

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ЦЕПОЧЕЧНОГО ДИБОРАТА
 $TmH[B_2O_5]$ И ЕЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ С РОДСТВЕННЫМ $GdH[B_2O_5]$
НА ОСНОВЕ ПСЕВДОСИММЕТРИИ И СООТНОШЕНИЯ ГРУППА–
ПОДГРУППА

© 2013 г. Е. Л. Белоконева, А. П. Зорина, О. В. Димитрова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 21.02.2012 г.

В гидротермальных условиях получены кристаллы нового редкоземельного цепочечного дибората $TmH[B_2O_5]$, пр. гр. $C2/c$. Структура определена без предварительного знания химической формулы. Она близка к исследованному ранее диборату $GdH[B_2O_5]$, в котором ось моноклинности не совпадает с таковой для Tm-бората. Атомы в обеих структурах расположены по закону ромбической псевдонадгруппы *Stca*, нарушаемой наиболее явно смещением атомов редких земель. Общий для них анионный цепочечный радикал составлен из диборатных групп: BO_3 -треугольников и BO_4 -тетраэдров, $2[1T + 1\Delta]$. Показано, что существование двух разновидностей относительно гипотетического ромбического прототипа определяется псевдосимметрией и различием ионных радиусов для элементов середины и конца ряда редкоземельных элементов. Двойникование и невысокое качество кристаллов связаны с влиянием *m*-псевдоплоскости надгруппы и спайностью. Рассмотрены структуры природных мегаборатов, содержащие в сложном борокислородном радикале диборатные цепочки.

DOI: 10.7868/S0023476113020045

ВВЕДЕНИЕ

Потребности техники в новых материалах стимулируют дальнейший синтез, изучение строения и свойств кристаллов, полученных в сложных боратных системах, включающих редкоземельные элементы. Безводные редкоземельные бораты уже представлены в этих системах рядом перспективных соединений [1, 2]. Кристаллохимия класса боратов представляет большой интерес и находится в стадии интенсивных исследований, в которых число структурных представителей пополняется, расширяя систематику боратов. В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза, исследования кристаллической структуры нового цепочечного Tm-дибората (I), сравнительный анализ его строения с родственными Gd-диборатом (II) [3] и кристаллохимический анализ причины существования двух структурных разновидностей на основе псевдосимметрии и соотношения группа–подгруппа. Оригинальный диборатный цепочечный радикал сопоставлен со сложными радикалами природных мегаборатов уолкерита и пенобсквисита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Монокристаллы нового Tm-бората I получены в гидротермальных условиях в стандартных автоклавах объемом

5–6 см³, футерованных фторопластом. Параметры синтеза $t = 270–280^\circ\text{C}$ и $P \sim 70$ атм.; нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний – возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов (18–20 сут) выбрана из расчета полного завершения реакции. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Весовое соотношение окислов $Tm_2O_3 : B_2O_3 = 1 : 1$. В растворе присутствовали в качестве минерализаторов ионы Cl^- , а также $HCOOH$ в концентрации ~20 мас. %. Данная фаза была получена в ряде опытов не только с Tm, но с Yb и Ho. Синтез кристаллов конца *REE*-ряда проходил при pH = 1–5, измеренном после завершения реакции, т.е. в более кислой среде по сравнению с синтезом диборатов Sm и Gd (II), который проходил при pH = 5–6, т.е. в условиях, близких к нейтральным, при концентрации $HCOOH$ 5 мас. %.

Опыт I был монофазным. Бледно-зеленоватые яблочного оттенка кристаллы образуют крупные сростки-сферолиты размером до 2.2 мм в диаметре. Сферолиты состоят из плоских параллельно и веерообразно сросшихся индивидов, что характерно и для родственного Gd-бората II. Встречаются также прозрачные индивиды изометрического облика. Как и для II, для кристаллов характерно параллельное срастание и спайность, что затрудняет выбор монокристалла для определе-

Характеристики эксперимента и уточнения структуры TmH[B₂O₅] (I)

<i>M</i>	271.56
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/c</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	6.8202(2), 8.6110(3), 11.4338(4)
β , град	91.416(3)
<i>V</i> , Å ³	611.3(4)
<i>D_x</i> , г/см ³	5.374
Излучение	MoK α , 0.71073
μ , мм ⁻¹	26.309
<i>T</i> , К	293
Размер образца, мм	0.025 × 0.025 × 0.05
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	ω
θ_{\max}	34.89
Пределы <i>hkl</i>	-10 ≤ <i>h</i> ≤ +10, -13 ≤ <i>k</i> ≤ +13, -18 ≤ <i>l</i> ≤ +17
Количество рефлексов измеренных/независимых/ <i>c I</i> ≥ 1.96σ(<i>I</i>)/ <i>R_{int}</i>	13322/1425/1185/0.067
Метод уточнения	<i>F</i> ² (<i>hkl</i>)
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i>) ² + (0.131 <i>P</i>) ²], <i>P</i> = [max(<i>F_o</i> , 0) ² + 2(<i>F_c</i>) ²]/3
Число параметров	73
<i>R_{all}</i>	0.0758
<i>R_{gt}</i> , <i>R_{wgt}</i>	0.064, 0.1667
<i>S</i>	1.048
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-3.36/+24.51
Программы	CSD, SHELX

ния структуры. Дифрактограмма не имела аналогов в базе данных PDF и совпадала лишь с нашими образцами. Оценочный тест на генерацию второй гармоники (ГВГ), выполненный с помощью импульсного ИАГ : Nd-лазера по схеме “на отражение” [4], свидетельствует о центросимметричности кристаллической структуры бората I, как и ранее II.

Рентгеноструктурное исследование. Определение и уточнение параметров I проводили на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором для образца в виде небольшой прозрачной очень тонкой прямоугольной пластинки (таблица). Выбранный после ряда проб образец наиболее упорядочен, однако в нем также имеются некоторые рефлексы-сателлиты наряду с основными, по которым определяются параметры моноклинной ячейки. Для исследованных шести зерен они совпадают и составляют: *a* = 6.82, *b* = 8.61, *c* = 11.43 Å, угол моноклинности близок к 90° (β = 91.4°), т.е. ячейка обладает псевдоромбической симметри-

ей, которая с теми же параметрами ячейки характерна и для II, однако его истинная ячейка, будучи также моноклинной, обладает иным особым направлением, отвечающим параметру 11.68, а не 8.61 Å, как в I; выбранные для II параметры *a* и *b* соответствуют *C*-трансляциям псевдоромбической ячейки.

Трехмерный экспериментальный набор дифракционных данных для определения структуры получили в полной сфере обратного пространства. Обработка полученного массива выполнена в программе CrysAlis. Погасания рефлексов *hkl*: *h* + *k* = 2*n*, *h0l*: *l* = 2*n* определяли пр. гр. *C2/c* = *C*_{2h}⁶. Поиск модели выполнен в комплексе программ CSD методом тяжелого атома. Рефлексы усреднены до независимых в соответствующем дифракционном классе с усреднением фриделевых пар. Найден атом Tm в общей позиции, остальные атомы (два В и пять О) также в общих позициях пространственной группы локализованы из разностных синтезов Фурье. Анализ полученной модели показал, что, несмотря на различие параметров ячеек и пространственных групп, новая фаза I близка по своей структуре к исследованному ранее Gd-борату II. Уточнение позиционных и анизотропных тепловых параметров МНК выполнено в комплексе программ SHELXL с учетом аномального рассеяния Mo-излучения и варьированием весовой схемы. Введена поправка на поглощение для I с учетом формы кристалла. В полученной для I формуле TmB₂O₅ не хватает одного положительного заряда. В структуре исследованного ранее II локализованы атомы Н в катионной функции, что отвечает формуле GdH[B₂O₅]. Протонирование для II связано с присутствием в растворе HCOOH, что имеет место и для I. На остаточном синтезе электронной плотности I имеется дополнительный пик вблизи атома Tm в I, как и раньше вблизи атома Gd в II. Среди меньших по высоте пиков обнаружен пик, отвечавший позиции атома Н в общем положении пространственной группы с координатами *x* = 0.1984, *y* = 0.1679, *z* = 0.1679. Как и в II, он находится на расстоянии 1.38 Å от атома О3 и 1.66 Å от атома О2, т.е. имеет катионную функцию. Это определяется сходством условий получения кристаллов. Формула для I аналогична таковой для II – TmH[B₂O₅]. Уточнение позиции атома Н не проводилось. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и заключительного уточнения структуры приведены в таблице. Данные о структуре депонированы в ICSD, № 424296.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре I атомы Tm на расстояниях 2.21–2.47 Å координированы восьмью атомами кислорода, образующими много-

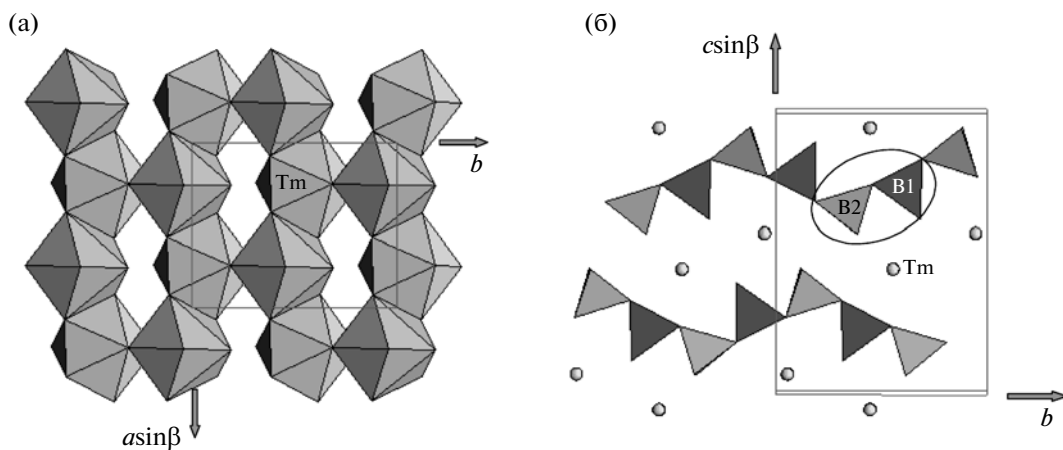


Рис. 1. Структура $TmH[B_2O_5]$, полиэдры атомов Tm, объединенные в слои, в проекции ac (а), диборатные цепочки в проекции bc , В-тетраэдры и В-треугольники, атомы Tm (шары), диборатный блок (овал) (б).

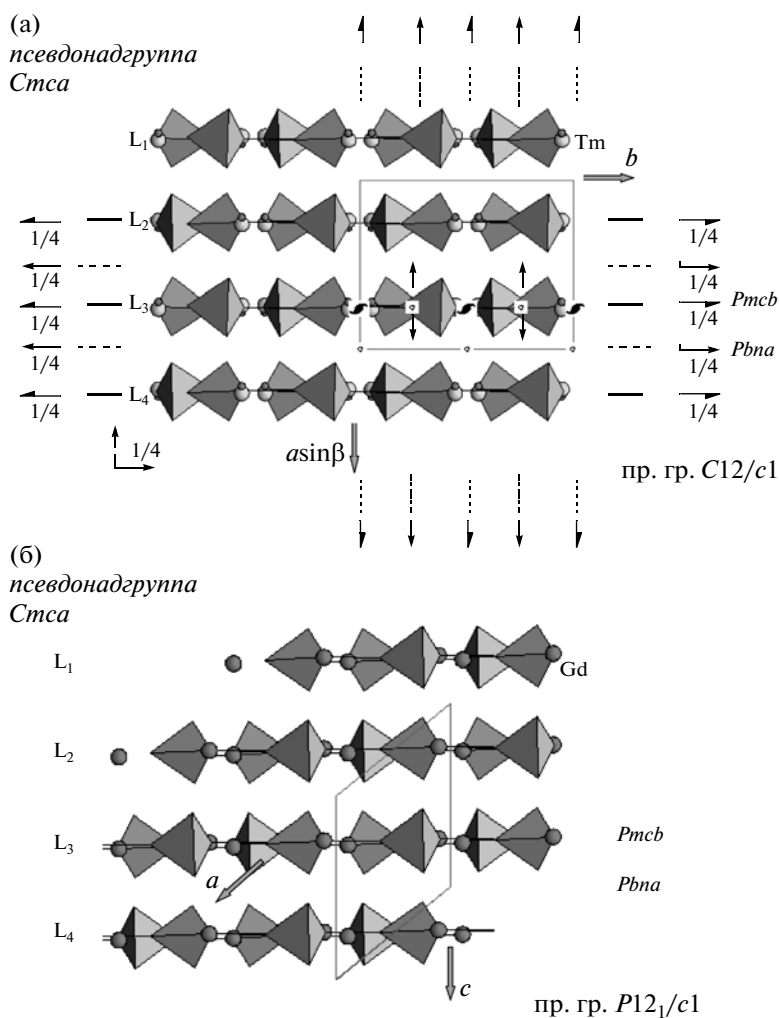


Рис. 2. Структура $TmH[B_2O_5]$ в проекции ab , В-тетраэдры и В-треугольники, атомы Tm (шары), обозначены элементы симметрии надгруппы, показаны группы симметрии “слоев” $L_1, L_2...$ с цепочками и группы симметрии, объединяющие слои в пары (а), структура $GdH[B_2O_5]$ в проекции ac , отвечающей тому же ракурсу, что и в (а), показаны те же группы “слоев” с цепочками и группы, объединяющие слои в пары (б).

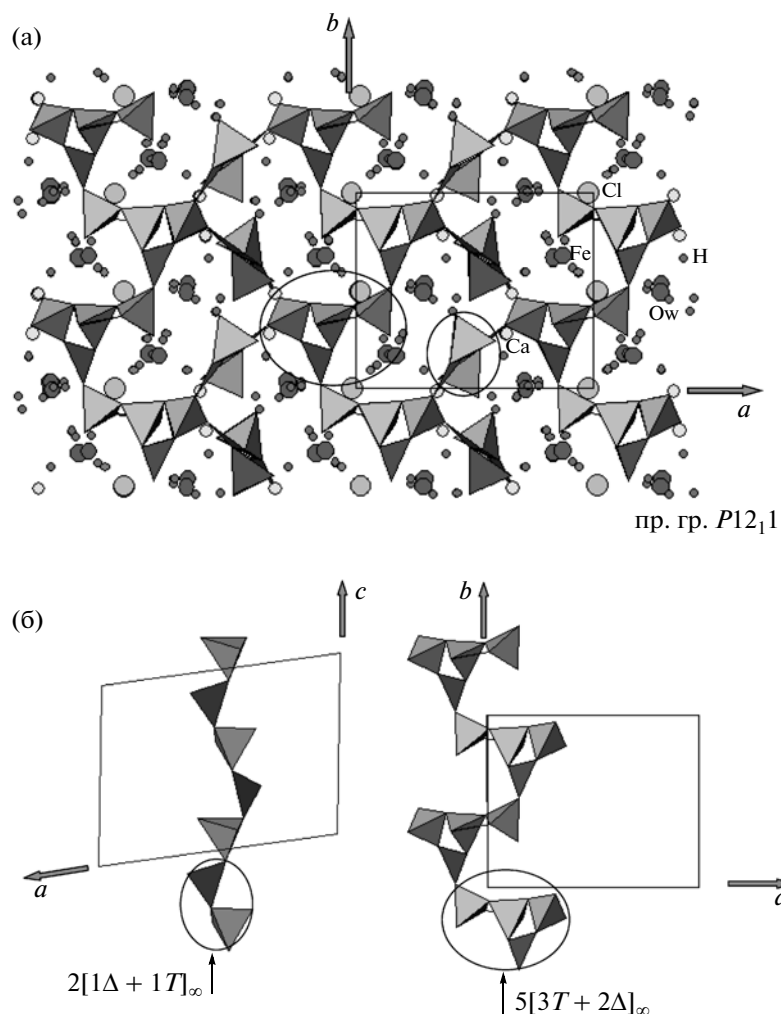


Рис. 3. Структура пенобсквисита в проекции ab , В-тетраэдры и В-треугольники каркаса, выделены овалом пентаборатная и диборатная составляющие, атомы – наполнители каркаса (шары) (а); пентаборатная и диборатная цепочки во взаимно-перпендикулярных проекциях ac и ab , овалом выделены ди- и пентаборатные блоки (б).

гранник, полностью идентичный таковому для Gd в II. Полиэдры, объединяясь между собой по вершинам и ребрам, образуют в структуре слои на уровнях ~ 0 и $1/2$ по оси b (рис. 1а). Анионная часть структуры представлена атомами бора в треугольной и тетраэдрической координации с типичными межатомными расстояниями 1.34–1.39 и 1.44–1.53 Å соответственно. Два независимых полиэдра, В(1)-тетраэдр и В(2)-треугольник – диборатная группа – связаны по вершинам в изолированные цепочки $2 : [1T + 1\Delta]_{\infty}^{8-}$, согласно структурной систематике [5], это одномерно конденсированный диборат. Цепочки вытянуты по оси b и расположены на двух уровнях по оси c (рис. 1б).

Как упоминалось ранее, для обоих диборатов I и II характерна одинаковая псевдосимметрия, описываемая надгруппой $Smca$ (подчеркнем, что истинная симметрия кристаллов – моноклинная).

На рис. 2а для I показаны все элементы симметрии надгруппы. “Слою” с цепочками, расположенному на $1/4$ по оси a , как и в II, отвечает локальная ромбическая псевдогруппа $Pmcb$, подгруппа $Smca$, все элементы симметрии которой принадлежат “слою” (при этом треугольники лежат в зеркальной псевдоплоскости, а тетраэдры делятся ею пополам, точно так же, как для I [3]). Соединение “слоев” с цепочками в пары происходит иными локальными элементами симметрии, отвечающими ромбической группе $Pbna$ и подгруппе $Smca$. Кратности группы “слоя” и группы симметрии, размножающих “слои” в пары, одинаковы, и, согласно симметричным принципам ОД-теории [6], нет вариантов во взаимном расположении “слоев” в структурах I и II.

Причина существования двух структурных разновидностей заключена в наличии псевдосимметрии и в величинах радиусов ионов редкозе-

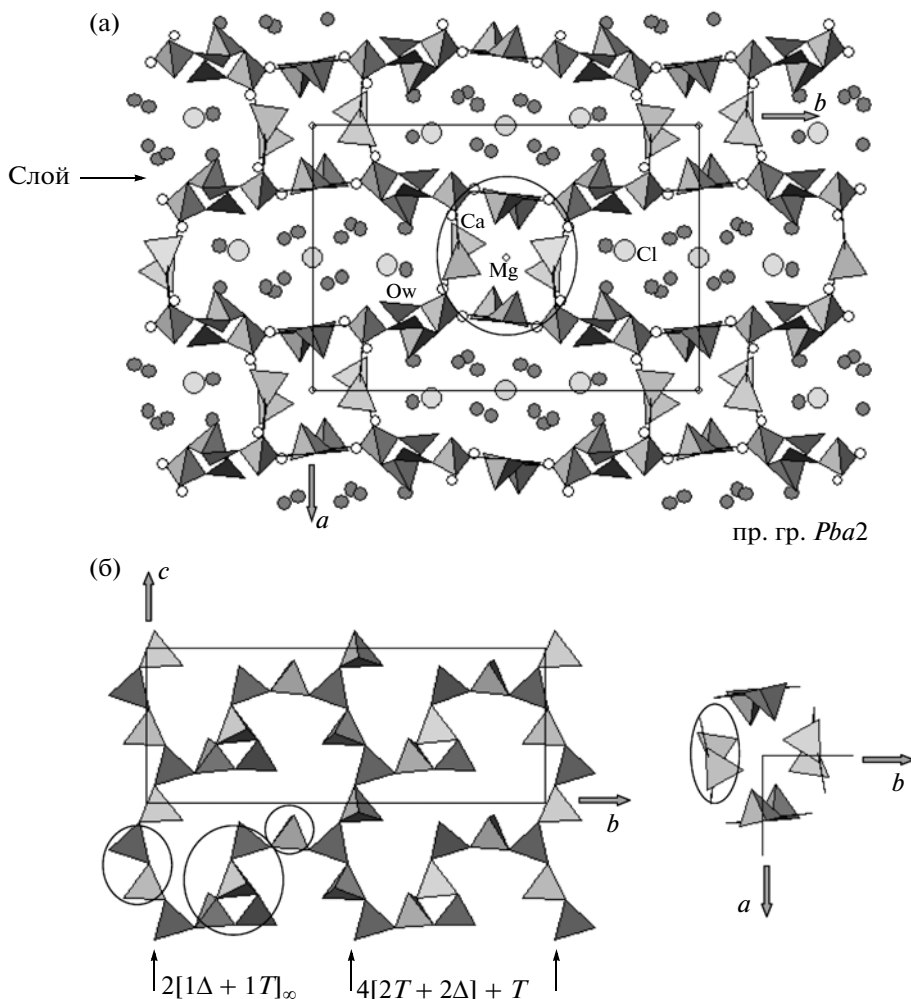


Рис. 4. Структура уолкерита в проекции ab , В-тетраэдры и В-треугольники каркаса, показан слой и выделены овалом диборатные цепочки, атомы – наполнители каркаса (шары) (а); слой, составленный из диборатных цепочек и скрепляющих их боратных блоков, и четверка диборатных цепочек во взаимно-перпендикулярных проекциях bc и ab , овалом выделены ди-, недостроенный пента- и изолированный моно-блоки (б).

мельных элементов для двух фаз: конца ряда Но, Тм, Yb (I) и середины ряда Sm, Gd (II). Смещения ионов с псевдоплоскости m обеспечивают лучшее координационное окружение, и для меньшего иона конца ряда среднее расстояние Тм–О – 2.34 Å, а для большего иона середины ряда Gd–О – 2.40 Å. При этом для “слоя” с цепочками псевдосимметрия практически отвечает истинной симметрии. В ромбическом псевдосимметричном прототипе позиции редких земель частные, на зеркальных плоскостях, а его искажения отвечают сохранению различных осей моноклинности в I и II. При смещении меньших Тм⁺³ парами с псевдоплоскости m и расположении их выше и ниже m сохраняется особое направление – ось моноклинности, отвечающая параметру ~ 8.6 Å. Остаточные пики электронной плотности (таблица, рис. 2а) представляют собой “размноженные” плоскостью m положения атомов Тм. В структу-

ре II атомы Gd смещены косо к псевдоплоскости m , что определяет сохранение оси моноклинности вдоль параметра ~ 11.68 Å (рис. 2б). Наличие зеркальной псевдоплоскости обуславливает несовершенство кристаллов I и II, их двойникование, дефектность и, как следствие, несколько завышенные факторы расходимости, полученные в уточнении. Плоскость спайности кристаллов, которая также обуславливает их несовершенство, параллельна bc и проходит между слоями, в которых находятся В–О-цепочки и атомы Тм, как и в Gd-диборате.

В новых сложных минералах пенобсквисите $\text{Ca}_2\text{Fe}[\text{Cl}|\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7] и уолкерите $\text{Ca}_{16}(\text{Mg}, \text{Li}, \square)_2[\text{B}_{13}\text{O}_{17}(\text{OH})_{12}]_4\text{Cl}_6 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [8] цепочечные радикалы на основе диборатного блока $2[1\Delta + 1T]$ в сочетании с другими блоками формируют каркасные радикалы. В соответствии с имеющейся систематикой [5], они относятся к

мегаборатам как обладающие разными типами блоков. В пенобсквисите каркас (рис. 3а) составлен из двух типов цепочек: диборатных на основе блока $2[1\Delta + 1T]$, вытянутых вдоль оси c , и пентаборатных на основе блока $5[3T + 2\Delta]$, вытянутых вдоль оси b (рис. 3б). В отличие от большинства известных пентаборатов [9] конденсация блоков осуществляется при их ориентации перпендикулярно направлению цепочки. Известен пример “неудобной” ориентации пентаборатного блока при его конденсации в цепочку в синтетическом слоевом пентаборате $Ba_2[B_5O_8(OH)_2]$. В синтетическом слоевом мегаборате $Cs_3V_7O_{12}$ [10] с максимально сложным борокислородным радикалом из всех известных один из слоев пакета составлен из цепочек с перпендикулярной ориентацией блоков и цепочек с параллельной ориентацией. Вариации в расположении треугольников и тетраэдров в пентаблоках приводят к большей компактности цепочки в пенобсквисите по сравнению с синтетическими боратами. Взаимно перпендикулярные ди- и пентаборатные цепочки пенобсквисита, соединяясь по общим кислородным вершинам, образуют полярный каркас, в полостях которого находятся катионы Ca, Fe, анионы Cl и молекулы воды Ow. Для уолкерита также характерен полярный каркас с крупными полостями, заполненными катионами Ca, Mg, анионами Cl и молекулами воды Ow (рис. 4а). Каркас составлен из диборатных цепочек, которые входят в слой, а также скрепляют слои между собой, так что в начале координат имеется четверка вертикально расположенных диборатных цепочек (рис. 4), из которых верхняя и нижняя принадлежат слою. В слое диборатные цепочки соединены недостроенным пентаборатным блоком $4[2T + 2\Delta]$ и изолированным тетраэдром $1[T]$.

Таким образом, исследован новый представитель структур с изолированной диборатной це-

почкой, которая не встречается ни в каких других природных или синтетических фазах. Выявлена псевдосимметрия фаз I, II, показано происхождение моноклинных разновидностей для середины и конца ряда редкоземельных элементов как результат смещений этих ионов с псевдоплоскостей m для обеспечения их оптимальной координации.

Авторы выражают благодарность Н.В. Зубковой за помощь в получении дифракционного эксперимента и С.Ю. Стефановичу за исследование ГВГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00544).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Кристаллохимия безводных боратов. Изд-во МГУ, 1983. 215 с.
2. *Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. М.: Наука, 1983. 280 с.
3. *Иванова А.Г., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В.* // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 816.
4. *Stefanovich S.Yu.* // Extended Abstracts of Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO - Europe'94). Amsterdam, 1994. P. 249.
5. *Strunz H.* // Eur. J. Mineral. 1997. V. 9. P. 225.
6. *Dornberger-Schiff K.* // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. B. 3. S. 1.
7. *Grice J.D., Gault R.A., Van Velthuisen J., Pratt A.* // Can. Mineral. 1996. V. 34. P. 657.
8. *Grice J.D., Gault R.A., Van Velthuisen J.* // Can. Mineral. 2002. V. 40. P. 1675.
9. *Belokoneva E.L.* // Cryst. Rev. 2005. V. 11. P. 151.
10. *Novogrocki G., Penin N., Touboul M.* // Solid State Sci. 2003. V. 5. P. 795.