

Московский Государственный Университет им. Ломоносова

Геологический факультет

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии.

Бакалаврская работа

Гидротермальный синтез, рентгенографические исследования
и кристаллическая структура нового синтетического
стронциевого бората.

Выполнил студент 414 группы

А.Н.Старков

Руководитель
ведущий научн. сотр.,
д. хим. наук Е.Л. Белоконева,
старший научный сотр.
д.геол-мин.наук О.В.Димитрова

Оппонент
доцент Н.В.Зубкова

Москва 2007г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	Стр. 3
I. Литературный обзор.	4
1. Краткие сведения о минералогии и систематике классе боратов.	4
2. Нелинейно-оптические свойства кристаллов.	11
3. Структуры синтетических и природных боратов стронция.	14
II. Экспериментальная часть.	21
1. Краткие сведения о гидротермальном методе, использованном при получении исследованных фаз, и описание проведенных экспериментов.	21
2. Отборка кристаллов, съемка порошковых дифрактограмм, фазовая диагностика на основе базы данных PDF .	25
3. Влияние параметров гидротермального синтеза в исследованных системах на образование боратов.	29
4. Кристаллическая структура нового бората стронция.	32
Выводы.	34
Литература.	35
Приложение.	36

Введение.

При достаточно низкой концентрации бора в земной коре, составляющей всего доли процента, бораты сравнительно широко распространены в природе. Известно более двухсот минеральных видов природных боратов и большое количество синтетических соединений.

Бор, его кислородные и другие соединения используются в оптической и полупроводниковой технике, микроэлектронике, стекольной и керамической промышленности, в медицине и многих других областях науки и техники. В настоящее время после открытия нелинейно-оптических свойств бората бария BaB_2O_4 (ВВО), бората лития LiB_3O_5 (ЛВО), бората висмута BiB_3O_6 , характеризующихся большими значениями нелинейных коэффициентов, и которые используются или могут быть использованы в нелинейной оптике, интерес к поиску новых боратов резко возрос. Исследуются самые разные сложные многокомпонентные системы, в том числе со щелочноземельными металлами. Можно сказать, что боратные системы в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные для создания новых нелинейно-оптических материалов в виде монокристаллов, стекол и стекло-композитов.

Синтез в гидротермальных условиях – это один из распространенных методов получения новых соединений. Этим методом получены многие синтетические аналоги природных минералов. Их синтезу благоприятствует то, что для каждого минерала найдены условия перекристаллизации и составлены таблицы данных по растворимости в широком диапазоне температур и давлений в различных растворах. Метод гидротермального синтеза и был использован для получения боратов стронция.

Цель бакалаврской работы состоит в освоении метода гидротермального синтеза и проведении ряда экспериментов, рентгенографическом исследовании кристаллов из новых опытов для выявления известных и новых фаз на основе баз данных, установление зависимости изменения борокислородного аниона в структуре синтезированных соединений от изменения рН раствора, создаваемого минерализаторами различного состава, ознакомлении с приемами расшифровки кристаллических структур одной из новых фаз, а также в кристаллохимическом анализе ее строения.

Литературный обзор.

1. Краткие сведения о минералогии и систематике классе боратов.

Видообразующими катионами боратов служат в основном щелочноземельные (Ca^{2+} , Mg^{2+}), щелочные (Na^+), а также переходные металлы (Fe^{2+} , Mn^{2+}) и др. Роль дополнительных анионов играют группы $(\text{OH})^-$, Cl^- , реже F^- и др. Многие бораты являются водными. Бораты относятся к минералам с различными типами связей: ковалентные связи — в боратных анионных комплексах, ионные и водородные — между ними и катионами. Изоморфизм в боратах ограниченный; исключение составляют людвигит и борацит, для которых характерны широкие изоморфные замещения между Mg^{2+} и Fe^{2+} .

Бораты образуют кристаллически-зернистые, землистые и плотные скрытокристаллические, нередко радиально-лучистые, сферолитовые, волокнистые агрегаты, кристаллические корки и друзы совершенных кристаллов. Удлиненно-призматические и волокнистые кристаллы и агрегаты более характерны для минералов с цепочечной структурой. Большинство боратов имеет белую, сероватую или желтоватую окраску, за исключением Fe-содержащих людвигита и борацита. Кристаллы боратов часто прозрачны. Твердость большинства из них низкая и средняя - от 1 до 3 - 4, очень редко достигает 7 (борацит с каркасной структурой). Диагностика боратов не проста, особенно в землистых и плотных агрегатах. Многие из них похожи на сульфаты, карбонаты, фосфаты и глинистые минералы. Некоторые бораты люминесцируют в ультрафиолетовом свете и рентгеновских лучах.

Происхождение и типы месторождений боратов связано с магнезиальными скарнами (людвигит, котоит и др.) и с вулканической деятельностью, которые относят к эндогенным боратам. Основная масса боратов — осадочного происхождения и накапливается в бессточных озерах и лагунах морских бассейнов в условиях жаркого климата, а также связана с зонами выщелачивания соляных куполов, кораами выветривания гипсоносных толщ, с грязевым вулканизмом.

В крупных скоплениях бораты служат сырьем для получения бора. Соли бора и борная кислота употребляются в стекольной промышленности, металлургии, медицине, пищевой промышленности и в других отраслях хозяйства.

В структурном отношении бораты непохожи на силикаты, в которых кремний находится только в тетраэдрической координации, и характеризуются разнообразием анионных радикалов, в основе которых лежат треугольные и тетраэдрические комплексы. В боратах они встречаются в виде одиночных анионных групп (островов) или, сочетаясь друг с другом, образуют более сложные островные (двойные или кольцевые), цепочечные радикалы (рис.1). В анионных радикалах сложного строения в окружении B^{3+} наряду с ионами O^{2-} принимают участие группы $(OH)^-$. Рассмотрим две минералогические систематики боратов.

Согласно О.В.Кононову [1], бораты подразделяются следующим образом:

Бораты островной структуры

Бораты с изолированными борокислородными радикалами $[BO_4]^{5-}$ и $[BO_3]^{3-}$

Простые

Группа синхалита: синхалит $Mg[BO_4]$

Группа котоита: котоит $Mg_3[BO_3]_2$

С добавочными анионами

Группа еремеевита: еремеевит $A_{16}[BO_3]_5(OH)_3$

Группа людвигита: людвигит $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$

Группа флюоборита: флюоборит $Mg_3[BO_3](OH, F)_3$

Водные

Группа пентагидроборита: пентагидроборит $Ca[B(OH)_4]_2 \cdot H_2O$

Группа сульфоборита: сульфоборит $Mg_3[BO_2(OH)_2][SO_4] \cdot 4H_2O$

Бораты со двояными и кольцевыми борокислородными радикалами $[B_2O_5]^{4-}$, $[B_2O_4(OH)]^{3-}$ и др.

Простые

Группа суанита: суанит $Mg_2[B_2O_5]$ (мон. с), пинноит $Mg[B_2O(OH)_6]$

С добавочными анионами

Группа ашарита: ашарит $Mg_2[B_2O_4(OH)](OH)$

Водные

Группа индерита: индерит $Mg[B_2BO_3(OH)_5] \cdot 5H_2O$, $Ca[B_2BO_3(OH)_5] \cdot 4H_2O$

Группа буры: бура $Na_2[B_2B_2O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$

Группа калиборита: калиборит $\text{KMg}_2[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2[\text{B}_5\text{O}_6(\text{O})_n] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Бораты цепочечной структуры

Простые

Группа кальциборита: кальциборит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}_4]$

Водные.

Группа гидроборацита: гидроборацит $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{VO}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Группа колеманита: колеманит $\text{Ca}[\text{B}_2\text{VO}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Группа пандермита: пандермит $\text{Ca}[\text{B}_4\text{VO}_7(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Группа улексита: улексит $\text{NaCa}[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

преображенскит $\text{Mg}_3[\text{B}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Бораты слоистой структуры

Простые Группа сассолина: сассолин $\text{H}_3[\text{BO}_3]$

Бораты каркасной структуры

Простые Группа метаборита: метаборит HBO_2

С добавочными анионами Группа борацита: борацит $\text{Mg}_3[\text{B}_3\text{B}_4\text{O}_{12}]\text{OCl}$

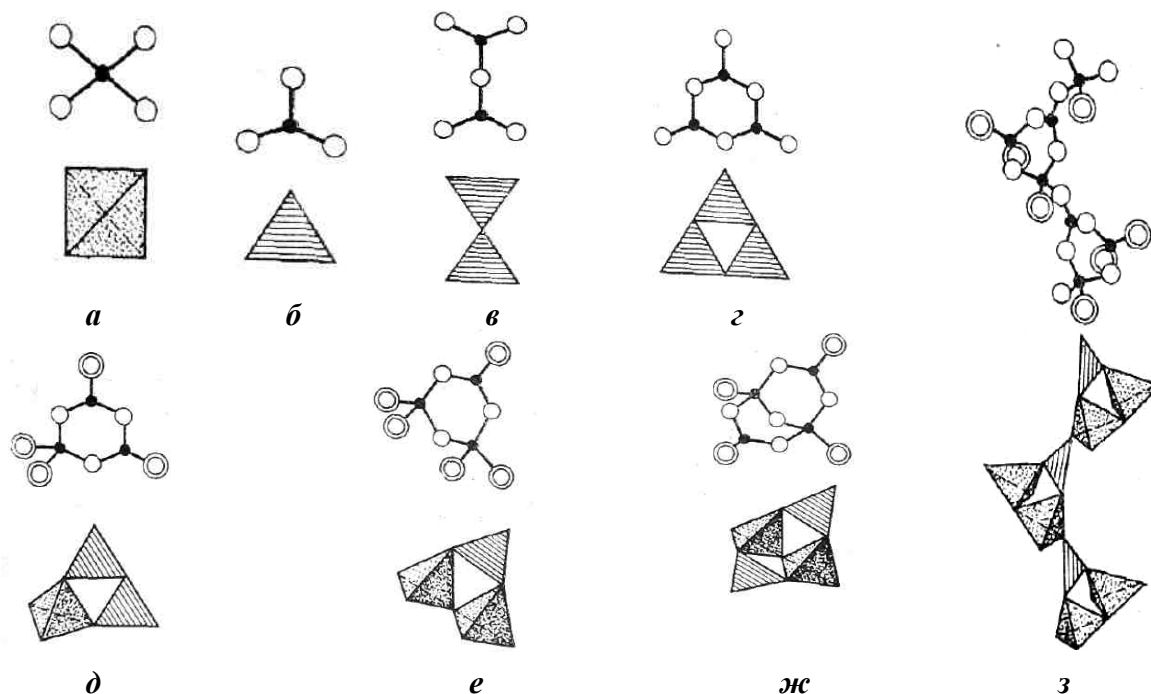


Рис.1 [1] . Основные типы анионных радикалов в боратах :

a — тетраэдр $[\text{BO}_4]^{5-}$, *б* — треугольник $[\text{BO}_3]^{3-}$, *в* — сдвоенный треугольник $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$, *z* — тройное кольцо $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, *д* — тройное кольцо $[\text{BB}_2\text{O}_6(\text{OH})_4]^{-}$, *е* — тройное кольцо $[\text{BB}_2\text{O}_3(\text{OH}_5)]^{2-}$, *ж* — четверное кольцо $[\text{B}_2\text{V}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, *з* — цепочка $[\text{B}_2\text{VO}_4(\text{OH})_3]^{2-}$

Минералогическая классификация боратов согласно И.Костову [2] построена по принципу выделения в минералах главных катионов, наличия или отсутствия воды, а также добавочных анионов. По этому принципу выделяются ряд ассоциаций, а в них группы, представленные в следующем виде:

а. Be-Al-Mg-ассоциация:

1. Группа гамбергита — флюоборита.
2. Группа котоита — суссексита.

б. Mg-Ca-Na-ассоциация:

1. Группа людвигита.
2. Группа борацита.
3. Группа индерита — гидроборацита.
4. Группа колеманита.
5. Группа лардереллита — улексита.
6. Группа кернита — буры.

в. Бораты меди и других элементов:

7. Группа хилгардита.
8. Группа сульфоборита.

а. Be-Al-Mg-ассоциация

1. Группа гамбергита – флюоборита

В эту группу входят следующие минералы:

Гамберgit $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH})$
Еерборит $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH}, \text{F}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
Флюоборит $\text{Mg}_3\text{VO}_3(\text{FOH})_3$
Бремеовит $\text{Al}_6\text{B}_5\text{O}_{15}(\text{OH})_3$
Нордепгасльдит CaSn_2O_6

2. Группа котоита – суссексита

Сюда относятся:

Синхалит MgAlBO_4
Бехиерит $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{BO}_4$
Котоит $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$
Суанит $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$
Суссексит $\text{MnVO}_2(\text{OH})$
Ашарит (ссаибелиит) $\text{MgVO}_2(\text{OH})$

Ровеит $MnCaB_2O_4(OH)_2$
Визерит $Mn_4B_2O_5(OH, Cl)_4$
Йохачидолит $Ca_3Na_2Al_4B_6O_{14}(OH)F_5$

Алюмоферроашарит - содержит Al. *Сибирским* $CaHBO_3$. Установлен в гранат-везувиановых скарпах вместе с турмалином, аксинитом, датолитом и данбурином. Описываемые минералы встречаются в контактово-метасоматических месторождениях и гидротермальных жилах в тесной ассоциации с флюоборитом и минералами группы людвигита.

б. Mg-Ca-Na-ассоциация.

1. Группа людвигита

Людвигит $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}(BO_3)_2O_2$
Вонсенит $(Fe^{2+}, Mg)_2Fe^{3+}(BO_3)_2O_2$
Хульсит $Fe_4(Fe, Sn)(B_2O_6)(O, OH)_3$
Варвикит $(Mg, Fe)_3Ti(B_2O_6)O_2$
Пинакиолит $Mg_3Mn_3(B_2O_6)O_4$

Минералы рассматриваемой группы образуются при довольно высокой, температуре в контактово-метаморфических месторождениях, залегающих в известняках, и ассоциируют с магнетитом, диопсидом, форстеритом, хондродитом, флюоборитом, ашаритом и другими. Широко известные месторождения этих минералов — Моравица в Банате, Румыния; Хол-Кол в Суане, Корея; Норберг в Норвегии; Варвик в штате Нью-Йорк (отсюда и название варвикит), США и другие места.

2. Группа борацита

Два минерала данной группы — *борацит* $Mg_3B_7O_{13}Cl$ и *родицит* $KNaLi_4Al_4Be_3B_{10}O_{27}$ аналогичны по габитусу и свойствам. Борацит встречается, в осадочных месторождениях сульфатов и галогенидов, примером служат карналлитовые и каинитовые слои Штасфурта, ангидритовые и гипсовые месторождения Ганновера, соляной купол Люнебурга, соляной купол Чокто в Луизиане и др.

3. Группа индерита - гидроборацита

В названную группу входят следующие водные бораты:

Пинноит $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$
Аксаит $MgB_6O_{10} \cdot 5H_2O$
Преображенскит $Mg_3B_{10}O_{18} \cdot 4,5H_2O$
Курнаковит $Mg_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
Индерит $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$
Макаллистерит $Mg_2B_{12}O_{20} \cdot 15H_2O$
Лессерит $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$

Галургит $Mg_2B_8O_{14} \cdot 5H_2O$
Уайтменит $Mg_9B_2O_{12} \cdot 8H_2O$
Гидроборацит $CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$
Индерборит $CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$
Курчатовит $Ca_6Mg_5MnB_{12}O_{30}$

Все минералы этой группы, подобно большинству боратов, описываемых на последующих страницах, представляют собой типичные седиментогенные продукты. В довольно больших количествах они установлены на озере Индер, бывшем СССР; в Штасфурте, ГДР; в Пандерме, Турция; Бороне, Калифорния, США, и в других месторождениях боратов.

4. Группа колеманита

К группе колеманита относятся следующие минералы:

Фабианит $CaB_3O_5 \cdot 5H_2O$
Коржинскит $CaB_2O_4 \cdot H_2O$
Колеманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$
Мейергофферит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$
Иньоит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$
Уралборит $CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$
Нифонтовит $CaB_2O_4 \cdot 2 - 3H_2O$
Фроловит $CaB_2O_4 \cdot 3H_2O$
Пентагидроборит $CaB_2O_4 \cdot 5H_2O$
Кургантаит $(Sr, Ca)_2B_4O_8 \cdot H_2O$
Кальциборит $Ca_5B_8O_{17}$
Витчит $SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O$
Танеллит $SrB_6O_{10} \cdot 4H_2O$
Говерит $CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$
Ноблеит $CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$
Джинорит $Ca_2B_{14}O_{23} \cdot 8H_2O$
Присеит (пандермит) $Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$

Стронциоджиноритом называют разновидность джинорита, обогащенную стронцием.

За исключением кальциборита, который встречается в контактово-метаморфических месторождениях, залегающих в известняках, все остальные минералы этой группы ассоциируют с осадочными образованиями. Главным минералом группы является колеманит.

5. Группа лардереллита - улексита

В состав этой группы входят следующие водные бораты:

Лардереллит $(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 5H_2O$
Аммониоборит $(NH_4)_2B_{10}O_{16} \cdot 5H_2O$
Калиборит $KMgB_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$
Пробертит $NaCaB_5O_9 \cdot 5H_2O$
Улексит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$

Ривадавит $\text{Na}_6\text{MgB}_{24}\text{O}_{40}\cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Первые два минерала представляют собой продукты фумарольной деятельности, а остальные характеризуются седиментогенным происхождением и встречаются в соляных заливах и высыхающих соляных озерах .

6. Группа кернита - буры

Минералы данной группы представлены только водными боратами натрия:

амегинит $\text{NaB}_3\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

кернит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

тинкалконит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

сборджит $\text{NaB}_5\text{O}_8\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

бирингучит(гоэферит) $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

назинит $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

эзкуррит $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

в. Бораты меди и других элементов

1. Группа хильгардита

хильгардит $\text{Ca}_8(\text{B}_6\text{O}_{11})\text{Cl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

парахильгардит $\text{Ca}_8(\text{B}_6\text{O}_{11})\text{Cl}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

стронциохильгардит $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}$

бандилит $\text{Cu}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$ и теоплеит $\text{Na}_2\text{B}(\text{OH})_4\text{Cl}$

2. Группа сульфоборита

В состав этой группы входят следующие редко встречающиеся бораты с добавочными анионами:

сульфоборит $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_5[\text{SO}_4]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$

хейдорнит $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2[\text{SO}_4]_2\text{Cl}$

симанит $\text{Mn}_3\text{BO}_3[\text{PO}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

люнебургит $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6[\text{PO}_4]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

кахнит $\text{Ca}_2\text{B}(\text{OH})_4[\text{AsO}_4]$

К этой же группе следует отнести *годефруаит* $\text{Ca}_8\text{Mn}_5(\text{BO}_3)_6(\text{CO}_3)_2(\text{O},\text{OH})_6$, *сахнит* $\text{Ca}_{12}\text{Mg}_4(\text{BO}_3)_7[\text{CO}_3]_4\text{Cl}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *боркарнит* $\text{Ca}_4\text{Mg}_8\text{H}_6(\text{BO}_3)_4[\text{CO}_3]_2$ и *терругит*.

Одна из первых структурных классификаций боратов принадлежит Теннисон [3]. Однако попытка классифицировать бораты как силикаты по степени конденсации В-О-радикала оказалась неудачной, поскольку натолкнулась на серьезные трудности уже на стадии цепочечных радикалов и осталась фактически незавершенной. В настоящее время принята структурная классификация боратов на основе группировок из $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольников

и $[\text{BO}_4]^{5-}$ - тетраэдров или структурных блоков: моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексабораты [4,5]. Аналогично кремнекислородным тетраэдрам силикатов, группировки из борокислородных треугольников и тетраэдров, соединяясь, могут образовывать цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные структуры. Этот подход развивается с использованием топологии и симметрии исходных блоков, что позволило уточнить и развить систематику [6].

2. Генерация оптических гармоник в нелинейных кристаллах.

Создание в начале 60-х годов XX века мощных источников когерентного оптического излучения (лазеров или оптических квантовых генераторов (ОКГ)) открыло огромное количество научных и технических возможностей. Среди них особое место занимает целая область физики – *нелинейная оптика*. [7].

В «долазерный» период своего развития оптика имела дело с такими явлениями, как поглощение света веществом, отражение его от границ раздела сред, рассеяние излучения на различных неоднородностях, интерференционные и дифракционные эффекты и т.д. Главными факторами, определяющими характеристики этих процессов, являлись частота и поляризация световой волны. Такой ее параметр как амплитуда в подавляющем большинстве оптических эффектов не влиял на характер явления. Количественные, а тем более качественные результаты экспериментов, проводимых с нелазерными источниками света, не зависели от интенсивности излучения, какие бы максимально мощные излучатели не использовались.

Лазеры способны обеспечить интенсивности света до $10^8 - 10^{11}$ Вт/см², что в $10^9 - 10^{10}$ раз выше, чем интенсивностей достигаемых обычными источниками. Эксперименты с такими плотностями потока световых волн привели к открытию новых черт у уже известных оптических явлений, например в рассеянии света на внутримолекулярных колебаниях (комбинационное рассеяние), и в рассеянии света на акустических волнах (рассеяние Мандельштама-Бриллюэна). Однако самое главное, эти эксперименты обнаружили целый ряд совершенно новых оптических явлений не известных ранее в «долазерной» оптике – это генерация суммарных и разностных частот в оптическом диапазоне (синонимы: параметрическое преобразование частоты вверх или вниз, ап- или даун-конверсия), самофокусировка и самодифракция света, просветление или затемнение оптической среды и др..

Оптические эффекты, характер которых зависит от интенсивности излучения, называются *нелинейными*, а область оптики, изучающую такие явления, - оптику мощных

световых потоков, называют *нелинейной оптикой*. Оптику же слабых световых потоков, в которой уровень интенсивностей несущественен, называют *линейной оптикой*.

Практическим результатом исследований генерации суммарных частот явилось создание высокоэффективных (с КПД более 50%) удвоителей частоты лазерного излучения и каскадных умножителей на третью, четвертую, пятую и более высокие гармоники, которые находят широкое применение в самых разных областях науки и техники.

1. Нелинейная поляризация.

Эффект генерации суммарных частот заключается в том, что при поступлении в среду излучений на частотах ω_1 и ω_2 на выходе возникает электромагнитная волна с частотой ω_3 .

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad 1)$$

Если $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, т.е. в среду поступает волны одной частоты, то излучение на суммарной частоте является их второй гармоникой

$$\omega + \omega = 2\omega \quad 2)$$

Рассмотрим причину появления этого эффекта. Взаимодействие световой волны с веществом на классическом языке описывается вектором поляризации \mathbf{P} . Эта поляризация, вообще говоря, является некоторой функцией $\mathbf{P} = f(\mathbf{E})$ напряженности электрического поля \mathbf{E} световой волны. В приближении соответствующем области линейной оптики поляризация связана с напряженностью поля \mathbf{E} линейно

$$\mathbf{P} = \kappa \mathbf{E} \quad 3)$$

Такое приближение достаточно хорошо работает для не очень высоких значений \mathbf{E} , т.е. для интенсивностей обеспечиваемых обычными, не лазерными источниками света даже самыми мощными. При воздействии на среду лазерного излучения с достаточно высокой плотностью потока соотношение 3) может уже не выполняться. Если отличие связи поляризации \mathbf{P} и поля \mathbf{E} от линейной не слишком велико (а именно так обстоит дело даже в сильных лазерных полях), то функцию $\mathbf{P} = f(\mathbf{E})$ можно представить в виде ряда

$$\mathbf{P} = \kappa \mathbf{E} + \chi \mathbf{E}\mathbf{E} + \vartheta \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad 4)$$

Первый член его является линейной, а остальные - нелинейной составляющей поляризации. Отношение каждого последующего члена ряда к предыдущему $\sim 1/E_{\text{ампл}}$, т.е. последующие члены ряда быстро уменьшаются. Переход от линейной связи $\mathbf{P} = \kappa \mathbf{E}$ к нелинейной заставляет пересмотреть все основные аспекты взаимодействия светового излучения с веществом.

Величину χ и ϑ называют эффективной нелинейной поляризуемостью среды. Появление второй гармоники связано с квадратичным членом $\chi \mathbf{E}\mathbf{E}$ в разложении 4) поляризации \mathbf{P} по степеням электрического поля световой волны. Если в среду входит гармоническая световая волна вида $\mathbf{E} = A \cos(\omega t - kz)$, то в силу 4) переизлученное поле в

среде будет содержать не только частоту ω , но и ее гармоники на частотах 2ω , 3ω и т.д.. Величину χ (тензор третьего ранга) называют квадратичной нелинейной поляризуемостью вещества. Необходимым условием генерации второй гармоники (ГВГ) является отличие χ от нуля. Это осуществляется в анизотропных средах, не имеющих центра симметрии. Действительно, если вещество изотропно, или имеет центр симметрии, то при изменении направления приложенного электрического поля E поляризация P должна менять знак. Чтобы удовлетворить этому требованию, члены, содержащие четные степени в разложении 4), должны отсутствовать, т.е. величина χ должна быть равной нулю.

2. Генерация второй оптической гармоники (ГВГ).

Как уже упоминалось, ГВГ есть частный случай для взаимодействия вида 2) когда $\omega_1 = \omega_2 = \omega$.

Интенсивность излучения второй гармоники при точной настройке на синхронизм пропорциональна квадрату интенсивности основной частоты и квадрату длины нелинейного кристалла

$$I_{2\omega} = k (I_{\omega})^2 l^2 \quad 5)$$

Коэффициент $k = k(\chi, \omega_i, n_i)$ характеризует «качество» нелинейного оптического кристалла. Он зависит от эффективной нелинейной поляризуемости среды χ (см. разложение 4)), от частот взаимодействующих волн ω_i , от показателей преломления среды n_i и т.д.

Одними из наиболее известных нелинейно-оптических кристаллов являются дигидрофосфат калия KN_2PO_4 (техническое название - КДП) - это одноосный, отрицательный пьезокристалл. КДП и АДП ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) - первые кристаллы, в которых была получена синхронная ГВГ. Отработаны методики выращивания их из водных растворов, что позволяет получить монокристаллы высокого оптического качества объемом до нескольких кубических дециметров. КДП обладает высокой лучевой прочностью, очень низким уровнем поглощения в области прозрачности и слабой температурной зависимостью $n(T)$ показателя преломления. Благодаря этим свойствам КДП применяется в качестве умножителя частоты греющего излучения в крупных лазерных термоядерных установках, где переход в коротковолновую часть спектра улучшают условия нагрева мишени. Эффективность преобразования во вторую гармонику для уровня интенсивностей излучения таких устройств достигает 60%. К недостаткам КДП следует отнести его гигроскопичность, что требует принятия при работе с ним соответствующих мер.

Вторым известным кристаллом является ниобат лития LiNbO_3 , также одноосный, отрицательный кристалл. Диапазон прозрачности 0,4–5 мкм. Показатели преломления этого кристалла существенно зависят еще и от температуры. Этот кристалл выращивают методом

вытягивания из расплава, он стоек к влаге, но его размеры с требуемым оптическим качеством существенно меньше, чем у КДП. Лучевая прочность не уступает последнему. Коэффициент «качества» $k(\chi, \omega_i, n_i)$ ниобата в 5-8 раз выше, чем у КДП, но температурная зависимость показателя преломления и несколько более высокий уровень поглощения в области прозрачности приводят к нарушению условия фазового синхронизма из-за быстрого разогрева кристалла при действии на него излучения с предельно высокой интенсивностью, например такого как излучение лазерных термоядерных установок. Вместе с тем, благодаря этой температурной зависимости, ниобат лития позволяет реализовать выгодный синхронизм ГВГ для излучения с длиной волны около 1 мкм при термостатировании его при температурах 70°-90°С.

В качестве генератора основного излучения для исследований ГВГ в кристаллах используется импульсный твердотельный лазер на кристалле иттрий-алюминиевого граната легированного неодимом (YAG : Nd³⁺). Источником лазерного излучения являются ионы неодима.

Все полученные в работе новые кристаллы боратов стронция исследовались на предмет наличия или отсутствия ГВГ д.ф.-м.наук С.Ю.Стефановичем в Физико-химическом Институте им. Карпова. Это позволило определить являются ли кристаллы центросимметричными или нет, а также выявить перспективные для дальнейшего применения фазы.

2. Структуры синтетических и природных боратов стронция

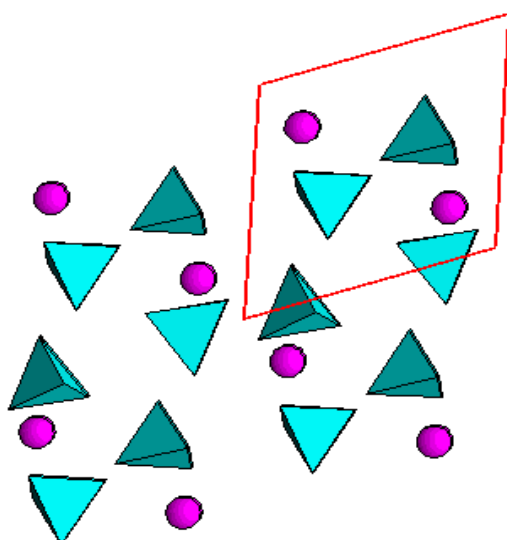
Среди боратов стронция, синтетических и природных, известны 10 представителей. Они систематизированы в таблице 1 в соответствии с принципом Крист и Кларк [4] – т.е. на основе структурного блока, а затем по степени его конденсации. Известны два бората стронция с изолированными тетраэдрами В(ОН)₄. Это соединения 1 и 2 из таблицы 1. Их структуры показаны на рис. 2 а,б .

Оба бората, триклинный и моноклинный [8], [9], содержат изолированные тетраэдры. В моноклинном можно выделить слоевые элементы, в которых расположены крупные катионы и тетраэдры.

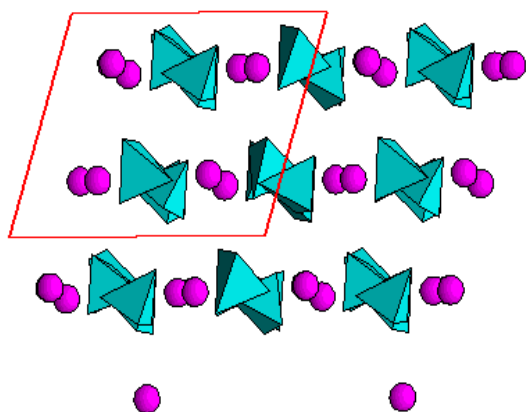
Таблица 1. Краткие сведения об известных водных и безводных боратах Sr.

№	Соединение	Параметры: a, b, c , (Å) α, β, γ (°)	Пространственная группа	Тип В-О радикала
Монобораты, структурный блок - 1[1Т]				
1	$\text{Sr}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$	$a=9.930$ $b=16.050$ $c=8.240$ $\beta=107.3$	$P12_1/n1$	изолированные тетраэдры $\text{B}(\text{OH})_4$
2	$\text{Sr}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$	$a=8.350$ $b=5.880$ $c=7.860$ $\alpha=108.3$ $\beta=80.0$ $\gamma=65.8$	$P-1$	изолированные тетраэдры $\text{B}(\text{OH})_4$
3	$\text{Sr}[\text{B}_4\text{O}_7]$	$a=4.237$ $b=4.431$ $c=10.706$	$P2_1nm$	каркас
4	$\text{Sr}[\text{B}_2\text{O}_4]$	$a=9.212$	$Pa3$	каркас
Дибораты, структурный блок 2[2Δ]				
5	$\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	$a=7.719$ $b=5.341$ $c=11.873$ $\beta=92.7$	$P2_1/c$	изолированный блок
6	SrB_2O_4	$a=12.014$ $b=4.339$ $c=6.586$	$Pbcn$	цепочка
Пентабораты, структурный блок - 5[2Т+3Δ]+ дополнительные изолированные треугольники 1[1Δ]				
7	витчит, $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$a=20.860$ $b=11.740$ $c=6.652$ $\beta=92.1$	Aa	слой
8	р-витчит, $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$a=6.700$ $b=20.800$ $c=6.600$ $\beta=119$	$P2_1$	слой

Гексабораты, структурный блок $6[3T+3\Delta]$ с разветвлением из двух треугольников $2[2\Delta]$ или без него				
9	стронциоборит $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})\cdot\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$	$a=9.909$ $b=8.130$ $c=7.623$ $\beta=108.4$	$P2_1$	слой с двумя разветвлениями из двух треугольников $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3$
10	таннелит $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$a=14.390$ $b=8.213$ $c=9.934$ $\beta=108.4$	$P2_1/a$	слой



(a)



(б)

Рис.2 $\text{Sr}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ (а) триклинный, (б) моноклинный, проекции ac , показаны тетраэдры $\text{B}(\text{OH})_4$, атомы Sr даны шарами.

Согласно имеющимся данным, известны два каркасных бората, построенных на основе VO_4 -тетраэдров, это SrB_4O_7 [10] и высокобарный SrB_2O_4 [11]. Их структуры представлены на рис.3 и 4.

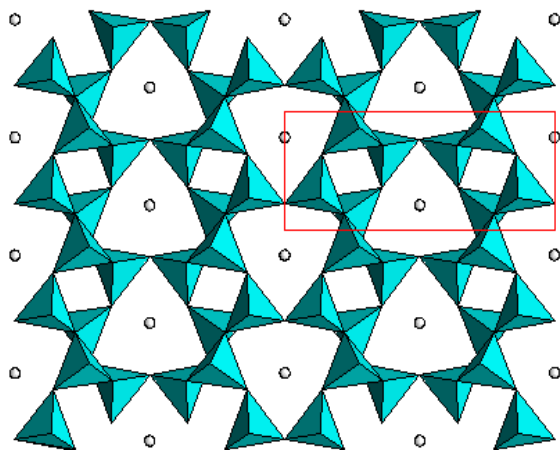


Рис.3.Проекция ab , показаны VO_4 -тетраэры, атомы Sr даны шарами.

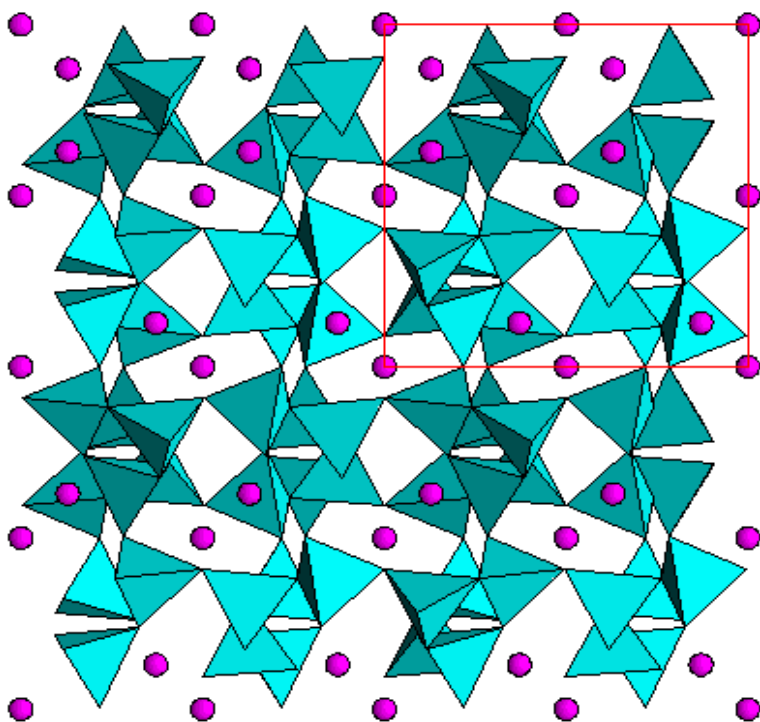


Рис.4.Проекция ab , показаны VO_4 -тетраэры, атомы Sr даны шарами.

Как это видно из рисунка, высокобарная модификация, как это и должно быть, отличается более высокой плотностью каркаса. Оба соединения не имеют центра инверсии и для первой известны нелинейно-оптические свойства.

Помимо моноборатов различной степени конденсации, известны дибораты стронция, это соединение с изолированной группой из двух треугольников $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [12] и цепочечный борат SrB_2O_4 , [13] в звене цепочки которого имеются два VO_3 -треугольника. Их структуры даны на рис. 5 и 6.

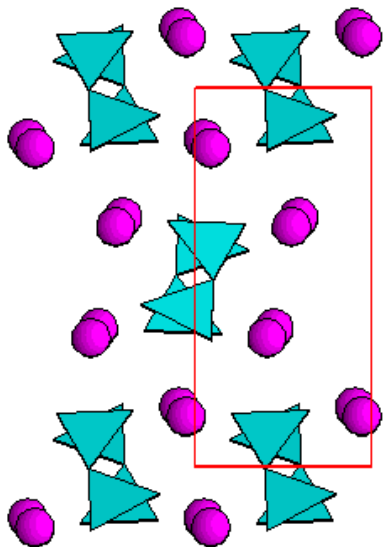


Рис.5. $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, показаны VO_3 -треугольники и атомы Sr даны шарами.

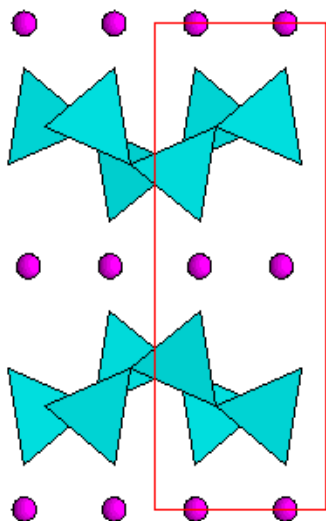


Рис.6. SrB_2O_4 , показаны VO_3 -треугольники и атомы Sr даны шарами, цепочки вытянуты вдоль оси b .

Среди боратов стронция нет ни тетра-, ни триборатов. Из пентаборатов стронция известен минерал витчит $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot \text{B}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, структура которого была исследована в работе [14]. Это слоистый борат, построенный на основе блока $5[2\text{T}+3\Delta]$. Его структура представлена на рис.7.

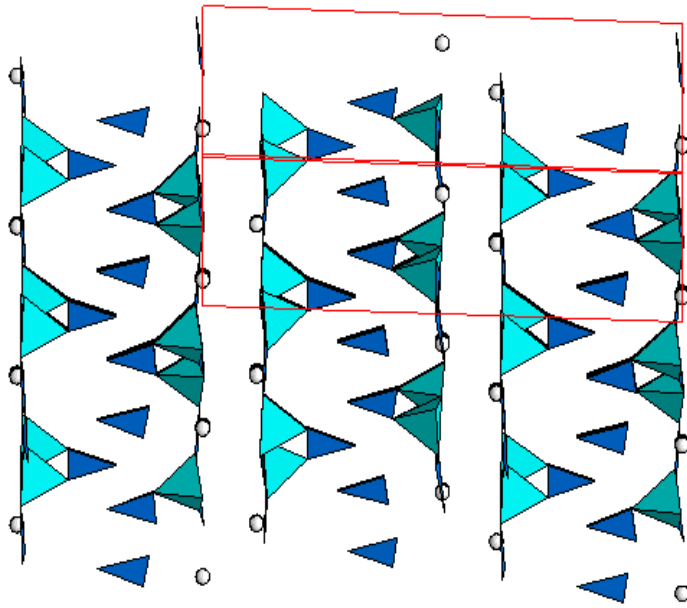


Рис.7. Диагональная проекция структуры витчита.

В межслоевом пространстве находятся дополнительные BO_3 -треугольники, а также крупные катионы Sr. Помимо витчита, известна его разновидность, р-витчит $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{B}(\text{OH})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [15], структура которого представлена на рис.8.

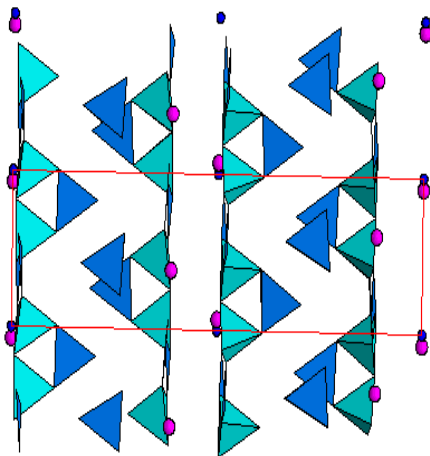


Рис.8 Проекция *ab* структуры р-витчита.

Структуры весьма сходны между собой, и в межслоевом пространстве также расположены BO_3 -треугольники и крупные катионы Sr. В рамках близких решеток можно выбрать сходные вектора в псевдотригональными осями ~ 6.6 , однако в обеих моноклинных структурах разные направления являются особыми направлениями (ось $\sim 11\text{\AA}$ и ось $\sim 20\text{\AA}$ соответственно).

Минерал стронциоборит $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_3]$ [16] является гексаборатом, слой которого построен на основе блока $6[3\text{T}+3\Delta]$. К слою прикреплена диборатная группа из 2-х треугольников, т.е. это радикал с разветвлением (рис.9).

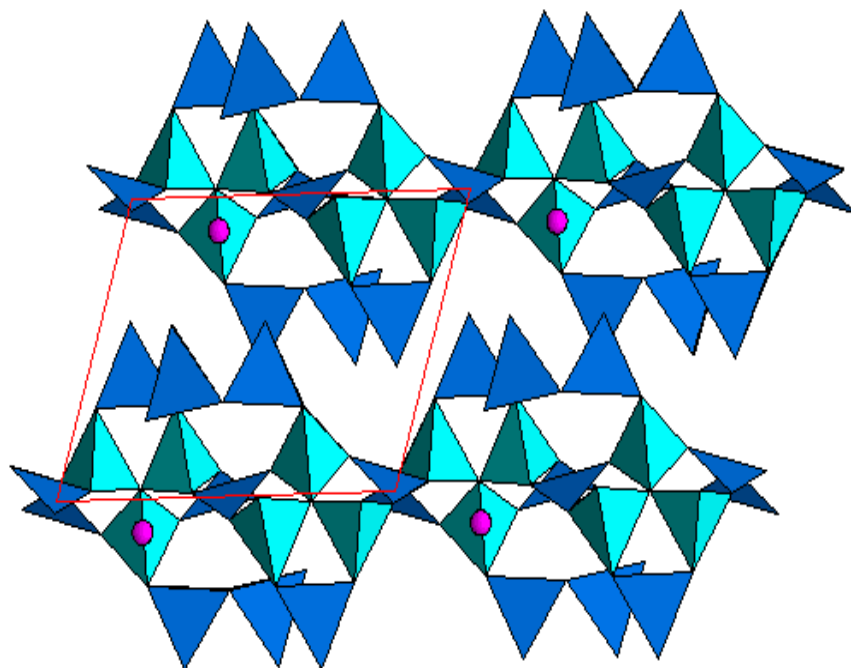


Рис.9. Проекция ab стронциоборита.

Второй известный минерал стронция в группе гексаборатов это таннелит $\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [17], построенный на основе того же блока и являющийся слоевым гексаборатом, но уже без разветвления радикалов. Те же самые слои в таннелите переложены лишь крупными катионами и молекулами воды.

Таким образом, рассмотрение известных структур боратов стронция показывает, что для природных соединений характерны, как правило, пента- и гексабораты, обладающие слоевой структурой. Для крупного катиона стронция место в межпакетном пространстве данной структуры является устойчивым.

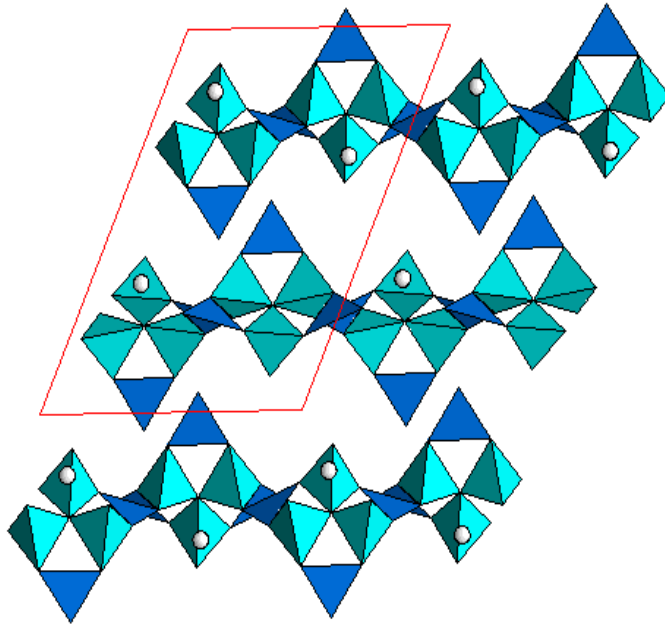


Рис.10. Проекция *ac* таннелита.

II Экспериментальная часть.

1.Краткие сведения о гидротермальном методе, использованном при получении исследованных фаз, и описание проведенных экспериментов.

Термин «гидротермальный» имеет геологическое происхождение. Минерал, образованные в постмагматической стадии минералообразования в присутствии воды при повышенных температурах и давлениях, относят к минералам гидротермального происхождения. Первые разработки гидротермального метода выращивания монокристаллов были сделаны Сенармоном и Специя, выращивавшими кристаллы кварца. Этот способ характеризуется наличием водной среды, температур выше 100°C и давлений выше атмосферного.

Методы получения кристаллов в гидротермальных условиях, как и все другие методы выращивания из раствора, основан на использовании зависимости равновесной концентрации (C_A) кристаллизующего вещества, а в растворе от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: давлении, температуры, концентрации растворителя (C_B). Особенностью гидротермального способа получения кристаллов является применение кристаллизатора В, который вводят в систему А-Н₂О для увеличения растворимости

труднорастворимого компонента А. Минерализатор часто называют растворителем, но растворителем является раствор минерализатора В - H_2O . Ростовые системы являются минимум трехкомпонентными, типа А-В- H_2O , где А-соединение, кристаллы которого необходимо получить; В-хорошо растворимое соединение – минерализатор.

Таким образом, сущность гидротермального метода получения кристаллов - создание условий (за счет высоких температур, давлений и добавления минерализатора), позволяющих перевести в растворимое состояние кристаллизуемое вещество, обеспечив необходимое перенасыщение раствора и кристаллизацию исследуемого вещества. Величиной пересыщения можно управлять, изменяя параметры системы, определяющие растворимость исследуемого вещества (температуру, давление, тип и концентрацию минерализатора), а также перепад температур между зоной растворения и зоной роста. Гидротермальный метод позволяет получать кристаллы соединений, обладающих высокими температурами плавления, при температурах, значительно низких, а также соединений, получение которых другими методами невозможно. Среди методов гидротермального выращивания кристаллов, выделяются метод температурного перепада, метод метастабильной фазы и метод спонтанной кристаллизации, который использовался нами для получения кристаллов[18].

В ходе эксперимента использовалась установка с печью сопротивления, которая представляет собой огнеупорную трубу с намотанным на нее нихромовым ленточным нагревателем, отделенным от корпуса печи слоем асбеста. Печь рассчитана на температуру не выше $700^{\circ}C$. Температура регулировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, которая выводилась на потенциометр РИФ-101.

Автоклавы или сосуды высокого давления, в которых происходит кристаллизация, должны удовлетворять ряду требований:

- а) выдерживать одновременно высокие температуры и давления в течение длительного времени.
- б) быть удобным и безопасным в эксплуатации и достаточно простым в изготовлении.
- в) материал автоклава должен быть инертным по отношению к растворителям.

Автоклавы, используемые для проведения опытов, были стандартными и представляли собой толстостенный стальной цилиндр с внешней упорной гайкой и сменной футеровкой. Синтез требует специальных мер защиты стенок автоклава от коррозии, вызываемой большинством растворов. Для предотвращения загрязнения кристаллизации среды применялись специальные защитные вкладыши - футеровку. В качестве материала для их изготовления использовался фторопласт.

Гидротермальный синтез боратов проводился при температурах 250-280° С и давлениях 70-100 атм, в условиях, соответствующих минералообразованию среднетемпературных боратов.

Опыты проводилось в изотермическом режиме при Т 250-280°С и давлении 70-100 атм. Нижний предел температуры ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний - возможностями аппаратуры. Продолжительность опытов(18-20 суток) выбрана из расчета полного завершения реакции. Коэффициент заполнения автоклава выбирали таким образом, чтобы давление оставалось постоянным.

Формула для расчета коэффициента заполнения:

$$f = V_p / (V_a - V_m), \text{ где}$$

V_p - внутренний объем реактора (в см³)

V_a - суммарный объем шихты, стенок вкладыша и т.д (в см³)

V_m - объем раствора (в см³)

В опытах использовались автоклавы с объемом ампул 4 в см³ и 15 в см³ .(рис.11, 12) Шихта засыпалась в автоклав, объем которого рассчитывался по формуле приведенной выше, и заливалась растворителем Н₂О с таким расчетом, чтобы давление составляло 70-100 атм. Затем герметично закрытые автоклавы помещались в печь, нагревались до нужной температуры (250-280°С) и выдерживались в течение 18-20 суток. В части опытов в растворе присутствовали минерализаторы - ионы Cl⁻¹, CO₃⁻², B₂O₃⁻³, Na⁺, Cs⁺, которые вводились в раствор в виде кислот и солей с концентрацией не превышающей 20%.

В ходе эксперимента используется установка с печью сопротивления (рис.11), которая представляет собой огнеупорную трубу с намотанным на нее нихромовым ленточным нагревателем, отделенным от корпуса печи слоем асбеста.

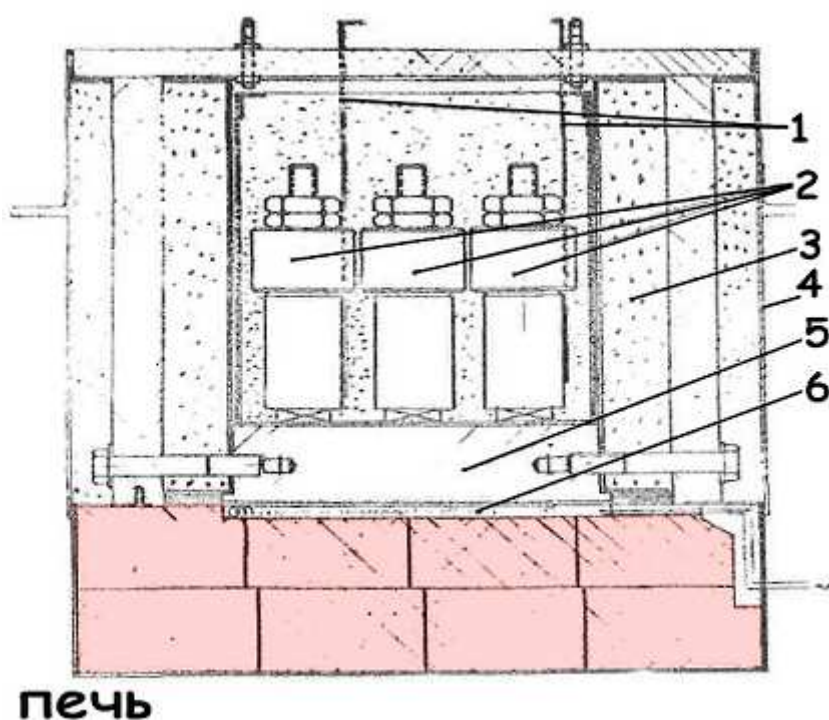


Рис.11. Печь для гидротермального синтеза.

1- термопары, 2- автоклавы, 3- термоизоляция, 4- корпус, 5- стальная плита, 6- нагреватель.

Температура нагревания регулируется с помощью хромель – алюмелевой термопары, которая выводится на потенциометр РИФ – 101. Печь рассчитана на работу при температуре не выше 700°C .

После выключения печи автоклавы сутки охлаждались до комнатной температуры, после чего открывались и их содержимое промывалось горячей водой, для полного удаления растворимых фаз, которые могут остаться в реакционном объеме. После тщательной просушки и уже без нагревания полученное кристаллическое вещество анализировалось под бинокулярным микроскопом - для предварительной сортировки.

Все эксперименты по синтезу новых фаз проводились в помещении лаборатории по гидротермальному синтезу, на Моховой. Предварительная обработка полученных образцов проводилась там же.

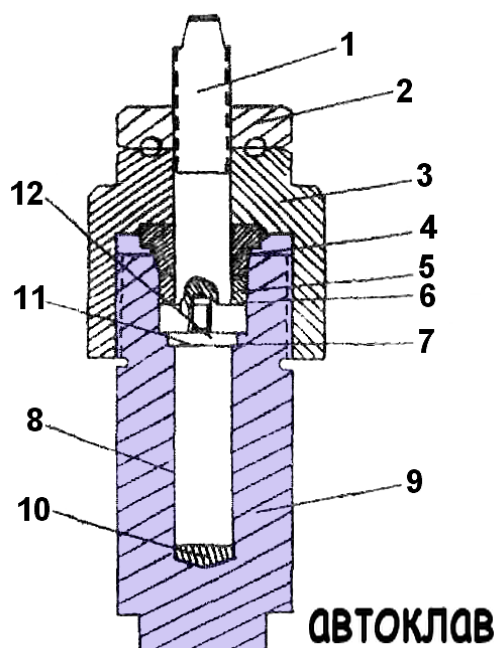


Рис.12. Автоклав объемом 15 см³ со сменной футеровкой

1.Обтюратор, 2.Нажимная гайка, 3.Упорная гайка, 4.Конусное кольцо, 5.Упорное кольцо, 6.Уплотнение (медь), 7.Тефлоновый конус (пробка), 8.Футеровочный вкладыш, 9.Корпус, 10.Упорные прокладки, 11.Крышка вкладыша, 12. Винт.

Во многих случаях синтез проводят в агрессивных средах (кислоты, щелочи) и требуется создание специальных условий для работы с ними. Для защиты стенок реактора от коррозии применяют различного типа специальные защитные футеровки (вкладыши). В качестве материалов для футеровок в наших экспериментах для температур меньше 300°С используется фторопласт, для температур больше 300°С медь - в щелочных, и титан - в кислых средах. Для достижения нужного давления в автоклаве объем раствора рассчитывается по таблицам Кеннеди, определяющим зависимость давления от коэффициента заполнения автоклава при данной температуре.

2. Отборка кристаллов, съемка порошковых дифрактограмм, фазовая диагностика на основе базы данных PDF .

По типу объектов, используемых в эксперименте, рентгенографические методы сбора дифракционных данных принято разделять на порошковые и монокристалльные. С использованием порошковых методов обычно удается получить менее полную структурную характеристику минерала. Вместе с тем при отсутствии достаточно крупных и хорошего качества монокристаллов именно порошковые методы оказываются важными для

структурных исследований кристаллов. Для наших целей мы используем порошковый дифрактометр «ДРОН УМ-1».

Для рентгенографической съемки в дифрактометре обычно используют плоский препарат - порошок, нанесенный на поверхность специальной кюветы. Кювету (диаметр - 25 мм) вставляют во вращающуюся приставку. При вращении образца повышается воспроизводимость рентгенограммы вследствие того, что большее число систем атомных плоскостей оказывается в отражающем положении. В случае кристаллов с совершенной спайностью, текстурирование может оказаться настолько сильным, что на рентгенограмме останутся лишь рефлексы, соответствующие плоскостям, параллельным спайности (так называемые базальные рефлексы).

Первым этапом при выполнении курсовой работы была отборке синтезированных фаз из 12-ти опытов. Для этого был использован бинокулярный микроскоп с увеличением $\times 32$, чтобы можно было различить имеющиеся фазы и отобрать их для дальнейшей диагностики. Кристаллы выделялись по внешнему виду и морфологическому облику: в каких-то опытах выделялась одна фаза помимо шихты, в каких-то две и даже три фазы. Результаты визуальной отборки кристаллов приведены в Таблице 1. Отобранные фазы раскладывались в различные пакеты и для каждой разновидности проводились съемки дифрактограмм. Для съемки дифрактограмм использовался имеющийся в лаборатории кристаллографии и кристаллохимии кафедры порошковый дифрактометр ДРОН УМ-1. Кювета с приготовленным образцом помещалась в дифрактометр и счетчик выставлялся на нужный начальный угол. Задавалось такое сцепление, чтобы движение счетчика (и соответственно половинное движение образца) отвечало скорости 2° в минуту. Использовалось излучение Co при режиме съемки 35 кВ - 20 мА, в качестве фильтра β -излучения Co использовалась Fe-фольга. Рентгенограммы для фазовой диагностики снимались в интервале углов 2θ от 5° до 50° или 60° . Для автоматического (компьютерного РС 486) управления процессом съемки использовался комплекс программ GLRDIF.exe. Для этого в ручном режиме вводился начальный угол, а затем в автоматическом режиме задавался начальный и конечный углы, способ съемки как непрерывный при заданной скорости. На экран выводился ход измерений рентгеновского спектра для контроля его качества и работы прибора в целом. По окончании работ файл, содержащий данные спектра, сохранялся в формате *.mid с указанием номера каждого образца для его дальнейшего распознавания. Затем этот файл мы копировали в директорию XRAY, где имеется программа spectr.exe. Данная программа позволяет провести определение угла отражения через нахождение максимума пика, а затем его интенсивности через подборку кривой, обтягивающей пик. В результате формируется файл *.lst, содержащий таблицу углов, межплоскостных расстояний и оцененных

интегральных интенсивностей отражений в приведенной к 100 шкале. В конце работе в приложении приведены распечатки спектров и таблицы на основе файла *.lst для каждой отснятой фазы. Спектры были сохранены в формате *.rsx в программе GLRDIF.exe и затем распечатаны.

С учетом выделения разновидностей, были проанализированы 12 спектров, из которых был выявлены известные и новые фазы.

Для выполнения диагностики с использованием базы данных, содержащей неорганические соединения и минералы до 38-го блока картотеки JCPDF (ASTM), осуществлялась следующая процедура. Формировался файл *.dsp, для этого в него вводились межплоскостные расстояния и интенсивности отражений. Затем с допуском в 0.5° для 5-7 пиков искались соединения, похожие на исследуемое. Их список вносился в таблицу *.fom. Далее из него в первую очередь выбирались фазы с химическими формулами, отвечающими соединениям, образование которых возможно в нашей системе, а затем все другие. Спектр исследуемого соединения выставлялся в верхнюю часть экрана, а спектры предполагаемых фаз – в нижнюю половину указанием их номера в картотеке. Сходство спектров позволяло нам найти либо точный аналог, либо соединение, обладающее сходной кристаллической решеткой, т.е. близким структурным типом. Все результаты выполненной работы приведены в таблице 2.

Таблица 2. Описание кристаллов и результаты диагностики кристаллов исследованных опытов.

№ Опыта	Диагностика	Результат	ГВГ	Описание кристаллов
5207	Порошковый спектр, параметры ячейки на P-1	Витчит и его триклинная разновидность	3.5	Кристаллы бесцветные, прозрачные и мутные; по форме – длинные призмы, характерны двойники «ласточкин хвост»
5228	Порошковый спектр		нет измер.	Сростки мелких прозрачных и мутных уплощенных кристаллов, качество низкое
5229	Порошковый спектр		нет измер.	Мелкие мутные уплощенные кристаллы, качество низкое
5274	Порошковый		2.0	Кристаллы бесцветные,

	спектр, определение параметров на РКОПе.			прозрачные, по форме – длинные призмы, характерны двойники «ласточкин хвост»
5288	Порошковый спектр		0.13	Мелкие сростки, шихта, кристаллы H_3BO_3 .
5243	Порошковый спектр		0.25	Мелкие мутные призмы
5293	Порошковый спектр		0.18	Кристаллы бесцветные, прозрачные, призматические, хорошее кач-во
5196	Порошковый спектр, параметры на Р-1 и структура	новый пентаборат	0.2	В основном серая полупрозрачная масса кристаллов, отобран малый прозрачный изометричный обломок
5287	Порошковый спектр и параметры на Р-1	стронциоборит, новая разновид.	1.8	Кристаллы бесцветные, прозрачные, призматические, хорошее кач-во
5319	Порошковый спектр		1.6	Кристаллы бесцветные, прозрачные, призматические, мелкие
5275	Порошковый спектр и параметры на Р-1	стронциоборит	10	Плоские до тонких бесцветные кристаллы, параллельные сростки. Слюдоподобные крупные прозрачные кристаллы.
5272	Порошковый спектр			

Результаты диагностики фаз сведены в Таблице 2. В ходе работы было выявлено четыре фазы. В основном это известные минералы или их синтетические аналоги, которые уже были структурно исследованы. Первая фаза, кристаллизующаяся в максимальном количестве опытов, это витчит (см. гл. I.3.). Близко родственным ему является р-витчит. По рентгенодифракционному спектру их различить трудно и диагностика возможна лишь путем монокристалльных структурных исследований. Второй фазой, полученной в наших опытах, является синтетический аналог минерала стронциоборита. Мы не исключаем, что из четырех опытов в двух имеется стронциоборит, а в двух других его разновидность, хотя окончательный ответ на этот вопрос можно дать лишь путем определения ячейки кристаллов и их структуры. Четвертой фазой, полученной в опытах и выделенной по рентгенодифракционным спектрам, является новый пентаборат, структура которого будет рассмотрена ниже.

3. Влияние параметров гидротермального синтеза в исследованных системах на образование боратов.

Склонность бора формировать разнообразные полианионы в зависимости от значений рН среды обуславливает его ведущую роль в минералообразовании. Один из путей выяснения механизма полимеризации анионов и генезиса боратов связан с соблюдением параметров кристаллизации, близких к природным. Особенно важна роль минерализаторов, способствующих миграции ионов в составе комплексных соединений. В связи с этим в качестве минерализаторов использовались карбонаты и галогениды щелочных элементов.

Исследования Н.Ингри показали [19,20], что форма и степень комплексообразования боратного аниона находятся в зависимости от рН среды. Разнообразие форм боратных радикалов зависит от рН раствора, полученного при растворении не только анионов, но и щелочных катионов, причем именно в растворах боратов щелочных элементов происходит синтез боратов других металлов. Присутствие в растворе B_2O_3 (собственное значение рН для H_3BO_3 равно 6) помимо изменения количества борной компоненты, позволяет корректировать рН среды.

Валяшко[21] предложил следующую последовательность смены боро-кислородных полиионов с ростом рН раствора:

$B(OH)_3^-$ (рН 1-4), $B_5O_6(OH)^-_4$ (рН 5-6), $B_3O_3(OH)^-_4$ (рН 7-8), $B_4O_5(OH)^{2-}_2$ (рН 8-9),
 $B_3O_3(OH)^{2-}_5$ (рН 9,5-11), $B(OH)^-_4$ (рН 11-13).

Целью данной работы было установление зависимости изменения борокислородного аниона в структуре синтезированного соединения от изменения рН раствора, создаваемого минерализаторами различного состава (табл. 3)

Условия экспериментов соответствовали среднетемпературному интервалу минералообразования, для которого характерно образование пента- и гексаборатов щелочных и щелочноземельных элементов. Формированию таких борокислородных полиионов соответствуют значения рН раствора в диапазоне 4-8.

Основная задача экспериментов была рассмотреть возможность кристаллизации Sr – боратов, используя широкий спектр минерализаторов для создания определенных рН среды, соответствующих образованию пента- и гексаборатных комплексов в растворе.

В настоящей работе представлены результаты исследования кристаллизации в системах $SrO - B_2O_3 - Z - H_2O$, где Z – минерализаторы (табл.3). Для создания определенного рН среды в

качестве минерализаторов использовались катионы: Na^+ , K^+ , Cs^+ и анионы: Cl^- , Br^- , CO_3^{2-} , взятые в различных комбинациях и соотношениях, ионный состав которых приведен в таблицах синтезированных соединений (табл.). Значения pH раствора измерялись перед началом и по окончании экспериментов и экстраполировались по результатам.

В Sr – системе рассмотрено влияние состава и концентрации минерализаторов (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и CO_3^{2-}), и количества борной компоненты на формирование борокислородного аниона в соединениях при $T=280^0$ и $P=70$ атм.

В 15% растворах минерализаторов (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и CO_3^{2-}) при соотношении $\text{SrO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:(2-3)$ образуются пентабораты – структурные разновидности витчита $\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{B}(\text{OH})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$. При замене катионов Na^+ на K^+ и Cs^+ и анионов Cl^- на Br^- в составе минерализаторов увеличивалось количество B_2O_3 для получения $\text{pH} = 6$.

В 20% растворах минерализаторов при соотношении $\text{SrO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:3$ получен новый пентаборат (фаза А).

При увеличении концентрации минерализаторов в 20% растворах (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и CO_3^{2-}) при соотношении $\text{SrO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:2$ синтезирован искусственный аналог стронциборита $\text{Sr}[\text{B}_8\text{O}_{11}](\text{OH})_4$, относящийся к гексаборатам.

При уменьшении количества борной компоненты в 20% растворах (Na^+ , K^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- и CO_3^{2-}) при соотношении $\text{SrO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:1,5$ кристаллизуется структурная разновидность стронциборита.

Минерализаторы создают pH для получения определенного борокислородного аниона. Изменение количества борной компоненты в растворе позволяет корректировать увеличение щелочных свойств катионов в ряду $\text{Na} - \text{K} - \text{Cs}$ и уменьшение кислотных свойств анионов в ряду $\text{Cl} - \text{Br}$, сохраняя значения pH среды, необходимые для формирования пента- и гексаборатов.

Таким образом, в искусственных условиях, подбирая компоненты и их концентрации с учетом соответствующих значений температуры и давления, можно вести целенаправленный синтез боратов с заданным составом как новых соединений, так и структурных аналогов минералов.

Таблица 3. Условия синтеза и образующиеся фазы.

№ опыта	Отношение SrO\B ₃ O ₃	Состав минерализатора	Концентрация минерализатора в растворе % вес.	pH среды	Диагностика
5207	1:2	NaCl NH ₄ CO ₃	15	6	Витчит и его триклинная разновидность
5228	1:2	KCl K ₂ CO ₃	15	6-7	
5292	1:2,5	NaCl Na ₂ CO ₃	15	6	
5274	1:2,5	KCl K ₂ CO ₃	15	6	
5243	1:3	NaBr Na ₂ CO ₃	15	6	
5288	1:3	KBr K ₂ CO ₃	15	6	
5229	1:3	CsCl CsCO ₃	15	6	
5196	1:3	NaBr Na ₂ CO ₃	20	6	Фаза А (новый пентаборат)
5287	1:1,5	NaBr Na ₂ CO ₃	20	7	Гексаборат (разновидность стронциоборита?)
5319	1:1,5	KBr K ₂ CO ₃	20	7	
5272	1:2	NaBr Na ₂ CO ₃	20	6-7	Стронциоборит
5275	1:2	CsCl CsCO ₃	20	7	

1. Кристаллическая структура нового бората стронция.

Согласно рентгенодифракционному спектру, фаза из опыта 5196 не имела аналогов среди известных соединений. Было предположено, что это новый борат стронция. Исследование параметров с отобранного монокристалла на дифрактометре «Синтекс Р-1» показало, что ячейка псевдогексагональная с тремя характерными для пентаборатов параметрами $\sim 6.6 \text{ \AA}$, однако истинная ее симметрия не была гексагональной, поскольку параметры отличались по величине и к ним не было общего перпендикулярного параметра – оси c . Среди векторов был найден один величиной $\sim 28 \text{ \AA}$, с учетом которого можно было выбрать триклинную ячейку:

$$\begin{array}{ll} a=6.537 & \alpha=99.6 \\ b=11.382 & \beta=79.23 \\ c=27.99 & \gamma=90.24 \end{array}$$

В этой ячейке был получен набор данных, и среди рефлексов общего типа hkl наблюдались погасания $h+k=2n$, т.е. пространственная группа нового бората была $C-1$ с учетом присутствия центра согласно очень слабому сигналу ГВГ (табл.2). Я познакомился с процедурой определения параметров, сбора данных, применения метода тяжелого атома и нахождения модели структуры в комплексе CSD у моего руководителя, однако расшифровка столь сложной структуры, полученной в наших опытах, не входила в мои задачи. По полученным координатам была построена структура, данная на рис. 13 и 14. Соединение представляет собой пентаборат Na, Ca, Sr, содержащий также в качестве ионов-компенсаторов группы CO_3 , т.е. это карбонато-борат. Его формула $\text{Na}_{3.8}(\text{Na}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{CO}_3$.

В структуре имеются два кристаллографически независимых слоя. В одном межпакетном пространстве размещены атомы натрия, статистически заполняющие свои позиции, и изолированные CO_3 -треугольники; в другом – лишь атомы (Na, Ca), изоморфно заполняющие свои позиции; атомы стронция, центрируют окна пентаборатных слоев (рис. 13 и 14). Конфигурация пентаборатного слоя совпадает с исследованными ранее. Строительным блоком является группировка, состоящая из трех BO_4 -тетраэдров и двух BO_3 -треугольников $5[3\text{T}+2\Delta]$. Сопоставляя условия эксперимента и полученного борокислородного анионного радикала, можно заключить, что для данных условий действительно характерно образование пентабората.

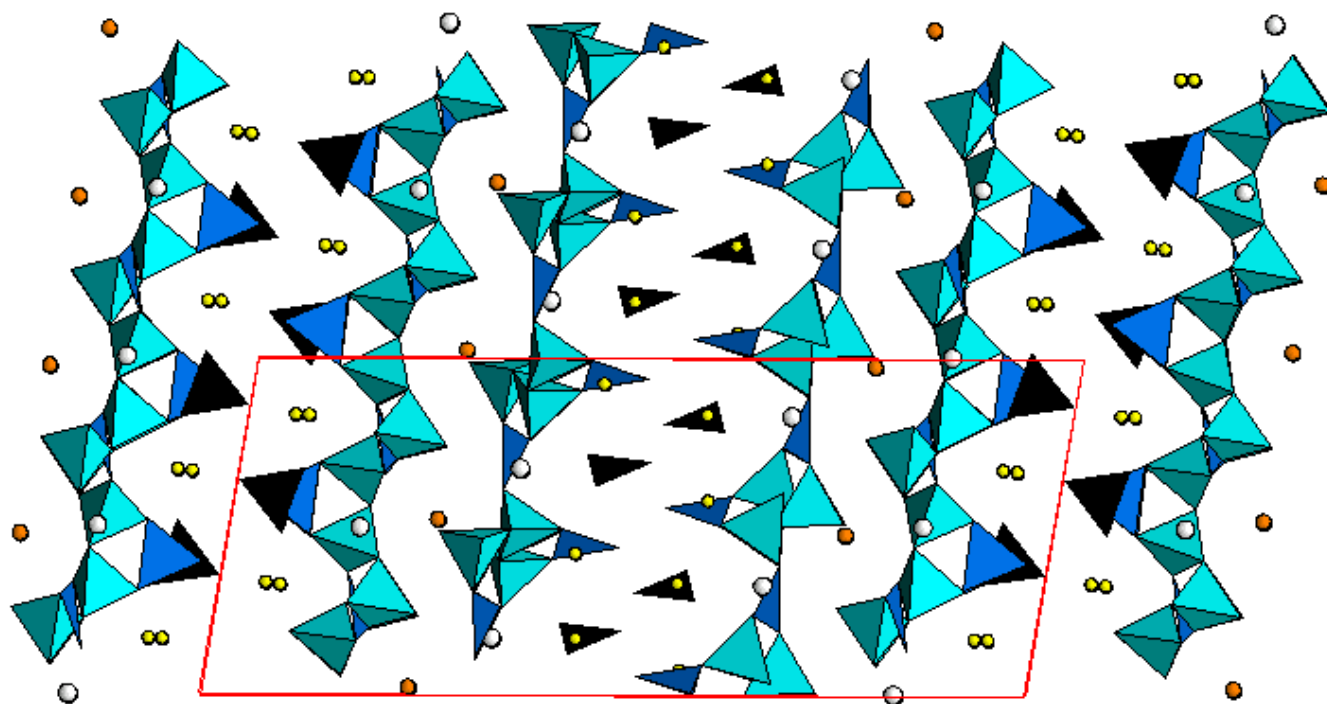


Рис.13. Проекция *bc* структуры нового бората.

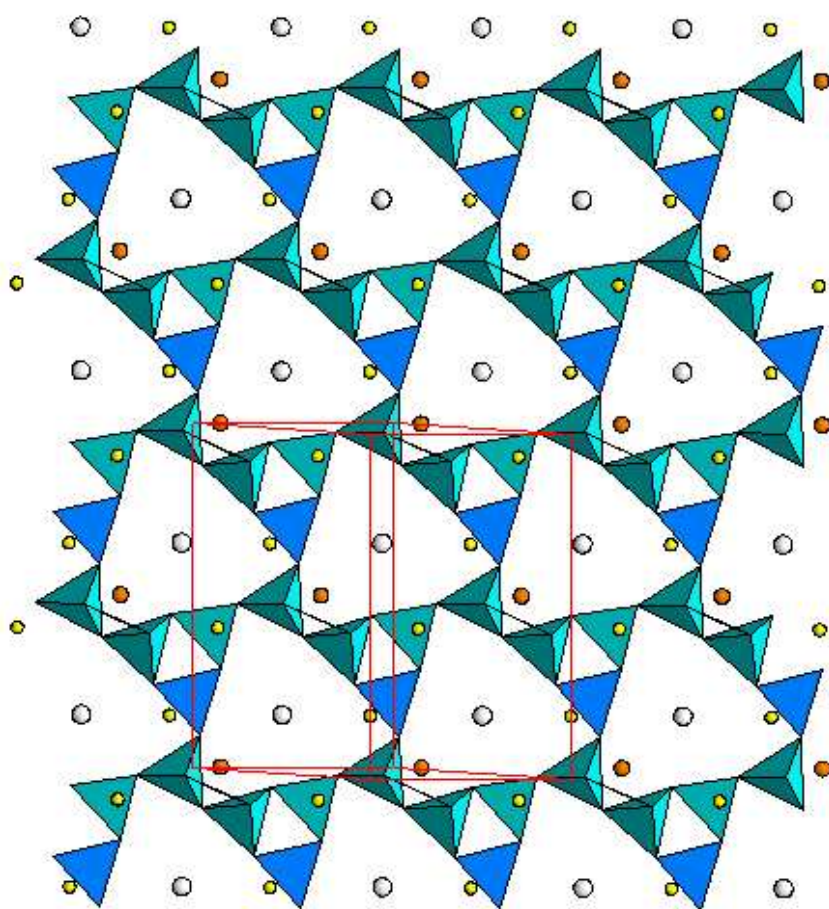


Рис.14. Пентаборатный слой нового бората.

Выводы.

1. Рассмотрены общие сведения по минералогии боратов, метода определения нелинейно-оптических свойств и проанализированы кристаллические структуры известных боратов стронция.
2. Проведены эксперименты по выращиванию боратов стронция в гидротермальных условиях.
3. Выполнен рентгенодифракционный анализ выделенных и описанных фаз и установлены их 4 разновидности, из которых 3- аналоги известных природных минералов: витчита и стронциоборита.
4. Проанализирована структура нового сложного карбонато-пентабората $\text{Na}_{3,8}(\text{Na}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})\text{Sr}_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]_2 \cdot 2\text{CO}_3$, полученного в гидротермальных условиях.
5. Проведен анализ связи условий образования боратов и получающихся анионных радикалов, выявлена решающая роль pH среды, показана возможность воспроизведения в условиях лабораторного синтеза природных условий среднетемпературных гидротермальных процессов.

Литература.

1. Миловский А. В., Кононов О. В. «Минералогия.» М.Изд-во МГУ, 1982,с.312.
2. И.Костов. «Минералогия». Изд-во «Мир». М. 1971.584 с.
3. Tennyson Ch.,// Fortschr. Mineral. 1963.vol.41, p.64.
4. Christ C. L. and Clark J. P.// Phys. Chem. Miner. 1977.vol.2, p.59.
5. Strunz H.,// Eur. J. Mineral. 1977. vol. 9, p. 225.
6. Belokoneva E.L.// Crystallogr. Rev. 2005. vol.11.p.151.
7. Иванов Н.А.//«Генерация второй оптической гармоники».И.Изд-во ГОУ ВПО ИГУ, 2005.
8. Ozols Y.K,Ievin'sh A.F//Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Khimijas Serija, vol.1964, 1964, p.137.
9. Kravchenko V.B//Zhurnal Strukturnoy Khimii,6(1965),p.872.
10. Perloff A,Block S.,//Acta Crystallographica (1,1948-23,1967),vol.20,1966,p.274.
11. Ross N.L,Angel R.J,//Journal of Solid State Chemistry,vol.90,1991,p.27.
12. Bartl.H,Schuckmann.W//Neues Jahrbuch fuer Mineralogie.Monatshefte(Band=Jahr)1950, vol.1966,1966,p.253.
13. Ross N.L,Angel R.J,//Journal of Solid State Chemistry,vol.90,1991,p.27 .
14. Clark J.K,Christ C.L//Naturwissenschaften,55,1968,p.648.
- 15.Гандымов О,Руманова И.М,Белов Н.В//Доклады Академии Наук СССР, т.180, 1968, стр.1216.
16. Brovkin A.A,Zayakina N.V,Brovkina V.S//Kristallografiya,vol.20,1975,p.911.
17. Clark J.R//American Mineralogist,vol.49,1964,p.1549.
- 18 . О.В.Димитрова//Рост и морфология кристаллов гидротермальный синтез монокристаллов редкоземельных соединений, М.Изд-во МГУ,2005.
19. Ingri N. Equilibrium studies of polyanions // Acta Chem. Scand. 1962,vol.16,N 2,p.439.
20. Ingri N. Equilibrium studies of polyanions containing B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, and V^V//Svenks Kem Tidskr, 1963, vol.75, N 4,p.199.
21. Валяшко М.Г., Власова Е.В. «К вопросу о состоянии бора в водных растворах». Геохимия, 1966, №7, с. 818-831.

