)	0.033(15)*
H4	-0.212(3)	0.077(3)	0.8568(16)	0.025(14)*

*изотропные тепловые параметры

Таблица П32. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре Mn_2PO_4OH

Атом	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5	Mn6	Mn7	Mn8	P1	P2	P3	P4	H1	H2	H3	H4	Σ
O1				0.30						1.19	1.25					0.04	1.83
				0.30													
O2				0.34	0.35												1.94
O3				0.34				0.24				1.26	0.07				1.91
O4	0.37	0.34										1.22	0.05	0.09			2.07
O5(OH)	0.32					0.45		0.31					0.88				1.96
O6	0.36							0.35				1.24					1.95
O7	0.25	0.40							1.21								1.86
O8(OH)				0.33	0.28		0.44									0.88	1.92
O9(OH)			0.45	0.38				0.35									2.01
O10						0.42	0.34					1.19			0.02		1.97
O11					0.23			0.34	1.25						0.05		1.87
O12(OH)	0.39	0.45			0.36										0.84		2.04
O13					0.36			0.27		1.23							1.95
O14		0.41					0.37		1.21								1.99
O15							0.35		1.23								2.01
O16	0.33				0.30					1.22						0.09	1.94
O17			0.43									1.26					2.08
			0.31														
O18			0.42			0.40				1.20							2.02
O19		0.43				0.33					1.23						1.99
O20						0.30	0.40				1.21						1.91
Σ	2.02	2.03	2.04	1.99	1.88	1.90	1.90	1.86	4.90	4.84	4.95	4.91	1.00	1.00	1.00	1.00	

Таблица П33. Координаты базисных атомов и эквивалентные тепловые коэффициенты

RbMn₄(PO₄)₃

Атом	x/a	y/b	z/c	U _{экв}
Rb	0.46839(2)	0.29491(4)	0.000000	0.02093(11)
Mn1	0.09562(3)	0.54336(5)	0.000000	0.00788(11)
Mn2	0.14050(3)	0.97640(5)	0.000000	0.00848(11)
Mn3	0.20370(2)	0.24846(3)	0.25238(6)	0.00975(10)
P1	0.28193(5)	0.45764(8)	0.000000	0.00602(15)
P2	0.03713(5)	0.21432(8)	0.000000	0.00721(16)
P3	0.33131(5)	0.04178(8)	0.000000	0.00614(15)
O1	0.24652(13)	0.1128(2)	0.000000	0.0088(4)
O2	0.31545(15)	-0.1136(2)	0.000000	0.0112(5)
O3	0.19573(13)	0.3950(2)	0.000000	0.0086(4)
O4	0.27374(15)	0.6132(2)	0.000000	0.0105(4)
O5	-0.04417(14)	0.1482(3)	0.000000	0.0163(5)
O6	0.32168(10)	0.40572(17)	0.1972(3)	0.0123(3)
O7	0.37533(10)	0.08437(17)	0.1943(3)	0.0121(3)
O8	0.08752(10)	0.16968(19)	0.1886(3)	0.0151(4)
O9	0.02312(14)	0.3680(2)	0.000000	0.0150(5)

Таблица П34. Некоторые межатомные расстояния и углы (Å, °) в кристаллической структуре RbMn₄(PO₄)₃

Rb—O8 ⁱ	2.852 (2)	Mn2—P2 ^{viii}	2.9186 (12)
Rb—O8 ⁱⁱ	2.852 (2)	Mn3—O4 ^x	2.1163 (16)
Rb—O7	2.8850 (18)	Mn3—O2 ^{xi}	2.1236 (16)
Rb—O7 ⁱⁱⁱ	2.8850 (18)	Mn3—O8	2.1353 (19)
Rb—O6 ⁱⁱⁱ	2.975 (2)	Mn3—O3	2.1824 (15)
Rb—O6	2.975 (2)	Mn3—O1	2.2269 (16)
Rb—O5 ⁱ	3.2800 (7)	P1—O6	1.5241 (17)
Rb—O5 ^{iv}	3.2800 (7)	P1—O6 ⁱⁱⁱ	1.5241 (17)
Mn1—O7 ^v	2.0704 (17)	P1—O4	1.542 (2)
Mn1—O7 ^{vi}	2.0704 (17)	P1—O3	1.570 (2)
Mn1—O9	2.115 (3)	P2—O5	1.510 (3)
Mn1—O9 ^{vii}	2.172 (3)	P2—O9	1.536 (3)
Mn1—O3	2.226 (2)	P2—O8 ⁱⁱⁱ	1.5445 (18)
Mn2—O5 ^{vii}	2.029 (3)	P2—O8	1.5445 (18)
Mn2—O6 ^{vi}	2.1686 (17)	P3—O7	1.5137 (17)
Mn2—O6 ^v	2.1686 (17)	P3—O7 ⁱⁱⁱ	1.5137 (17)
Mn2—O1 ^{viii}	2.229 (2)	P3—O2	1.557 (2)
Mn2—O8 ^{viii}	2.431 (2)	P3—O1	1.584 (2)
Mn2—O8 ^{ix}	2.431 (2)		
Mn3—O1—Mn3 ⁱⁱⁱ	93.93 (9)	Mn3 ⁱⁱⁱ —O3—Mn1	118.85 (7)
Mn3—O1—Mn2 ^{xii}	96.16 (7)	Mn3 ^v —O4—Mn3 ^{vi}	97.98 (10)
Mn3 ^{xiii} —O2—Mn3 ^{xiv}	97.52 (10)	Mn3—O8—Mn2 ^{xii}	92.87 (7)
Mn3 ⁱⁱⁱ —O3—Mn3	96.46 (9)	Mn1—O9—Mn1 ^{vii}	101.27(10)

Коды операций симметрии: (i) $x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$; (ii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $x, y, -z$; (iv) $x+1/2, -y+1/2, -z-1/2$; (v) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, z-1/2$; (vii) $-x, -y+1, -z$; (viii) $x, y+1, z$; (ix) $x, y+1, -z$; (x) $-x+1/2, y-1/2, z+1/2$; (xi) $-x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (xii) $x, y-1, z$; (xiii) $-x+1/2, y-1/2, z-1/2$; (xiv) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$.

Таблица П35. Результаты расчета баланса валентных усилий для RbMn₄(PO₄)₃

Атом	Rb	Mn1	Mn2	Mn3	P1	P2	P3	Σ
O1			0.305	0.307 _{×2→}			1.087	2.01
O2				0.404 _{×2→}			1.170	1.98
O3		0.308		0.347 _{×2→}	1.129			2.13
O4				0.414 _{×2→}	1.218			2.05
O5	0.056 _{×2↓}		0.524			1.328		1.96
O6	0.115 _{×2↓}		0.359 _{×2↓}	0.132	1.279 _{×2↓}			1.89
O7	0.143 _{×2↓}	0.469 _{×2↓}					1.314 _{×2↓}	1.93
O8	0.154 _{×2↓}		0.177 _{×2↓}	0.394		1.208 _{×2↓}		1.93
O9		0.415; 0.356				1.238		2.01
Σ	0.94	2.02	1.90	2.00	4.91	4.98	4.89	

Знаки _{↓×2} и _{×2→} означают удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии.

Таблица ПЗ6. Результаты микронзондового анализа для фазы (II)*

Элемент (в атомных %)	B	O	P	Mn	Cs
точка 1	8.7(2)	67.2(2)	13.2(1)	7.5(1)	3.5(1)
точка 2	6.5(2)	68.4(2)	13.7(1)	7.8(1)	3.6(1)
точка 3	7.1(2)	68.1(2)	13.5(1)	7.7(1)	3.6(1)
Среднее значение	7.4	67.9	13.5	7.7	3.6

*Химическая формула, рассчитанная по данным анализа: $\text{Cs}_{0.53}\text{Mn}_{1.14}\text{B}_{1.09}\text{P}_2\text{O}_{10.05}$.

Химическая формула по данным PCA: $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}\text{B}_{1.00}\text{P}_2\text{O}_{10.45}$

Таблица ПЗ7. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$

Атом	x/a	y/b	z/c	Ueq/Usio*
Cs	0.00148(2)	0.78611(3)	0.38132(2)	0.02416(9)
P1	0.32305(6)	0.79767(12)	0.35589(6)	0.01000(17)
P2	0.15775(7)	0.27215(12)	0.36445(6)	0.01084(18)
O1	0.33561(18)	0.6462(3)	0.28353(16)	0.0121(5)
O2	0.24808(18)	0.3909(3)	0.34164(16)	0.0140(5)
O3	0.35369(18)	0.3753(3)	0.20954(17)	0.0144(5)
O4	0.42075(18)	0.8173(3)	0.40622(17)	0.0150(5)
O5	0.30675(18)	0.9732(3)	0.29941(16)	0.0128(5)
O6	0.23446(19)	0.7626(3)	0.41701(17)	0.0163(5)
O7	0.0611(2)	0.3812(3)	0.36044(19)	0.0195(6)
O8	0.1710(2)	0.1918(4)	0.45877(18)	0.0227(6)
B	0.2801(3)	0.4862(5)	0.2582(3)	0.0105(7)
H1	0.260(7)	0.760(9)	0.476(3)	0.03(3)*
H2	0.008(3)	0.314(8)	0.382(4)	0.09(3)*
H3	0.236(3)	0.199(11)	0.478(8)	0.04(3)*

Заселенность позиций: H1 0.5, H2 0.5

Таблица ПЗ8. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BP}_2\text{O}_8 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c	Ueq/Usio*	заселенность
Cs1	0.1722(19)	0.0685(13)	0.0685(7)	0.061(9)	0.166
Cs2	0.155(4)	0.029(3)	0.0309(12)	0.061(9)	0.092
Mn1	0.55041(8)	0.10083(16)	0.2500	0.0144(3)	1
P1	0.38237(19)	0.16529(18)	0.41496(10)	0.0103(3)	1
B1	0.2995(10)	0.1498(5)	0.5833	0.0076(16)	1
O1	0.4098(5)	0.1786(5)	0.5125(2)	0.0136(9)	1
O2	0.2102(5)	0.0204(5)	0.3992(3)	0.0140(10)	1
O3	0.5092(6)	0.1354(6)	0.3778(3)	0.0205(11)	1
O4	0.3809(7)	0.3098(6)	0.3803(3)	0.0204(11)	1
O5	0.4871(8)	0.2956(7)	0.2154(4)	0.0361(15)	1
Mn2	0.3670(19)	0.044(2)	0.0745(11)	0.040(6)	0.083(5)
O6	0.240(4)	0.120(2)	0.0833	0.068(13)*	0.45(4)
H1	0.541(10)	0.351(10)	0.173(4)	0.05(3)*	1
H2	0.501(11)	0.358(8)	0.256(4)	0.04(3)*	1

Таблица П39. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ (III)

Атом	x/a	y/b	z/c	Ueq/Usiso*
Cs1	0.20305(3)	0.39124(3)	0.04851(2)	0.01891(7)
Mn	0.20759(5)	0.65194(6)	0.42822(5)	0.00612(10)
P1	0.07196(9)	-0.06458(10)	0.19875(9)	0.00546(16)
P2	0.58210(9)	0.24207(10)	0.29421(9)	0.00557(16)
B	0.3457(4)	0.0524(4)	0.1928(4)	0.0075(7)
O1	0.6372(3)	0.2323(3)	0.4523(2)	0.0104(5)
O2	0.1904(3)	0.0666(3)	0.2128(2)	0.0098(5)
O3	-0.0803(3)	0.0094(3)	0.1824(2)	0.0104(5)
O4	0.4176(2)	0.1888(3)	0.2677(3)	0.0095(5)
O5	0.0880(3)	-0.1623(3)	0.0698(3)	0.0114(5)
O6	0.0947(3)	-0.1564(3)	0.3333(2)	0.0101(5)
O7	0.4183(3)	-0.0893(3)	0.2587(2)	0.0090(5)
O8	0.6669(3)	0.1376(3)	0.2109(2)	0.0109(5)
O9	0.3461(3)	0.0551(3)	0.0425(3)	0.0124(5)
H	0.431(3)	0.075(6)	0.015(6)	0.051(18)*

Таблица П40. Локальный баланс валентностей в структуре $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$

Атом	Cs	B	P1	P2	H1	H2	H3	Σ
O1	0.097	0.791	1.179					2.067
O2	0.032	0.763		1.238				2.033
O3	0.069; 0.060	0.763		1.202				2.094
O4	0.131; 0.101		1.350			0.42		2.002
O5	0.073	0.776	1.154					2.003
O6	0.131		1.350		0.50			1.981
O7	0.138; 0.033			1.258		0.58		2.009
O8	0.096			1.346			0.50	1.942
Σ	0.961	3.093	5.033	5.044	0.50	1.00	0.50	

Таблица П41. Локальный баланс валентностей в структуре $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2\text{BP}_2\text{O}_8 \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}^*$

Атом	Cs1 (0.166)	Mn1	B1	P1	H1	H2	Σ
O1			0.763x2 \downarrow **	1.170	0.16		2.093
O2	0.022 0.017 0.015 0.012		0.776x2 \downarrow	1.157			1.999
O3		0.413x2 \downarrow		1.346			1.759
O4	0.021 0.017	0.382x2 \downarrow		1.364		0.16	1.944
O5(H2O)	0.018 0.016 0.008	0.246x2 \downarrow			0.84	0.84	1.968
O6(0.45H2O)	0.009						
Σ	0.155	2.082	3.078	5.037	1.0	1.0	

*Позиции с низкой заселенностью: Cs2(0.092), Mn2(0.083) не учитывались при расчете.

** Знаки $\downarrow \times 2$ означают удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии.

Таблица П42. Локальный баланс валентностей в структуре CsMn[BP₂O₈(OH)] (III)

Атом	Cs	Mn	B	P1	P2	H	Σ
O1	0.090	0.607			1.296		1.993
O2	0.108; 0.105		0.761	1.154			2.128
O3	0.129	0.692		1.310			2.131
O4	0.136		0.741		1.192		2.069
O5	0.078	0.692		1.252			2.022
O6	0.140; 0.134	0.414		1.350			2.038
O7			0.729		1.192		1.921
O8	0.112	0.654			1.321		2.087
O9	0.118		0.808			1.00	1.926
Σ	1.150	3.059	0.039	5.066	5.001	1.00	

Таблица П43. Химический состав кристалла (III) по данным количественного МРСА.

Элемент	Атомные %			среднее значение
	точка			
	1	2	3	
O	62.47	63.46	63.53	63.15
P	14.15	14.36	14.31	14.27
Fe	1.13	1.21	1.12	1.16
Ni	5.66	5.70	5.61	5.66
Rb	4.32	4.21	4.24	4.26

Таблица П44. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (I)

Атом	x/a	y/b	z/c	Uiso/Ueq
Cs1*	0.35065(15)	0.08072(11)	0.14780(6)	0.0311(2)
Cs2*	0.3057(4)	0.0979(3)	0.1543(2)	0.0311(2)
Cs3*	0.3332(7)	0.0984(4)	0.1346(2)	0.0311(2)
Cu1	0.68366(5)	0.29940(4)	0.08147(2)	0.00971(12)
Cu2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.01583(18)
P1	0.50040(11)	0.33388(7)	0.21308(4)	0.0071(2)
P2	0.27266(12)	0.05700(8)	0.37681(5)	0.0094(2)
P3	0.50538(11)	0.27467(8)	0.45452(5)	0.0114(2)
O1	0.5071(3)	0.3059(2)	0.13805(12)	0.0097(6)
O2	0.5721(3)	0.1888(2)	0.49617(13)	0.0127(6)
O3	0.4895(3)	0.23551(19)	0.25747(12)	0.0085(5)
O4	0.2963(3)	0.2997(2)	0.32923(12)	0.0101(6)
O5	0.3646(3)	0.3968(2)	0.22630(12)	0.0101(6)
O6	0.6274(3)	0.4003(2)	0.23542(12)	0.0102(6)
O7	0.5255(3)	0.2511(2)	0.37682(13)	0.0172(7)
O8	0.3519(3)	0.2913(2)	0.47306(13)	0.0197(7)
O9	0.1871(3)	-0.0147(2)	0.32821(13)	0.0141(6)
O10	0.1653(3)	0.1249(2)	0.41182(13)	0.0155(6)
O11	0.3605(3)	-0.0083(2)	0.42494(13)	0.0177(7)
O12	0.3700(3)	0.1215(2)	0.32937(15)	0.0206(7)
O13	0.5907(3)	0.3772(2)	0.46520(14)	0.0200(7)
O14	0.3606(3)	0.0552(2)	0.56421(14)	0.0190(7)
B1	0.4158(5)	0.2289(3)	0.3252(2)	0.0092(9)
B2	0.2767(5)	0.3931(3)	0.2887(2)	0.0083(9)
H1	0.282(5)	0.077(6)	0.541(4)	0.10(2)
H2	0.416(7)	0.096(5)	0.592(3)	0.10(2)
H3	0.611(6)	0.378(4)	0.5115(8)	0.051(17)

*Факторы заселенности: Cs1 0.673(9), Cs2 0.155(7), 0.172(9).

Таблица П45. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{Cs}_2\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (II)

Atom	x/a	y/b	z/c	Uiso/Ueq
Cs1	0.3498(3)	0.0896(2)	0.14664(11)	0.0297(4)
Cs2	0.3042(4)	0.1071(4)	0.1583(3)	0.0297(4)
Cs3	0.3347(13)	0.1047(10)	0.1352(5)	0.0297(4)
Ni1	0.68817(8)	0.31233(6)	0.08157(4)	0.00351(19)
Ni2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0090(3)
P1	0.51497(16)	0.34053(13)	0.21681(8)	0.0029(3)
P2	0.27410(17)	0.06351(13)	0.37742(8)	0.0036(3)
P3	0.51049(17)	0.27543(14)	0.45528(9)	0.0070(4)
O5	0.3832(4)	0.4094(3)	0.2305(2)	0.0054(6)
O1	0.5157(4)	0.3101(3)	0.1437(2)	0.0054(9)
O2	0.5659(5)	0.1759(4)	0.4937(2)	0.0089(10)
O3	0.5035(5)	0.2385(3)	0.2617(2)	0.0054(6)
O4	0.3098(4)	0.3064(4)	0.3294(2)	0.0066(9)
O6	0.6441(4)	0.4087(4)	0.2370(2)	0.0069(9)
O7	0.5347(4)	0.2600(4)	0.3789(2)	0.0096(7)
O8	0.3618(5)	0.3035(4)	0.4733(2)	0.0130(10)
O9	0.1781(5)	0.0012(4)	0.3287(2)	0.0096(7)
O10	0.1817(5)	0.1452(4)	0.4126(2)	0.0084(9)
O11	0.3425(5)	-0.0170(4)	0.4259(2)	0.0071(9)
O12	0.3875(5)	0.1203(4)	0.3354(3)	0.0132(11)
O13	0.6090(5)	0.3756(4)	0.4694(2)	0.0139(11)
O14	0.3626(5)	0.0481(4)	0.5694(2)	0.0124(10)
B1	0.4299(7)	0.2340(6)	0.3276(4)	0.0040(10)
B2	0.2908(7)	0.4024(6)	0.2894(4)	0.0040(10)
H1	0.280(4)	0.075(6)	0.555(4)	0.02(2)
H2	0.393(13)	0.104(7)	0.595(5)	0.10(5)
H3	0.637(12)	0.367(10)	0.5121(19)	0.08(4)

Факторы заселенности атомов: Cs1 0.62(2), Cs2 0.22(1), 0.16(2).

Таблица П46. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{Rb}_2\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2]$ (III)

атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$
Rb1	0.36831(19)	0.07736(14)	0.14735(9)	0.0460(4)
Rb2	0.2933(10)	0.1051(8)	0.1626(5)	0.0460(4)
Rb3	0.3371(12)	0.1071(9)	0.1243(6)	0.0460(4)
Ni1	0.68168(9)	0.30809(7)	0.08130(4)	0.0062(2)
Ni2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0091(3)
Fe2	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0091(3)
P1	0.50404(19)	0.33663(14)	0.21460(8)	0.0060(4)
P2	0.27314(18)	0.05923(15)	0.37811(8)	0.0065(4)
P3	0.5067(2)	0.27788(15)	0.45384(8)	0.0087(4)
O5	0.3694(5)	0.4040(4)	0.2280(2)	0.0077(10)
O1	0.5061(5)	0.3047(4)	0.1422(2)	0.0082(10)
O2	0.5636(5)	0.1790(4)	0.4924(2)	0.0122(11)
O3	0.4960(5)	0.2349(4)	0.2601(2)	0.0087(10)
O4	0.3006(5)	0.3006(4)	0.3279(2)	0.0071(10)
O6	0.6324(5)	0.4080(4)	0.2343(2)	0.0108(8)
O7	0.5307(5)	0.2651(4)	0.3770(2)	0.0133(11)
O8	0.3575(5)	0.3036(4)	0.4723(2)	0.0134(8)
O9	0.1805(5)	-0.0033(4)	0.3276(2)	0.0100(10)
O10	0.1763(5)	0.1403(4)	0.4131(2)	0.0134(8)
O11	0.3436(5)	-0.0213(4)	0.4262(2)	0.0091(10)
O12	0.3891(5)	0.1175(4)	0.3379(2)	0.0108(8)
O13	0.6026(6)	0.3806(4)	0.4684(2)	0.0161(12)
O14	0.3578(5)	0.0435(5)	0.5703(2)	0.0163(12)
B1	0.4247(8)	0.2316(7)	0.3274(4)	0.0069(12)
B2	0.2814(8)	0.3985(7)	0.2888(4)	0.0069(12)
H1	0.278(6)	0.073(8)	0.551(4)	0.06(3)
H2	0.401(9)	0.096(6)	0.596(4)	0.05(3)
H3	0.633(9)	0.386(7)	0.5121(15)	0.04(3)

Факторы заселенности атомов: Rb1 0.744(7), Cs2 0.127(4), 0.129(7), Ni2 0.50(3), Fe2 0.50(3).

Таблица П47. Межатомные расстояния (Å) для $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$, where $A=Cs, Rb$; $M=Ni, Cu, (Ni,Fe)$.

Соединение	(I)*	(II)**	(III)***	Sample	(I)	(II)	(III)	Соединение	(I)	(II)	(III)			
Атом	расстояние, (Å)			атом	расстояние (Å)			атом	расстояние (Å)					
M1— O8	1.906 (3)	1.986 (5)	1.977 (5)	B1— O4	1.452 (5)	1.448 (8)	1.445 (9)	A2— O14	3.069 (5)	3.048 (7)	2.951 (10)			
	O2	1.965 (3)	2.110 (4)		O12	1.455 (5)	1.459 (8)		1.448 (9)	O3	3.187 (5)	3.232 (7);	3.156 (10);	
	O1	1.992 (3)	2.058 (4)		2.057 (4)	O7	1.465 (5)		1.464 (8)	1.465 (9)		3.653 (6)	3.576 (11)	
	O4	2.030 (2)	2.122 (4)	2.131 (4)	O3	1.488 (5)	1.492 (8)	1.501 (8)	O1	3.304 (5)	3.214 (6)	3.186 (10)		
	O10	2.266 (3)	2.052 (5)	2.052 (5)	B2— O4	1.453 (5)	1.433 (8)	1.437 (9)	O7	3.352 (5)	3.263 (6)	3.256 (11)		
	O11	2.524 (3)	2.117 (4)	2.101 (5)		O9	1.457 (5)	1.473 (8)	1.471 (9)	O5	3.358 (5)	3.335 (6)	3.176 (10)	
M2— O14x2	1.944 (3)	1.995 (5)	2.012 (5)	O5	1.466 (5)	1.495 (8)	1.472 (8)	O6	3.391 (5)	3.243 (7)	3.240 (11)			
	O11x2	1.962 (3)	2.116 (4)	2.101 (4)	O6	1.483 (5)	1.470 (8)	1.488 (9)	O12	3.462 (5)	3.627 (7)	3.610(10)		
	O2x2	2.534 (3)	2.249 (5)	2.271 (5)	A1— O14	3.109 (3)	3.051 (6)	3.018 (5)	O10	3.634 (5)				
P1— O1	1.501 (2)	1.506 (4)	1.493 (4)	O3		3.199 (3)	3.278 (5)	3.193 (5)	A3— O14	3.022 (7)	2.960 (13)	2.817 (12)		
	O6	1.533 (3)	1.540 (5)	1.544 (5)		O10	3.228 (3)	3.442 (6)		3.244 (5)	O1	3.142 (6)	3.055 (13)	2.915 (12)
	O5	1.535 (3)	1.537 (4)	1.539 (5)		O6	3.258 (3)	3.212 (2)		3.134 (5)	O10	3.268 (7)	3.474 (14)	3.319 (13)
	O3	1.539 (3)	1.541 (5)	1.539 (5)	O1	3.267 (3)	3.131 (5)	3.067 (5)		O3	3.314 (6)	3.412 (13)	3.465 (12)	
P2— O10	1.500 (3)	1.507 (5)	1.517 (5)	O9	3.428 (3)	3.345 (5)	3.152 (5)	O8	3.446 (5)	3.433 (11)	3.222 (12)			
	O11	1.506 (3)	1.529 (5)	1.526 (5)	O13	3.468 (3)	3.520 (6)	3.339 (5)	O7	3.511 (7)	3.444 (13)	3.481 (12)		
	O12	1.543 (3)	1.534 (5)	1.533 (5)	O5	3.474 (3)	3.549 (5)	3.480 (5)	O13	3.525 (7)	3.539 (14)	3.372 (13)		
	O9	1.548 (3)	1.538 (5)	1.537 (5)	O12	3.565 (3)			O6	3.613 (5)	3.510 (10)			
P3— O8	1.503 (3)	1.501 (5)	1.491 (5)	O8	3.771 (3)	3.702 (5)		O5	3.663 (6)	3.694 (12)				
	O2	1.510 (3)	1.535 (5)	1.528 (5)	O7		3.690 (5)		O9	3.706 (6)	3.580 (13)			
	O7	1.549 (3)	1.555 (5)	1.554 (4)					O2	3.718 (5)	3.733(11)	3.587(11)		
	O13	1.563 (3)	1.571 (5)	1.574 (5)										

Cs₂Cu₃(H₂O)₂[B₄P₆O₂₄(OH)₂]; ** Cs₂Ni₃(H₂O)₂[B₄P₆O₂₄(OH)₂]; ***Rb₂Ni_{2.5}Fe_{0.5}(H₂O)₂[B₄P₆O₂₄(OH)₂]

где M1=Cu(I)/Ni(II),(III); M2=Cu(I)/Ni(II)/(Ni0.5Fe0.5)(III); A1, A2, A3=Cs(I), (II) and A1, A2, A3=Rb(III).

Таблица П48. Характеристики водородных связей в кристаллических структурах $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$, where $A=Cs, Rb$; $M=Ni, Cu, (Ni,Fe)$

D—H···A	$Cs_2Cu_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$				$Cs_2Ni_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$				$Rb_2Ni_{2.5}Fe_{0.5}(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$			
	D—H	H···A	D···A	D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
O14—H1···O13	0.92 (1)	1.90 (4)	2.745 (4)	153 (8)	0.92 (1)	1.786 (13)	2.702 (7)	177 (8)	0.92 (1)	1.80 (3)	2.698 (7)	166 (9)
O14—H2···O1	0.92 (1)	1.768 (17)	2.678 (4)	170 (8)	0.92 (1)	1.83 (5)	2.711 (7)	159 (12)	0.92 (1)	1.815 (17)	2.729 (7)	173 (9)
O13—H3···O10	0.92 (1)	1.573 (13)	2.486 (4)	173 (6)	0.92 (1)	1.550 (13)	2.469 (7)	178 (13)	0.92 (1)	1.58 (3)	2.474 (6)	164 (9)

Таблица П49. Результаты расчета баланса валентных усилий для $A_2M_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$, где $A=Cs$, Rb ; $M=Ni, Cu, (Ni,Fe)$.

$Cs_2Cu_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$												
	Cu1	Cu2	Cs1*	P1	P2	P3	B1	B2	H1	H2	H3	Σ
O1	0.429		0.101	1.368						0.24		2.14
O2	0.462	0.099 \downarrow_2 *				1.361						1.92
O3			0.121	1.235			0.729					2.09
O4	0.387						0.803	0.803				1.99
O5			0.058	1.245				0.774				2.08
O6			0.103	1.255				0.737				2.10
O7						1.202	0.776					1.98
O8	0.541		0.026			1.361						1.93
O9			0.065		1.205			0.794				2.06
O10	0.205		0.112		1.368						0.42	2.11
O11	0.102	0.465 \downarrow_2			1.350							1.92
O12			0.045		1.221		0.795					2.06
O13			0.059			1.157			0.20		0.58	2.00
O14		0.489 \downarrow_2	0.155						0.80	0.76		2.20
Σ	2.13	2.11	0.85	5.10	5.14	5.08	3.10	3.11	1.00	1.00	1.00	
$Cs_2Ni_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$												
	Ni1	Ni2	Cs1*	P1	P2	P3	B1	B2	H1	H2	H3	Σ
O1	0.336		0.146	1.350						0.22		2.05
O2	0.292	0.200				1.251						1.74
O3			0.098	1.228			0.723					2.05
O4	0.282						0.808	0.846				1.94
O5			0.117	1.235				0.715				1.94
O6			0.047	1.241				0.765				2.07
O7			0.032			1.182	0.778					1.99
O8	0.408		0.031			1.368						1.81
O9			0.081		1.238			0.759				2.08
O10	0.341		0.063		1.350						0.45	2.20
O11	0.287	0.287 \downarrow_2			1.269							1.84
O12					1.251		0.790					2.04
O13			0.051			1.135			0.22		0.55	1.96
O14		0.398 \downarrow_2	0.180						0.78	0.78		2.14
Σ	1.95	1.77	0.85	5.05	5.05	4.94	3.10	3.09	1.00	1.00	1.00	
$Rb_2(Ni_{2.5}Fe_{0.5})(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$												
	Ni1	(Ni _{0.5} Fe _{0.5}) ₂	Rb1*	P1	P2	P3	B1	B2	H1	H2	H3	Σ
O1	0.337		0.114	1.402						0.20		2.05
O2	0.300	0.210 \downarrow_2				1.275						1.79
O3			0.081	1.231			0.702					2.01
O4	0.276						0.817	0.839				1.93
O5			0.037	1.235				0.761				2.03
O6			0.095	1.218				0.731				2.04
O7						1.186	0.771					1.96
O8	0.396					1.402						1.80
O9			0.090		1.241			0.761				2.09
O10	0.341		0.071		1.310						0.45	2.17
O11	0.230	0.332 \downarrow_2			1.279							1.84
O12					1.258		0.817					2.08
O13			0.054			1.120			0.23		0.55	1.95
O14		0.425 \downarrow_2	0.13						0.77	0.80		2.15
Σ	1.88	1.93	0.67	5.09	5.09	4.98	3.11	3.09	1.00	1.00	1.00	

* \downarrow_2 Знак означает удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии

** Учитывалась только позиция с максимальной заселенностью, A1.

Таблица П50. Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (\AA^2) для $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}^*$
Rb1	0.16319(7)	0.3908(2)	0.22222(11)	0.0410(5)
Rb2	0.1483(4)	0.4742(10)	0.1958(6)	0.0410(5)
Rb3	0.0	0.6443(8)	0.25	0.059(2)
Mn1	0.42472(6)	0.4078(2)	0.48702(9)	0.0114(3)
Mn2	0.5	0.6710(2)	0.25	0.0186(6)
P1	0.29291(12)	0.2122(3)	0.45598(18)	0.0106(6)
P2	0.38004(11)	0.4722(3)	0.23048(19)	0.0121(6)
P3	0.06099(11)	0.2816(3)	0.46685(19)	0.0134(7)
B1	0.2881(5)	0.4976(13)	0.3893(8)	0.0108(19)
B2	0.1748(5)	0.1612(13)	0.5434(7)	0.0108(19)
O1	0.3198(2)	0.5482(6)	0.2858(4)	0.0088(10)
O2	0.2444(3)	0.2135(7)	0.5542(3)	0.0099(15)
O3	0.4169(3)	0.5882(8)	0.1651(3)	0.0178(16)
O4	0.3538(3)	0.3522(7)	0.1527(4)	0.0116(9)
O5	0.2758(3)	0.3390(7)	0.3765(4)	0.0110(16)
O6	0.4264(3)	0.4069(8)	0.3143(3)	0.0116(9)
O7	0.0459(3)	0.3235(7)	0.3507(4)	0.0150(17)
O8	0.3634(2)	0.2145(7)	0.4950(4)	0.0129(15)
O9	0.2776(2)	0.0700(7)	0.3923(4)	0.0116(9)
O10 (OH)	0.0333(3)	0.3984(9)	0.5472(5)	0.0210(16)
O11	0.1367(3)	0.2765(7)	0.4849(4)	0.0144(15)
O12	0.0299(2)	0.1334(6)	0.4945(4)	0.0148(16)
O13	0.3280(2)	0.5242(6)	0.4850(4)	0.0088(10)
O14 (H ₂ O)	0.0512(10)	0.619(3)	0.2496(18)	0.059(2)
H1	0.029(6)	0.486(5)	0.526(11)	0.08(6)*

Заселенность позиций: Rb1 0.807(4), Rb2 0.189(4), Rb3 0.135(4), O14 0.38(1)

Таблица П51. Результаты расчета баланса валентных усилий для $\text{Rb}_{2.3}(\text{H}_2\text{O})_{0.8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$.

атом	Mn1	Mn2	P1	P2	P3	B1	B2	Rb1**	Rb2**	Rb3**	H1	Σ
O1				1.195		0.723		0.057				1.98
O2			1.205				0.737	0.134	0.012			2.09
O3	0.340	0.424 \downarrow 2		1.293				0.052				2.11
O4				1.208			0.780		0.006			1.99
O5			1.186			0.747		0.112				2.04
O6	0.413	0.045 \downarrow 2		1.335						0.040 \downarrow 2		1.83
O7		0.458 \downarrow 2			1.354			0.146	0.017	0.014 \downarrow 2		1.99
O8	0.371		1.394					0.113	0.023			1.90
O9			1.202			0.795		0.144	0.026			2.17
O10					1.179				0.015	0.097 \downarrow 2	1.0	2.29
O11					1.241		0.733		0.007			1.98
O12	0.281;				1.262							1.92
O13	0.372					0.821	0.817					1.96
O14*	0.317							0.087	0.106			0.19
Σ	2.09	1.85	4.99	5.03	5.04	3.09	3.07	0.84	0.21	0.30		

\downarrow_2 Знак означает удваивание соответствующих вкладов за счет симметрии

* значение без учета вклада атомов водорода, ** значение с учетом заселенности позиции.

Таблица П52. Координаты базисных атомов, эквивалентные тепловые коэффициенты и заселенность позиций для CsAl₂[BP₆O₂₀]

АТОМ	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{ЭКВ}}$
Cs1*	0.4901 (4)	0.2753 (4)	0.11707 (16)	0.0373 (5)
Cs11*	0.4989 (5)	0.2700 (6)	0.1287 (2)	0.0411 (9)
Al1	0.23346 (9)	0.72211 (11)	0.48408 (4)	0.0093 (2)
Al2	0.26551 (9)	0.74199 (11)	0.23552 (4)	0.0074 (2)
P1	0.19792 (8)	0.50745 (10)	0.30523 (3)	0.0106 (2)
P2	0.70437 (8)	0.48656 (10)	0.33745 (4)	0.0115 (2)
P3	0.71226 (8)	0.04184 (10)	0.44366 (4)	0.0105 (2)
P4	0.03598 (8)	0.71906 (10)	0.29460 (4)	0.0135 (2)
P5	0.28672 (8)	0.47928 (10)	0.41033 (4)	0.0109 (2)
P6	0.53915 (8)	0.23286 (11)	0.46157 (4)	0.0135 (2)
B1	0.4985 (3)	0.3882 (4)	0.37640 (14)	0.0057 (7)
O1	0.4189 (2)	0.2161 (3)	0.47351 (13)	0.0260 (7)
O2	0.2802 (2)	0.6124 (3)	0.29013 (11)	0.0188 (6)
O3	-0.0846 (2)	0.7091 (3)	0.28101 (12)	0.0239 (7)
O4	0.7867 (2)	0.1524 (3)	0.46004 (12)	0.0235 (7)
O5	0.7544 (3)	0.3600 (3)	0.31870 (11)	0.0211 (6)
O6	0.7156 (3)	0.6052 (3)	0.30535 (13)	0.0316 (8)
O7	0.6104 (2)	0.2744 (3)	0.50485 (12)	0.0216 (7)
O8	0.1864 (3)	0.3830 (3)	0.27634 (13)	0.0288 (8)
O9	0.4124 (3)	0.4785 (3)	0.39685 (14)	0.0283 (8)
O10	0.0755 (3)	0.5690 (3)	0.30822 (14)	0.0273 (8)
O11	0.5787 (3)	0.4754 (3)	0.35038 (13)	0.0273 (8)
O12	0.7178 (3)	-0.0851 (4)	0.46952 (16)	0.0421 (10)
O13	0.2181 (3)	0.4582 (4)	0.36017 (12)	0.0368 (10)
O14	0.2588 (3)	0.6149 (4)	0.42821 (14)	0.0351 (9)
O15	0.2498 (3)	0.3680 (4)	0.44176 (14)	0.0332 (8)
O16	0.5842 (3)	0.0884 (3)	0.44452 (14)	0.0295 (8)
O17	0.1129 (3)	0.7693 (4)	0.25481 (14)	0.0309 (8)
O18	0.0554 (3)	0.7916 (4)	0.34419 (15)	0.0424 (10)
O19	0.5615 (3)	0.3236 (5)	0.41700 (14)	0.0437 (11)
O20	0.7731 (4)	0.5160 (6)	0.38702 (13)	0.0538 (13)

Уточненная заселенность позиций: Cs1 = 0.581(6), Cs11 = 0.419(6)

Таблица П53. Локальный баланс валентностей в кристаллической структуре CsAl₂B₂P₆O₁₀.

	Cs1 (0.581)	Cs11 (0.419)	Al1	Al2	P1	P2	P3	P4	P5	P6	B1	
O1			0.570							1.561		2.131
O2				0.415	1.449							1.864
O3				0.545				1.535				2.080
O4	0.059		0.388				1.410					1.857
O5	0.059	0.044		0.498		1.405						2.006
O6	0.051	0.041		0.545		1.516						2.153
O7	0.060	0.038	0.501							1.403		2.002
O8		0.039		0.510	1.542							2.091
O9	0.066	0.048							1.128		0.725	1.967
O10		0.039			0.981			0.791				1.811
O11	0.064	0.049				1.358					0.732	2.203
O12			0.513				1.630					2.194
O13	0.062	0.047			1.028				0.907			2.044
O14	0.053	0.038	0.513						1.416			2.020
O15	0.053		0.513						1.549			2.115
O16							0.881			0.815		1.696
O17		0.038		0.486				1.465				1.989
O18								1.209			0.804	2.013
O19										1.222	0.739	1.961
O20	0.054					0.928	1.079					2.061
Σ	0.581	0.421	2.998	2.999	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.001	3.000	