

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА СЛОЕВЫХ БОРАТОВ БАРИЯ  
 $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{B}_{0.025}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ ,  $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$ ,  
 $\text{Na}_2\text{Ba}_2[\text{B}_{20}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]$  и  $\text{Ba}_5[\text{B}_{20}\text{O}_{33}(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$ 

© 2012 г. Е. Л. Белоконева, О. В. Димитрова, С. Ю. Стефанович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Email: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 14.10.2010 г.

В гидротермальных условиях синтезирован новый гексаборат  $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{B}_{0.025}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ , близкий по строению таннелиту и исследованным ранее синтетическим боратам  $\text{Pb}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ ,  $\text{Pr}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_4]$  и  $\text{Nd}[\text{B}_6\text{O}_{10} \cdot \text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В новом гексаборате и уточненном пентаборате  $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$  с необычной для пентаборатов ориентацией блока в слое выявлены тепловые колебания концевых группировок, что передает реальную структуру кристаллов. Определены нелинейно-оптические свойства кристаллов полярного пентабората  $\text{Na}_4\text{Ba}_4[\text{B}_{20}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]$ , рассмотрено строение родственного пентабората  $\text{Ba}_5[\text{B}_{20}\text{O}_{33}(\text{OH})_4]\text{H}_2\text{O}$  и выявлены причины, наиболее вероятно определяющие различие в величине сигнала генерации второй гармоники для данной пары.

## ВВЕДЕНИЕ

Среди боратов бария известны кристаллы, перспективные как материалы для нелинейной оптики и оптоэлектроники. В частности,  $\beta$ -борат бария  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО) уже нашел техническое применение благодаря своей относительно высокой квадратичной оптической нелинейности, более чем в 4 раза превышающей оптическую нелинейность кварца, а также наличие фазового синхронизма для излучения неодимового лазера и его второй гармоники [1]. Высокую оптическую нелинейность ВВО связывают с наличием структурной единицы в виде плоской анионной группы из трех треугольников  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ , в которой, согласно квантово-химическим расчетам [2],  $\pi$ -компонента связей В–О дает вклад в поляризацию. В последнее время получены и исследованы новые бораты бария с существенной оптической нелинейностью [3]: каркасный пентаборат  $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  из группы хильгардитов и слоевой пентаборат  $\text{Ba}_5[\text{B}_{20}\text{O}_{33}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Анализ соотношения структура–свойства для Ва-боратов на основании новых данных позволил выделить важную роль взаимодействий крупных катионов с лигандами в полостях каркасов или межслоевом пространстве.

В настоящей работе получены кристаллы и исследована структура нового centrosymmetric гексабората  $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{B}_{0.025}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ , родственного исследованным ранее  $\text{Pb}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$  [4],  $\text{Pr}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_4]$  и  $\text{Nd}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]$  [5]. Повторно синтезированы кристаллы лучшего ка-

чества и уточнена кристаллическая структура пентабората  $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$ , определенная ранее с высоким фактором расхожимости [6]. Для полярных слоевых пентаборатов  $\text{Na}_4\text{Ba}_4[\text{B}_{20}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]$  и  $\text{Ba}_5[\text{B}_{20}\text{O}_{33}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , структуры которых определены в [7, 8], получены кристаллы лучшего качества, измерены генерации второй гармоники (ГВГ); выполнен анализ сходства и различия структур и проанализировано соотношение структура–свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез и свойства кристаллов.* Кристаллы  $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{B}_{0.025}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$  (I) получены при исследовании фазообразования в системе  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Синтез проводили в стандартных автоклавах объемом 5–6 см<sup>3</sup>, футерованных фторопластом, при  $t = 270-280^\circ\text{C}$  и  $p \sim 70$  атм. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов (18–20 сут) отвечала полному завершению реакции. Весовые соотношения оксидов  $\text{BaO} : \text{B}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:4:1$ . Соотношение твердой и жидкой фазы 1:5. В растворе присутствовали минерализаторы  $\text{KBr}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , взятые в равных соотношениях; концентрация минерализаторов в растворе составляла 20 мас. %. Величина pH, измеренная после завершения реакции, равна 8. Кристаллы I бесцветные, плоские, мелкие (средний размер  $\sim 0.1$  мм, отдельные – до 0.4 мм), прозрачные и мутные образовывали сростки в виде щеток и гроздьев. Состав кристал-

Таблица 1. Характеристики эксперимента и уточнения структур

Химическая формула	$\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{Br}_{0.025}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$	$\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$
<i>M</i>	451.7	507.73
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/n$ , 4	Моноклинная, $P2_1/c$ , 4
<i>a</i> , Å	7.9456(7)	6.712(4)
<i>b</i> , Å, β, град	13.8594(13), 90.084(2)	16.483(9), 106.88(4)
<i>c</i> , Å	10.0415(9)	8.372(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2205.8(2)	886(2)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	2.93	3.782(6)
Излучение, λ, Å	MoK <sub>α</sub> , 0.71073	Mo, β-фильтр, 0.71069
μ, мм <sup>-1</sup>	4.59	9.14
<i>T</i> , К	293	293
Размер образца, мм	0.15 × 0.125 × 0.05	0.15 × 0.19 × 0.32
Дифрактометр	Bruker Apex II	Syntex P-1
Тип сканирования	ω	2θ-θ
θ <sub>max</sub> , град	30.07	50.11
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ +11, -19 ≤ <i>k</i> ≤ +19, -13 ≤ <i>l</i> ≤ +14	0 ≤ <i>h</i> ≤ +13, 0 ≤ <i>k</i> ≤ +32, -15 ≤ <i>l</i> ≤ +16
Число отражений: измер./незав./с <i>I</i> ≥ 1.96 σ( <i>I</i> )/ <i>R<sub>int</sub></i>	9196/3197/2517/0.0509	4355/4353/4322
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$	МНК по $F(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0353P)^2 + 0.86P]$ , $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + 0.001(F_o)^2]$
Число параметров	247	163
<i>R<sub>all</sub></i>	0.0505	
<i>R<sub>gt</sub></i> , <i>R<sub>wgt</sub></i>	0.0307, 0.0774	0.037, 0.041
<i>S</i>	1.0651	1.13
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	-1.214/+1.318	1.07/+1.05
Программы	SHELXL	CSD

лов **I** определен рентгеноспектральным анализом, выполненным в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронном комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV, который показал присутствие атомов Ва. В то же время параметры ячейки, определенные на дифрактометре XcaliburS, демонстрировали их идентичность с определенными ранее для центросимметричного свинцового гексабората из семейства таннелита [4].

Кристаллы  $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})$  (**II**) получили при исследовании фазообразования в системе  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Условия опытов аналогичны описанным выше для фазы **I**. Весовые соотношения оксидов  $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:4$ . В растворе присутствовали минерализаторы NaF и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , взятые в равных соотношениях; концентрация минерализаторов в растворе составляла 20 мас. %. Величина pH, измеренная после завершения реакции, составила 5–6. Кристаллы **II** бесцветные, прозрачные, удлинённые, призматического габитуса,

размером до 0.5 мм. Они гигроскопичны и неустойчивы на воздухе. Параметры решетки, определенные на дифрактометре Syntex P-1, совпадали с параметрами исследованного ранее [6] центросимметричного Ва-пентабората, в структуре которого пентаборатный блок имел оригинальное расположение перпендикулярно слою. Результаты [6] в целом не вызывали сомнений, однако фактор расходимости составлял 0.092 для 857 отражений при 0.336 для всех 1554 отражений, что делало актуальным повторное уточнение структуры.

*Рентгеноструктурное исследование.* Уточнение параметров ячейки **I** и съемка набора экспериментальных данных выполнены для прозрачного плоского кристалла характерного габитуса и малого размера (табл. 1) на дифрактометре с координатным детектором Bruker Apex II. Для обработки данных использовались программы APEX2 и SAINT. Набор отражений получен в полной сфере обратного пространства, и практически все

рефлексы отвечали выбранным параметрам, т.е. образец являлся монокристаллом. Из-за малого размера кристалла и небольшого линейного поглощения поправка на поглощение не вводилась. Систематические погасания рефлексов однозначно фиксировали пр. гр.  $P2_1/n$ , характерную для Pb- и REE-боратов группы таннелита. Рефлексы были усреднены до независимых с усреднением фриделевых пар. Структура определена и уточнена с использованием комплекса программ CSD и SHELXL. Уточнить координаты исходного атома Ва путем задания координат атома Pb из аналогичной структуры Pb-таннелита не удалось, что свидетельствовало об искажении структуры при изоморфной замене. Анализ распределения межатомных векторов (программа PATS в комплексе CSD) выявил позицию одного атома Ва в общем положении пространственной группы, уточнение позиционных и тепловых параметров которого дало  $R \sim 0.25$ . На разностном синтезе Фурье выявилось  $\sim 15$  пиков, отождествленных с атомами О. Восемь атомов В были получены на следующем синтезе и координированы атомами О до тетраэдров и треугольников. Найденная модель структуры совпала с таковой для Pb-таннелита. В то же время был обнаружен пик на расстоянии  $0.87 \text{ \AA}$  от атома ОЗ – мостикового для трех тетраэдров в гексаборатной группировке. Исходя из состава системы при кристаллизации, наиболее вероятным было вхождение небольшого количества брома в структуру в позицию, расщепленную на две и занятую соответственно атомами О и Вг. При этом межатомные расстояния В–О отвечали обычным, а расстояния от атомов Вг до атомов ВЗ и В6 были увеличены до  $1.56$  и  $1.70 \text{ \AA}$  в соответствии с большим размером ионного радиуса брома; расстояние до атома В4 составляло  $2.13 \text{ \AA}$ . Заселенность дополнительной галоидной позиции мала ( $g = 0.025$ ) по сравнению с преобладающей позицией атома О ( $g = 0.975$ ), совпадающей с таковой в других родственных соединениях. Задание небольшой дефектности позиции атомов Ва  $g = 0.9875$  для соблюдения электронейтральности формулы не меняло результат уточнения. Оно выполнено в программе SHELXL с варьированием весовой схемы в анизотропном приближении тепловых смещений атомов, за исключением слабозаселенной позиции атома брома. Три слабых рефлекса  $(-1 \ 0 \ 1)$ ,  $(-1 \ 4 \ 1)$  и  $(1 \ 4 \ 3)$ , имеющих высокую погрешность, удалены из массива. Анализ поделенности вершин В-полиэдров для полученной электронейтральной модели структуры  $\text{Va}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{Br}_{0.025}) \cdot \text{V}_2\text{O}(\text{OH})_3]$  показал, что, как и ранее, в исследованных структурах четыре атома кислорода – это OH-группы. На заключительной стадии был рассчитан разностный синтез, который выявил расщепление позиции атома O14(OH), имевшего в уточнении завышенные тепловые поправки. За-

селенность дополнительной позиции также весьма мала ( $g = 0.02$ ) по сравнению с основной ( $g = 0.98$ ). Для гидроксильной группы O14(OH) в силу ее значительных колебаний, сопровождающихся расщеплением позиции, установить положение атома Н не представлялось возможным, в то время как позиции трех других атомов Н гидроксильных групп найдены и их тепловые поправки уточнены (табл. 2). Тепловая поправка для атома O13, не являющегося гидроксильной группой, также была завышена, что связано с особенностями строения анионного радикала. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3.

Для кристалла II параметры ячейки взяты в той же установке, что и в [6]. Съемка набора экспериментальных данных выполнена с прозрачного кристалла характерного призматического габитуса малого размера (табл. 1) на дифрактометре Syntex P-1. Набор данных получен в независимой области обратного пространства и включал 4355 отражений. Обработка интенсивностей  $I_{hkl}$  и их перевод в 4322 ненулевых отражения  $F_{obs}^2$  выполнены по программе PROFIT (табл. 1). Погасания рефлексов подтверждали пр. гр.  $P2_1/c$ . Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ CSD. За исходные взяты координаты атомов из [6], уточнение которых в изотропном и анизотропном приближениях с варьированием весовой схемы дало хорошие показатели, которые были чуть улучшены введением поправки на поглощение с учетом анизотропии формы кристалла в программе DIFABS. Позиции атомов водорода OH-групп выявить не удалось, что связано с общей нестабильностью структурной постройки. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 4, основные межатомные расстояния – в табл. 5.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре новой бариевой синтетической разновидности таннелита сохраняются все основные черты группы слоевых гексаборатов [4]: таннелита, джинорита, стронциборита и новых синтетических соединений. Они построены из гексаборатных блоков  $6[3\Delta+3T]$ , объединенных в одинаковые слои локальными элементами симметрии слоев, так что блоки развернуты своими псевдоосями 3 под углом  $\sim 45^\circ$  к слою. Прецизионный характер эксперимента позволил выявить тонкие детали структуры: вхождение атомов брома в гексаборатный блок  $[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{Br}_{0.025})]$ , показанный отдельно

Таблица 2. Координаты базисных атомов и тепловые эквивалентные изотропные параметры для структуры I

Атомы	<i>g</i> (заселенность позиции)	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B<sub>eq</sub></i>
Ba1	0.98750	0.06988(3)	0.15679(2)	0.37823(2)	0.00796(8)
O1	1.00000	0.0571(4)	0.1905(2)	0.1140(3)	0.0078(6)
O2	1.00000	0.3251(4)	0.2480(2)	0.7219(3)	0.0102(6)
O3	0.97500	0.1031(4)	0.2158(3)	0.8790(3)	0.0070(6)
Bг	0.02500	0.068(2)	0.157(1)	0.869(1)	0.005(3)
O4	1.00000	0.0554(4)	0.1934(2)	0.6434(3)	0.0102(6)
O5	1.00000	0.3737(4)	0.2047(2)	0.4938(3)	0.0101(6)
O6	1.00000	0.3866(4)	0.1942(2)	0.2613(3)	0.0110(6)
O7	1.00000	0.2331(4)	0.0846(2)	0.7580(3)	0.0104(6)
O8(OH)	1.00000	0.6779(5)	0.0544(2)	0.1214(3)	0.0152(7)
O9	1.00000	0.3296(4)	0.2401(2)	0.0342(3)	0.0112(7)
O10	1.00000	0.2254(4)	0.0802(2)	0.9950(3)	0.0110(6)
O11	1.00000	0.5924(4)	0.1103(2)	0.3868(3)	0.0125(7)
O12(OH)	1.00000	0.1965(5)	0.9945(2)	0.5255(3)	0.0190(8)
O13	1.00000	0.6317(5)	0.0985(3)	0.6255(4)	0.0265(9)
O14(OH)	0.98000	0.8074(7)	0.0003(3)	0.7692(4)	0.031(1)
O14'	0.02000	0.900(4)	0.011(4)	0.781(7)	0.08(2)
O15(OH)	1.00000	0.6202(5)	0.1303(3)	0.8608(4)	0.0259(9)
B1	1.00000	0.9178(6)	0.2480(4)	0.1080(5)	0.0082(9)
B2	1.00000	0.2611(7)	0.0380(4)	0.8753(5)	0.012(1)
B3	1.00000	0.1818(6)	0.1853(4)	0.7482(5)	0.0072(9)
B4	1.00000	0.48650(7)	0.1968(4)	0.3815(5)	0.0101(9)
B5	1.00000	0.4208(6)	0.2454(4)	0.1486(5)	0.0081(9)
B6	1.00000	0.1813(6)	0.1818(4)	0.0088(5)	0.0079(9)
B7	1.00000	0.67194(8)	0.0707(4)	0.4983(6)	0.0189(11)
B8	1.00000	0.6880(10)	0.0745(5)	0.7516(7)	0.0312(16)
H1	1.00000	0.652(8)	0.056(5)	0.197(6)	0.035(18)
H2	1.00000	0.192(8)	0.192(8)	0.614(6)	0.036(18)
H3	1.00000	0.036(18)	0.126(5)	0.930(7)	0.038(23)

вдоль псевдооси 3 (рис. 1а). Вхождение примесных атомов в структуру рядом с позицией общего для трех тетраэдров атома O3 до сих пор не фиксировалось. Достаточно широкое межслоевое пространство допускает вхождение различных крупных катионов: Ba, Sr, Ca, Pb, REE, координированных восемью и девятью атомами O. Основное отличие заключается в том, что в межслоевом пространстве находятся либо только молекулы воды (таннелит), либо только дополнительная группировка из двух В-треугольников (суанитовая группа), присоединенная к слою (Pb-борат, джинорит), либо вариации того и другого (стронциоджинорит). Новая Ba-разновидность полностью повторяет Pb-борат (рис. 1а, 1б). Обнаружена такая деталь реальной структуры, как завышенные тепловые колебания разветвле-

ния анионного слоевого радикала — дополнительной суанитовой группы, в которые включены мостиковый между двумя треугольниками атом O13 и концевой атом O14(OH), вплоть до расщепления его позиции. Все гидроксильные группы представляют собой концевые атомы В-треугольников, обращенные вовне слоев. В REE-боратах два В-треугольника заменены на В-треугольник и В-тетраэдр для Pг-бората (рис. 1в) и даже достроены до тройной группировки из двух В-тетраэдров и В-треугольника в Nd-борате (рис. 1г).

В кристаллической структуре II в отличие от всех известных пентаборатов [9] блок 5[3T+2Δ] расположен перпендикулярно слою (рис. 2), что сообщает радикалу и всей структуре определенную нестабильность. Уточнение структуры также позволило выявить деталь реальной структуры —

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структуре I и II

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
структура I					
Va–O1	2.696(3)	B1–O2	1.362(6)	B5–O9	1.360(6)
Va–O4	2.714(3)	B1–O1	1.365(6)	B5–O6	1.364(6)
Va–O5	2.758(3)	B1–O5	1.366(6)	B5–O4	1.365(6)
Va–O14	2.807(4)	B2–O7	1.361(6)	B6–O9	1.451(6)
Va–O2	2.825(3)	B2–O10	1.368(6)	B6–O1	1.452(6)
Va–O6	2.826(3)	B2–O8	1.369(6)	B6–O10	1.457(6)
Va–O9	2.855(3)	B3–O7	1.457(6)	B6–O3	1.518(6)
Va–O12	2.873(3)	B3–O2	1.457(6)	B6–Br	1.70(2)
Va–O15	2.984(4)	B3–O4	1.458(6)	B7–O13	1.372(7)
Va–Cl1	2.8473(2)	B3–O3	1.516(6)	B7–O11	1.397(7)
		B3–Br	1.56(2)	B7–O12	1.403(7)
		B4–O6	1.445(6)	B8–O13	1.383(8)
		B4–O5	1.445(6)	B8–O14	1.410(9)
		B4–O11	1.466(6)	B8–O15	1.447(9)
		B4–O3	1.525(6)		
		B4–Br	2.13(3)		
H1–O8	0.79	H2–O12	0.95	H3–O15	0.70
H1...O11	2.10	H1...O7	1.74	H3...O8	2.19
$\angle O8-H1-O11$	160.5°	$\angle O12-H2-O7$	163.0°	$\angle O16-H3-O8$	157.5°
структура II					
Va1–O11	2.628(5)	Va2–O11	2.667(8)	B1–O6	1.368(9)
Va–O11'	2.652(7)	Va2–O2	2.685(5)	B1–O7	1.379(7)
Va1–O3	2.661(6)	Va2–O8	2.712(7)	B1–O4	1.385(10)
Va1–O7	2.748(6)	Va2–O10	2.822(6)	B2–O1	1.359(11)
Va1–O5	2.789(6)	Va2–O9	2.864(6)	B2–O8	1.379(11)
Va1–O6	2.847(7)	Va2–O1	2.937(9)	B2–O5	1.387(10)
Va1–O10	2.857(10)	Va2–O2	2.944(8)		
Va1–O5	2.868(8)	Va2–O4	3.044(7)	B3–O3	1.460(8)
Va1–O4	3.091(6)			B3–O1	1.469(10)
				B3–O4	1.478(7)
B4–O3	1.447(7)	B5–O2	1.433(10)	B3–O7	1.495(9)
B4–O2	1.453(10)	B5–O8	1.457(8)		
B4–O6	1.489(9)	B5–O9	1.462(10)		
B4–O5	1.531(8)	B5–O10	1.500(8)		

завышенные тепловые колебания концевой тетраэдра в “неудобном” положении блока, перпендикулярно слою: в тетраэдр входят атомы O8, O9 и O10 (табл. 4), имеющие высокие тепловые поправки, из которых только два последних – гидроксильные группы. В то же время гидроксильная группа O11 в межслоевом пространстве не имеет завышенных тепловых поправок, поскольку зажата в нише слоя необычной конфигурации меж-

ду тремя координирующими ее атомами Va и между B-полиэдрами (рис. 2).

Полярные слоистые пентабораты  $\text{Na}_4\text{Ba}_4[\text{B}_{20}\text{O}_{34}(\text{OH})_4]$  (пр. гр. *A2*) и  $\text{Ba}_5[\text{B}_{20}\text{O}_{33}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр. *P2*) имеют в анионном радикале двойные слои, в которых каждый отдельный слой полярен (апикальные треугольные вершины обращены в одну сторону). Соединение слоев в двойные неполярные слои происходит осями 2 на общих вершинах тетраэдров –

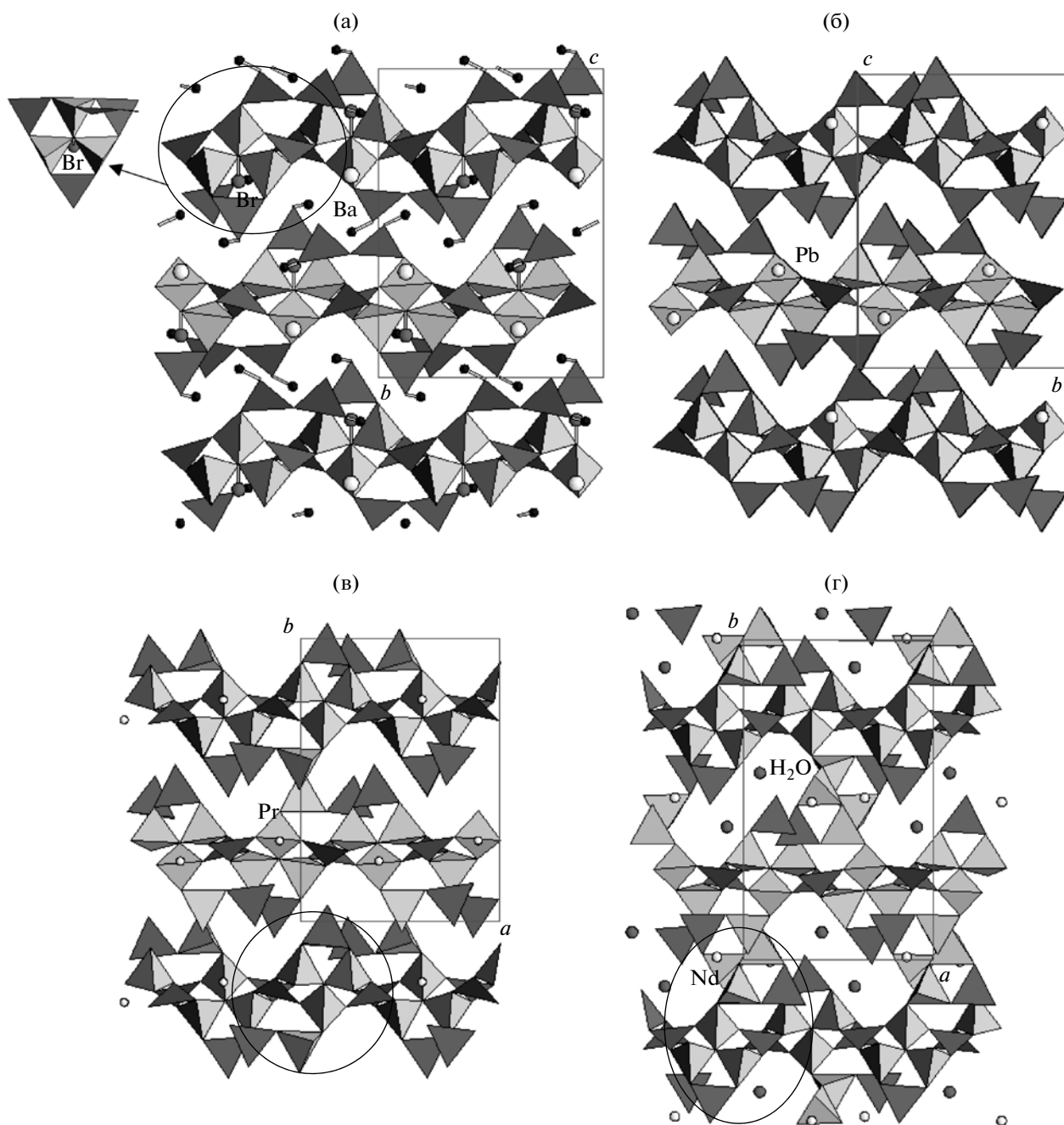
**Таблица 4.** Координаты базисных атомов и тепловые эквивалентные изотропные параметры для структуры II

Атомы	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{eq}$
Ba1	0.47344(4)	0.28712(2)	0.90214(3)	0.708(5)
Ba2	0.89783(4)	0.43274(2)	0.67738(4)	0.879(5)
O1	0.8472(5)	0.5921(2)	0.1140(3)	0.80(6)
O2	0.2130(4)	0.5533(2)	0.6565(3)	0.80(6)
O3	0.8013(5)	0.3593(2)	0.1110(4)	0.64(6)
O4	0.0457(6)	0.3129(2)	0.9641(4)	0.85(7)
O5	0.5002(5)	0.3553(2)	0.2126(4)	0.70(6)
O6	0.8258(5)	0.1947(2)	0.8867(4)	0.75(6)
O7	0.0788(6)	0.2316(2)	0.7459(4)	0.86(7)
O8	0.5666(5)	0.5048(2)	0.7426(5)	1.04(7)
O9	0.2738(6)	0.4236(3)	0.5819(6)	1.84(10)
O10	0.3179(7)	0.4495(3)	0.8685(5)	1.67(9)
O11	0.5911(5)	0.3249(2)	0.6383(4)	0.75(6)
B1	0.9801(7)	0.2445(3)	0.8669(6)	0.54(8)
B2	0.6379(8)	0.5827(3)	0.7832(6)	0.66(8)
B3	0.9834(7)	0.6626(3)	0.8743(6)	0.59(8)
B4	0.7358(8)	0.3690(3)	0.2601(6)	0.71(9)
B5	0.3472(8)	0.4849(3)	0.7118(7)	0.74(9)

атомов O в частных позициях на осях 2, так что апикулярные треугольники смотрят вонне слоев (рис. 3а, 3б). При задании исходных координат атомов в выбранных осях [7, 8] выявляется энантиоморфное сходство двух структур, решенных в осевых группах симметрии, так что вторая структура дана на рисунке для сопоставления как зеркальное отображение в плоскости  $bc$  опубликованной структуры. Слои в структурах имеют небольшое различие, связанное с наличием  $A$ -трансляции в первом борате (пентаборатный блок  $5[3T+2\Delta]$  в слое полностью повторен трансляцией) и ее отсутствием во втором, в котором слой построен из блоков двух типов  $5[3T+2\Delta]$  и  $5[2T+3\Delta]$  [8], чередующихся в соотношении 1:1. На рис. 3в, 3г показаны два независимых слоя, в каждом из которых выделены одинаковые или разные блоки. Подсчет числа O-вершин полиэдров на 10 атомов B с учетом их поделенности показывает, что оно равно  $8 \times (1/2) + 15 = 19$  (Na, Ba-борат) с формулой анионного радикала  $[B_{10}O_{17}(OH)_2]$  и аналогично  $7 \times (1/2) + 15 = 18.5$  (Ba-борат),  $[B_{10}O_{16.5}(OH)_2]$ . Двойной слой в Na, Ba-борате скреплен двумя ( $A$ -трансляция!) мостиковыми атомами, т.е. двумя парами тетраэдров на трансляцию вдоль оси  $c$ , а в Ba-борате лишь одним атомом и соответственно одной парой тетраэдров. Однако слои близки к идентичности, их собственная симметрия отвечает группе  $A2$  и нарушается лишь одним атомом O, пре-

вращающим в пентаборатном блоке треугольник Ba-бората в тетраэдр Na, Ba-бората.

Атомы Ba в обеих структурах имеют высокие координационные числа и располагаются внутри вдвоенных слоев. Это либо один независимый атом Ba, размноженный  $A$ -трансляцией и осью  $2_1$ , либо два независимых атома Ba2, Ba3, связанных псевдо $A$ -трансляцией (рис. 3а, 3б). Существенное различие структур связано с иным заполнением пространства между двойными слоями. Это атомы Na в двух полостях (пр. гр.  $A2$ ) и атом Ba и молекула воды в одной, более объемной полости, в то время как другая, менее объемная, пуста, что нарушает псевдо $A$ -трансляцию (пр. гр.  $P2$ ). Различие полостей, не связанных симметрией, подчеркивается смещением апикулярных  $BO_3$ -треугольников в сторону меньшей пустоты в Ba-борате (рис. 3б), а в Na, Ba-борате (рис. 3а) апикулярные треугольники симметрично перекрываются. Важным является различие в расположении атомов Na и Ba с молекулами воды вдоль полярной оси  $b$  обеих структур. Атомы Na1, Na2 в частных позициях на осях 2 находятся на равных расстояниях симметрично друг относительно друга, и имеются правильные колонки из Na-октаэдров вдоль оси  $b$  (рис. 3д). В Ba-борате есть пары диполей из атомов Ba и молекул воды Ow (рис. 3е), обращенных неподеленной парой к атому Ba, несимметрично отстоящие друг от друга по оси  $b$ . Обе структуры – нецентросимметричные, однако их квадратичная оптическая нелиней-



**Рис. 1.** Кристаллические структуры семейства туннелита, показаны полиэдры атомов бора, крупные катионы изображены кружками, гексаборатные блоки с разветвлениями выделены овалом;  $\text{Ba}_{0.975}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})(\text{O}_{0.975}\text{Br}_{0.025}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ : слева дан гексаборатный блок вдоль псевдооси 3, маленькие черные кружки – атомы H, связи O–H – трубки (а);  $\text{Pb}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$  (б);  $\text{Pr}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_2\text{O}(\text{OH})_4]$  (в) и  $\text{Nd}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3]$  (г).

ность заметно различается: у Na, Ba-бората величина сигнала ГВГ 15 и у Ba-бората – 24. Если связывать эффект ГВГ с ролью  $\text{BO}_3$ -треугольников, то в Ba-борате их на один больше, но их плоскости параллельны полярной оси. Предполагаемые  $\pi$ -компоненты, нормальные к плоскости треугольника, соответственно перпендикулярны, а не параллельны полярной оси, как в ВВО. Рас-

смотрение искажений треугольников также не выявило закономерностей, коррелирующих с полярным направлением в структуре: для атома В5 укорочены длины связей с O3 и O13 в сторону и “положительного”, и “отрицательного” концов полярной оси 2 [3]. Можно предполагать вклад в нелинейность от взаимодействия расположенных в межслоевых промежутках крупных катионов-

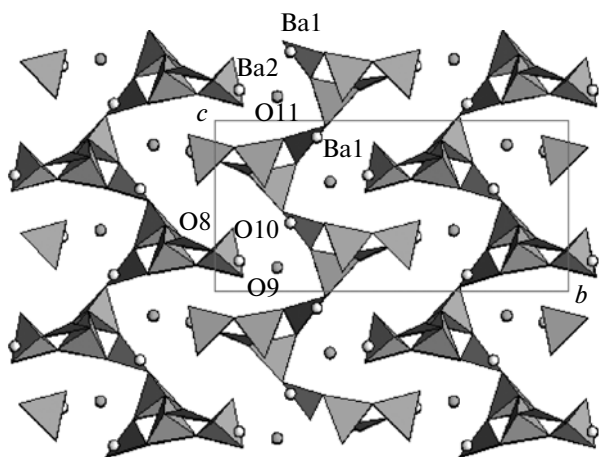


Рис. 2. Кристаллическая структура  $Ba_2[B_5O_8(OH)_2](OH)$ : показаны полиэдры атомов бора, атомы Ba – светлые кружки, OH-группы в межслоевом пространстве – серые кружки.

наполнителей с лигандами, как это характерно для кристаллов группы хильгардитов [10]. Сопоставление структур Ва-бората и Na, Ва-бората показывает, что яркой особенностью, отличающей их, является наличие в первом – диполей-группировок Ва–Ow, ориентированных как раз по полярной оси *b*, в то время как во втором – атомы Na нивелируют полярность оси, располагаясь вдоль нее на равных расстояниях.

Таким образом, для известных слоевых гексаборатов получен новый бариевый представитель, что подтверждает широкое разнообразие составов по крупным катионам в этой группе. Для него и исследованного ранее Ва-пентабората обнаружены черты реальной структуры, выявляющие тепловые колебания концевых суанитовых групп и “неудобно” расположенных тетраэдров. Кристаллохимический анализ двух полярных пентаборатов выявил их близкое сходство, а также поз-

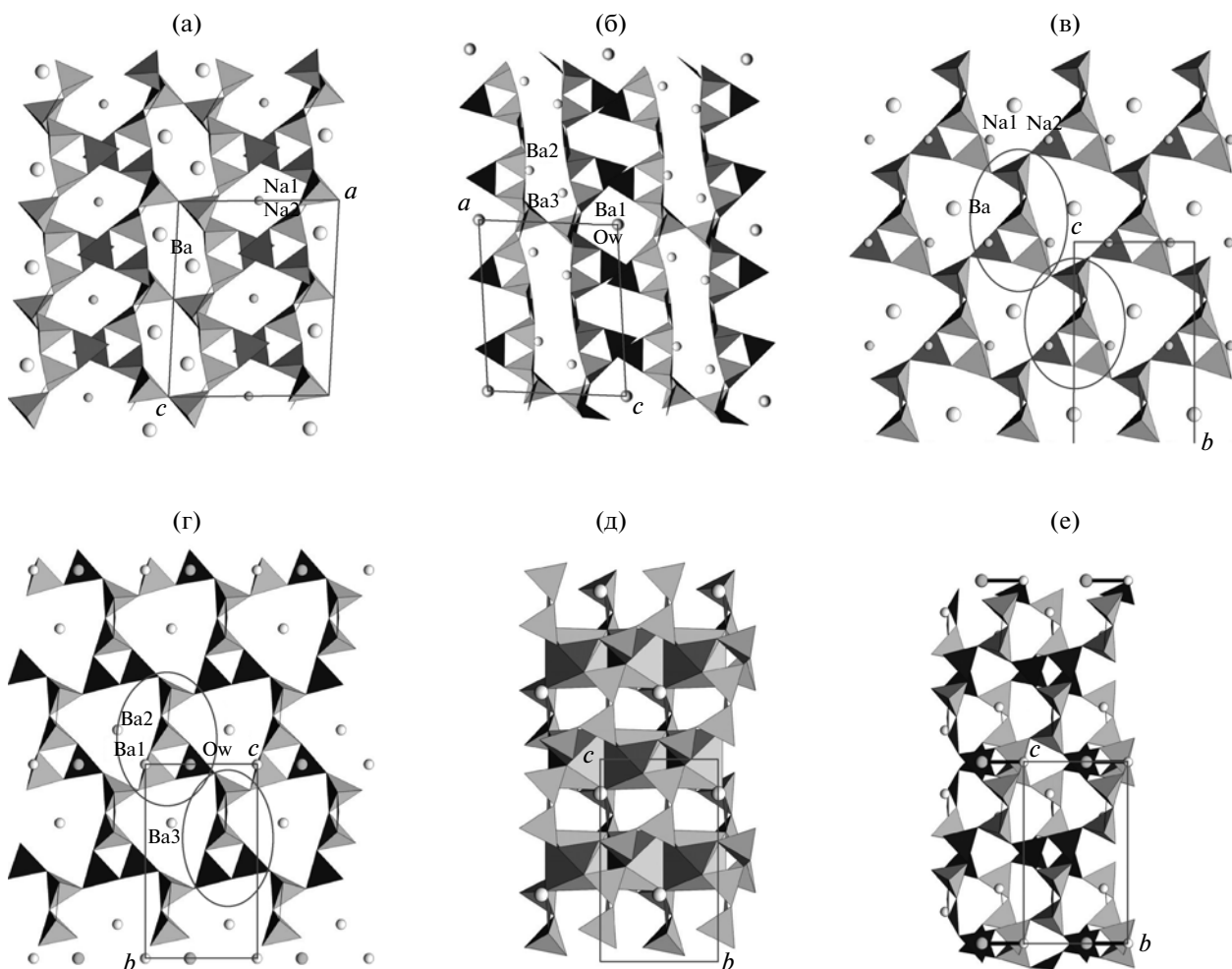


Рис. 3. Кристаллические структуры двух родственных боратов  $Na_4Ba_4[B_{20}O_{34}(OH)_4]$  и  $Ba_5[B_{20}O_{33}(OH)_4] \cdot H_2O$ , показаны полиэдры атомов бора, катионы изображены кружками: боковая проекция слоев (а) и (б); горизонтальная проекция слоев с выделением блоков овалом (в) и (г); проекции с горизонтальной полярной осью, показаны Na-полиэдры (д) и жирной линией выделены связи Ва–Ow (е).



волил выделить особенности структур, наиболее вероятно определяющих различие свойств кристаллов.

Авторы выражают благодарность К.А. Лысенко за помощь в получении прецизионных экспериментальных данных для расшифровки структуры I, а также сотрудникам лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ за определение состава образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00193а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xue D.F., Zhang S.Y.* // Acta Cryst. B.1998. V. 54. P. 652.
2. *Chen C., Wu Y., Li R.* // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 790.
3. *Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Ерилов М.А. и др.* // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 255.
4. *Белоконева Е.Л., Корчемкина Т.А., Димитрова О.В.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 6. С. 955.
5. *Linyan L., Xianglin J., Guobao L. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 2253.
6. *Ferro O., Merlino S., Vinogradova S.A. et al.* // J. Alloys Comp. 2000. V. 305. P. 63.
7. *Виноградова С.А., Пуцаровский Д.Ю., Аракчеева А.В., Димитрова О.В.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 30.
8. *Аракчеева А.В., Виноградова С.А., Пуцаровский Д.Ю. и др.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 3. С. 448.
9. *Belokoneva E.L.* // Cryst. Rev. 2005. V. 11. № 3. P. 151.
10. *Plachinda P.A., Dolgikh V.A., Stefanovich S.Yu., Berdonosov P.S.* // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1194.