

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ И СТРУКТУРЫ Rb-БОРОЛЕЙЦИТА  
Rb(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> И БОРОПОЛЛУЦИТА Cs(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> ПРИ 293 И 120 К© 2019 г. Т. А. Еремина<sup>1</sup>, Е. Л. Белоконева<sup>1,\*</sup>, О. В. Димитрова<sup>1</sup>, А. С. Волков<sup>1</sup><sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

\*E-mail: elbel@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 29.03.2018 г.

После доработки 25.06.2018 г.

Принята к публикации 24.07.2018 г.

Исследованы структуры Rb-боролейцита Rb<sub>1,0</sub>(B<sub>0,333</sub>Si<sub>0,667</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub> и борополлуцита Cs<sub>0,87</sub>(B<sub>0,290</sub>Si<sub>0,710</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub> с использованием монокристаллов, полученных в гидротермальных условиях. В каркасных структурах типа цеолита в крупных окнах-полостях, образованных четырьмя, шестью и восемью тетраэдрами, находятся атомы Rb и Cs. Атомы B и Si статистически заселяют общие позиции. Установлено, что при комнатной температуре и вплоть до 120 К для обеих фаз сохраняются кубические пространственные группы: ацентричная пр. гр.  $I\bar{4}3d$  для Rb и центросимметричная голоэдрическая пр. гр.  $Ia\bar{3}d$  для Cs. Формула Rb-боролейцита стехиометрическая, в то время как для борополлуцита обнаружено отклонение от стехиометрии – преобладание атомов Si в тетраэдрах и соответствующая дефектность заполнения позиции атомами Cs. Размерность катионов щелочных металлов оказывает решающее влияние на существование модификаций, что согласуется с полученными ранее результатами.

DOI: 10.1134/S0023476119010077

## ВВЕДЕНИЕ

Каркасные алюмосиликаты с крупными полостями и сквозными каналами, относящиеся к цеолитам, привлекают интерес в силу их своеобразного строения и как материалы, находящие применение в технологиях. Такие кристаллы могут быть катализаторами, ионообменниками или ионными проводниками. Они применяются как катодолуминесцентные кристаллы (вариации состава позволяют менять оптоэлектронные свойства), как красящие вещества (ультрамарин), как полупроводники нового типа [1, 2]. Для цеолитов разработана систематика и создана обширная база данных [3]. Большинство из них получено в условиях гидротермального синтеза, т.е. при достаточно низких температурах. К цеолитным минералам относятся лейцит KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и поллуцит CsAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Для природного лейцита K<sub>0,97</sub>Fe<sub>0,01</sub>Al<sub>1,01</sub>Si<sub>1,99</sub>O<sub>6</sub> был исследован [4] фазовый переход из тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/a$ ) в кубическую (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ) модификацию методом высокоразрешающей нейтронографии, были установлены температурные области существования фаз. Помимо этих двух фаз зафиксирована переходная фаза с симметрией  $I4_1/acd$  [4, 5]. Кроме лейцита исследовали Rb- и Cs-лейциты Rb<sub>0,99</sub>Cs<sub>0,01</sub>Al<sub>0,99</sub>Si<sub>1,99</sub>O<sub>6</sub> и Cs<sub>0,96</sub>K<sub>0,01</sub>Ca<sub>0,01</sub>Al<sub>1,00</sub>Si<sub>1,99</sub>O<sub>6</sub> (фактически поллуцит), полученные в результате изоморфных замещений [4]. Структурные превращения поллуцита в диапазоне от комнатной

до низких температур описаны в [6], а поллуцитов с дефектными составами Cs<sub>0,8</sub>Al<sub>0,8</sub>Si<sub>2,2</sub>O<sub>6</sub> и Cs<sub>0,75</sub>Al<sub>0,75</sub>Si<sub>2,25</sub>O<sub>6</sub> – в [7].

Боролейцит KBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, как указано в [8], является производным лейцита, в состав которого кроме калия и кремния вошел бор вместо алюминия. Существуют две полиморфные модификации лейцита – тетрагональная низкотемпературная и кубическая высокотемпературная. Для боролейцита характерна кубическая симметрия. Его структурная модель была установлена в [8] и уточнена в [9]. В ацентричной пр. гр.  $I\bar{4}3d$  атомы бора и кремния статистически заселяют одну независимую тетраэдрическую позицию в структуре, как это имело место для Al и Si. Установлена формула K<sub>0,981</sub>B<sub>1,041</sub>Si<sub>1,959</sub>O<sub>6</sub>. Наблюдается небольшой дефицит положительного заряда, а также дефектность заполнения позиции K при изменении соотношения B : Si = 1.04 : 1.96 с небольшим избытком бора. В гидротермальных условиях также получена и исследована центросимметричная моноклинная разновидность боролейцита [10].

Исследованы Rb-боролейциты Rb<sub>0,96</sub>B<sub>0,77</sub>Si<sub>2,18</sub>O<sub>6</sub> и Rb<sub>0,92</sub>B<sub>0,46</sub>Si<sub>2,42</sub>O<sub>6</sub> методом Ритвельда на поликристаллических образцах, приготовленных в процессе кристаллизации стекла. Оба имеют дефектную структуру, уже с недостатком бора, и ту же пр. гр.  $I\bar{4}3d$  [11]. Кристаллическая структура борополлуцита Cs<sub>0,82</sub>B<sub>1,09</sub>Si<sub>1,98</sub>O<sub>6</sub> (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ) ис-

следована на монокристалле [12]. Согласно уточнению в случае электронейтральной формулы заселенность тетраэдрической позиции превышает возможную при одновременном статистическом заполнении позиции Cs.

В настоящей работе приведены результаты синтеза монокристаллов Rb-боролейцита и борополлуцита, определения структур при комнатной температуре и 120 К и анализа влияния температуры и размерности катионов на существование тех или иных модификаций, включая полученные ранее результаты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез и свойства кристаллов.** Монокристаллы  $\text{Rb}_{1.0}(\text{B}_{0.333}\text{Si}_{0.667})_3\text{O}_6$  (I) и  $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$  (II) получены в гидротермальных условиях в системе  $\text{A}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ , где  $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ , при давлении  $p \sim 80-90$  атм. В качестве минерализаторов присутствовали ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  при их концентрации 15 мас. %. Синтез проводили в стандартных автоклавах, футерованных фторопластом при  $T = 280^\circ\text{C}$ . Кристаллизация фазы I и II проходила при соотношении компонентов  $\text{A}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 2 : 1 : 2$ . Время взаимодействия между ингредиентами составляло 18–20 сут, что было необходимо для полного завершения реакции.

Кристаллы I бесцветные, прозрачные, блестящие, изометричные, ограненные, с габитусом, близким к кубическому, размер кристаллов до 0.275 мм при среднем  $\sim 0.1-0.2$  мм. Большинство представляет сростки в виде “виноградных гроздьев”. Состав кристаллов I был определен методом рентгеноспектрального анализа, выполненного в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микрозондовом комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV. Он показал присутствие лишь атомов Rb и Si.

Кристаллы II по внешнему виду аналогичны кристаллам I и также представляют собой сростки в виде “виноградных гроздьев”. Размер кристаллов был несколько меньше, однако сростки крупнее размером – до 0.5 мм. Состав кристаллов был определен тем же методом, показавшим присутствие атомов Cs и Si.

Тест на нелинейно-оптическую активность синтезированных силикатов (генерацию второй оптической гармоники (ГВГ)) проводили методом [13]. Использовался импульсный Nd : YAG-лазер ( $\lambda_0 = 1.064$  мкм). Измерения выполнены по схеме “на отражение” на порошкообразных образцах путем сравнения интенсивности возбуждаемого в порошке излучения на частоте второй гармоники ( $I_{2\omega}$ ) с излучением эталонного порошкового препарата  $\alpha$ -кварца ( $I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ ) [14]. Обе фазы заметного эффекта ГВГ не проявляли.

**Рентгеноструктурное исследование.** Параметры обеих фаз определены на дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором с использованием небольших зерен изометричной формы, ограненных и блестящих, отличавшихся высоким качеством. Выявлена кубическая симметрия для обоих образцов с небольшим различием в величинах параметров. Трехмерные экспериментальные наборы интенсивностей получены при 293 и 120 К. Для Rb-боролейцита был использован дифрактометр Bruker SMART APEX II, оснащенный координатным CCD-детектором и низкотемпературной приставкой. Получены данные в полной сфере обратного пространства, они обработаны по программе APEX2 [15]. Три других эксперимента были выполнены на том же дифрактометре в полной сфере обратного пространства и обработаны по той же программе.

Экспериментальные данные свидетельствовали о том, что все рефлексы индицируются в кубических ячейках и зерна являются монокристаллами. Поглощение для кристаллов I и II не учитывали, поскольку величины  $\mu_{\text{max}}$  малы (табл. 1). Рефлексы были усреднены в соответствующих дифракционных классах для I и II, причем для I без учета фриделевых пар. Уточнение параметров структур выполнено по комплексу программ SHELX [16].

**Rb-боролейцит.** Для Rb-боролейцита известна работа [11], в которой методом Ритвельда в рамках пр. гр.  $\bar{I}43d$  получены структурные формулы двух образцов  $\text{Rb}_{0.96}(\text{B}_{0.77}\text{Si}_{2.18})\text{O}_6$  и  $\text{Rb}_{0.92}(\text{B}_{0.46}\text{Si}_{2.42})\text{O}_6$ , отражающие дефектность кристаллов, включая каркасные тетраэдры, заселенные изоморфно атомами бора и кремния, и вакансии в позициях. По степени дефектности Rb-боролейцит отличался от монокристалла боролейцита  $\text{K}_{0.981}(\text{B}_{1.041}\text{Si}_{1.959})\text{O}_6$ , параметры которого были уточнены с низким фактором расходимости [9]. Они были взяты за исходные координаты атомов соединения I.

Уточнение по массиву данных, полученных при комнатной температуре, выполнено в ацентричной кубической группе  $\bar{I}43d$ . Фактор расходимости составил  $R = \sim 0.04$  и подтвердил структурную модель, однако параметр Флэка  $x = \sim 0.5$  [17] говорил о том, что в кристалле возможно двойникование, наиболее вероятное – по рацемическому мероздрическому закону (не было обнаружено расщепление рефлексов), которое и было введено в уточнение. Это позволило существенно понизить фактор расходимости до  $R = 0.0225$  (табл. 1). Соотношение компонентов составляло 0.49 : 0.51, т.е. их объемы были практически равны друг другу. Кубический боролейцит  $\text{K}_{0.981}(\text{B}_{0.347}\text{Si}_{0.653})_3\text{O}_6$  [9] характеризуется некоторым дефицитом положительного заряда ( $\Delta = 0.24$ ) по сравнению с первоначально установленной

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения моделей структур **I** и **II**

	<b>I</b>		<b>II</b>	
Химическая формула	Rb <sub>1.0</sub> (B <sub>0.333</sub> Si <sub>0.667</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>6</sub>		Cs <sub>0.87</sub> (B <sub>0.290</sub> Si <sub>0.710</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	
Температура, К	293	120	293	120
<i>M</i>	248.46		280.87	
Пр. гр., <i>Z</i>	<i>I</i> $\bar{4}3d$ , 16		<i>Ia</i> $\bar{3}d$ , 16	
<i>a</i> , Å	12.7868(7)	12.7571(7)	12.9992(7)	13.0029(8)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2090.7(2)	2076.1(2)	2196.6(2)	2198.5(2)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.157	3.180	3.397	3.394
Излучение; λ, Å	MoK <sub>α</sub> ; 0.71073			
μ, мм <sup>-1</sup>	9.889		6.316	
Размер образца, мм	0.22 × 0.22 × 0.22		0.11 × 0.11 × 0.11	
Дифрактометр	Bruker SMART APEX II			
Тип сканирования	ω			
θ <sub>max</sub>	29.19	30.60	29.28	28.97
Пределы <i>h, k, l</i>	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Количество рефлексов измеренных/независимых/ <i>c I</i> ≥ 1.96σ( <i>I</i> )/ <i>R<sub>int</sub></i>	11989/472/463/0.0257	12867/538/508/0.0611	11833/254/244/0.0223	10825/237/232/0.0536
Метод уточнения	<i>F</i> <sup>2</sup> ( <i>hkl</i> )			
Весовая схема	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + (0.0381 <i>P</i> ) <sup>2</sup> ], <i>P</i> = [max( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + 2( <i>F<sub>c</sub></i> ) <sup>2</sup> ]/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + (0.0306 <i>P</i> ) <sup>2</sup> ], <i>P</i> = [max( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + 2( <i>F<sub>c</sub></i> ) <sup>2</sup> ]/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + (0.0188 <i>P</i> ) <sup>2</sup> ] + 7.7408 <i>P</i> , <i>P</i> = [max( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + 2( <i>F<sub>c</sub></i> ) <sup>2</sup> ]/3	1/[σ <sup>2</sup> ( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + (0.0006 <i>P</i> ) <sup>2</sup> ] + 35.8740 <i>P</i> , <i>P</i> = [max( <i>F<sub>o</sub></i> ) <sup>2</sup> + 2( <i>F<sub>c</sub></i> ) <sup>2</sup> ]/3
Число параметров	32		17	
<i>R<sub>all</sub></i>	0.0232	0.0241	0.0217	0.0290
<i>R<sub>gt</sub></i> , <i>R<sub>wgt</sub></i>	0.0226, 0.0535	0.0214, 0.0517	0.0204, 0.0493	0.0278, 0.0608
<i>S</i>	1.273	1.168	1.341	1.356
Δρ <sub>min</sub> /Δρ <sub>max</sub> , э/Å <sup>3</sup>	-1.90/0.577	-1.067/0.302	-0.649/0.127	-0.879/0.160
Программы	SHELX [16]			

идеально сбалансированной моделью K(BSi<sub>2</sub>)O<sub>6</sub> [8]. Варьирование соотношения бор–кремний в случае **I** давало чуть меньшие факторы расходимости, однако не позволяло достоверно доказать отклонение от соотношения B : Si = 1 : 2, которое и было признано правильным для данного Rb-боролейцита. Для **I** опробована centrosymmetric надгруппа *Ia* $\bar{3}d$  с учетом обнаруженного закона двойникования как, возможно, истинная. Для уточнения в качестве исходных были взяты известные координаты атомов поллуцита в данной группе. Полученный результат с *R* = ~0.15 говорил о том, что голоэдрическая надгруппа для Rb-боролейцита **I** неверна. Было выявлено расщеп-

ление позиции теперь уже единственного атома O на две, однако введение расщепления не улучшило результат. Таким образом, для соединения **I** при комнатной температуре установлена пр. гр. *I* $\bar{4}3d$  при отсутствии отклонения от стандартных заселенностей позиций всех атомов Rb<sub>1.0</sub>(B<sub>0.333</sub>Si<sub>0.667</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.

Уточнение по массиву данных, полученных при 120 К, было также выполнено в ацентричной кубической группе *I* $\bar{4}3d$ . Расчет подтвердил существование данной модификации вплоть до 120 К. Принципиальных отличий по сравнению с результатами при комнатной температуре выявлено не было, а проверка centrosymmetric надгруппы *Ia* $\bar{3}d$  также дала отрицательный ре-

**Таблица 2.** Координаты базисных атомов и их тепловые эквивалентные параметры в структурах **I** и **II**

I, 293 K					
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Rb	16c	0.36797(3)	0.36797	0.36797	0.03034(2)
Si*	48e	0.37620(8)	0.34215(6)	0.08367(6)	0.0112(2)
O1	48e	0.2883(1)	0.4169(1)	0.1244(2)	0.0184(3)
O2	48e	0.4808(1)	0.3922(1)	0.1203(2)	0.0268(4)
I, 120 K					
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Rb	16c	0.36587(2)	0.36587	0.36587	0.0212(1)
Si*	48e	0.37615(10)	0.34275(7)	0.08287(7)	0.0102(2)
O1	48e	0.2893(1)	0.4202(1)	0.1229(2)	0.0136(4)
O2	48e	0.4820(2)	0.3921(2)	0.1160(2)	0.0190(4)
II, 293 K					
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Cs	16b	0.125	0.125	0.125	0.0250(2)
Si**	48g	0.125	0.16168(7)	0.41168(7)	0.0149(2)
O(1)	96h	0.1046(2)	0.1347(2)	0.7195(2)	0.0334(5)
II, 120 K					
Атом	Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{ЭКВ}}, \text{\AA}^2$
Cs	16b	0.125	0.125	0.125	0.0169(2)
Si**	48g	0.125	0.1616(1)	0.4116(1)	0.0131(4)
O(1)	96h	0.1046(3)	0.1345(3)	0.7197(3)	0.0327(8)

\* Позиция заселена в соотношении В : Si = 0.333 : 0.667.

\*\* Позиция заселена в соотношении В : Si = 0.290 : 0.710.

зультат при факторе расходимости  $R = \sim 0.19$ . Параметр Флэка вновь свидетельствовал о существовании двойника, и учет того же рацемического закона дал удовлетворительный фактор расходимости  $R = 0.0214$ , однако с существенной погрешностью  $x = 0.000(652)$ . Это может свидетельствовать о более сложном законе двойникования и существовании дополнительных “двойникоующих” элементов симметрии, так что кристалл представляет собой полидоменный объект.

*Структура борополлуцита* исследована на монокристалле. Пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ , как у поллуцита. Получена заключительная формула  $\text{Cs}_{0.82}(\text{B}_{0.364}\text{Si}_{0.659})_3\text{O}_6$ . Установлено отклонение от соотношения В : Si = 1 : 2, структура дефектна. Однако сумма заселенностей, полученных при уточнении, превышала единицу [12].

Уточнение в центросимметричной надгруппе  $Ia\bar{3}d$  структурных параметров соединения **II** выполнено до  $R = 0.0204$  (табл. 1). Оно показало, что именно эта группа является истинной, что совпа-

дает с [12]. При уточнении в изотропном приближении тепловых смещений обнаружено, что атом в тетраэдрической позиции имеет заниженные тепловые поправки, что требует увеличения в ней содержания более тяжелого Si. Соотношение В : Si в смешанной позиции варьировалось в ходе уточнения при сохранении суммарной заселенности, равной единице. Для обеспечения электронейтральности формулы рассчитывали соответственно заселенности позиции атомов Cs. Найденный оптимальный результат отвечал формуле  $\text{Cs}_{0.87}(\text{B}_{0.290}\text{Si}_{0.710})_3\text{O}_6$  при заметном избытке атомов Si. Уточнение по массиву данных, полученных при комнатной температуре, было выполнено и в ацентричной кубической группе  $I\bar{4}3d$ . Как и в случае Rb-боролейцита, параметр Флэка указывал на необходимость учета двойникования, введение которого дало очень низкий фактор расходимости  $R = 0.0175$ . Однако параметр Флэка определялся с высокой погрешностью:  $x = 0.000(880)$ , и не было оснований для занижения симметрии.

Низкотемпературный эксперимент показал те же соотношения. Предпочтение было отдано центросимметричной группе, несмотря на низкий фактор расходимости  $R = 0.0189$  в ацентричной группе, поскольку параметр Флэка при задании того же закона двойникования, как и при комнатной температуре, определялся с высокой погрешностью:  $x = -0.003(5.210)$ .

Окончательное уточнение параметров моделей выполнено методом наименьших квадратов в соответствующих группах в анизотропном приближении тепловых смещений атомов с использованием комплекса SHELXL при варьировании весовой схемы. Это было важно для данных кристаллов, в дифракционной картине которых присутствовали отдельные особо яркие рефлекссы. Несколько слабых некачественных отражений было отбраковано в обоих экспериментах. Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты уточнения структур приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 2, основные межатомные расстояния – в табл. 3. Информация о структурах имеется в банке данных ICSD, депозиты № 434311 и 434312 (Rb при 120 и 293 К) и 434313 и 434314 (Cs при 120 и 293 К).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры I и II обладают идентичными каркасами. Диагональные алмазные клиноплощности размножают тетраэдры в перекрестные кристобалитовые цепочки, формирующие каркас. Выделяются кольца из четырех, шести и восьми тетраэдров, так что каркас обладает достаточно крупными полостями, и структура относится к типу цеолита (рисунок 1). Тетраэдры статистически заселены атомами двух сортов В и Si в соотношении 1 : 2 при небольшом отклонении от данного соотношения в пользу кремния в случае борополлуцита. Атомы щелочных элементов находятся в пустотах каркаса и характеризуются высокими координационными числами (табл. 3). Структуры практически идентичны, несмотря на то, что описываются различными группами, связанными соотношением группа–подгруппа. Сходство топологии каркасов обуславливает отсутствие значимого сигнала ГВГ, несмотря на ацентричность структуры Rb-боролейцита. Вероятно, его псевдосимметрия, отвечающая надгруппе, определяет склонность к столь явно выраженному двойникованию. Немалую роль играет размер щелочного иона: в случае крупного Cs реализуется центросимметричный вариант, в случае меньшего по размеру Rb – ацентричный (при склонности к псевдоцентру инверсии). Несколько завышенные факторы расходимости в расчетах по экспериментальным данным при 120 К можно связать с возможными предпосылками фазовых превращений, которые, однако, не выявлены.

**Таблица 3.** Межатомные расстояния в тетраэдрах структур I и II

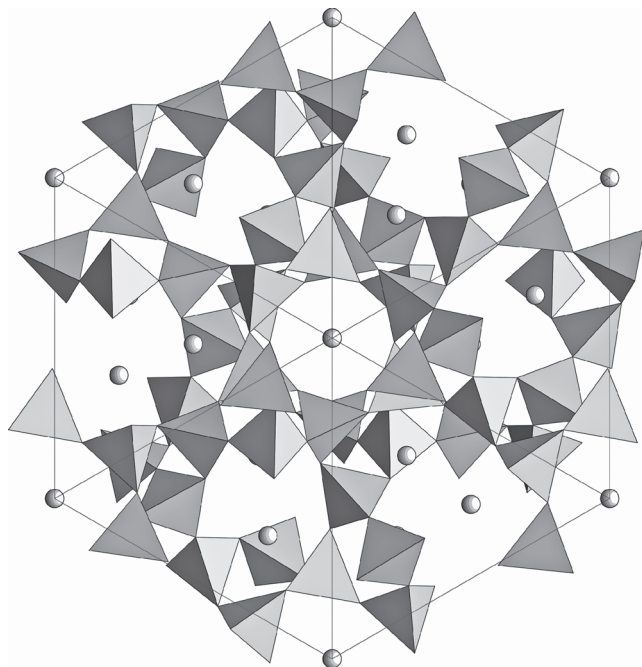
Атом	Расстояние	Атомы	Расстояние
<b>I, 293 К</b>			
Rb–O1 × 3	2.936(2)	Si*–O2	1.555(2)
–O1' × 3	3.336(2)	–O2'	1.559(2)
–O2 × 3	3.392(2)	–O1	1.554(2)
–O2' × 3	3.494(2)	–O1'	1.565(2)
Среднее	3.290	Среднее	1.558
<b>I, 120 К</b>			
Rb–O1 × 3	2.903(2)	Si*–O2	1.560(2)
–O1' × 3	3.323(2)	–O2'	1.562(2)
–O2 × 3	3.411(2)	–O1	1.568(2)
–O2' × 3	3.438(2)	–O1'	1.570(2)
Среднее	3.269	Среднее	1.565
<b>II, 293 К</b>			
Cs–O × 6	3.230(2)	Si**–O	1.556(2)
–O' × 6	3.367(2)	–O'	1.565(2)
Среднее	3.298	Среднее	1.560
<b>II, 120 К</b>			
Cs–O × 6	3.232(4)	Si**–O	1.557(4)
–O' × 6	3.372(4)	–O'	1.563(4)
Среднее	3.302	Среднее	1.560

\* Позиция заселена в соотношении В : Si = 0.333 : 0.667.

\*\* Позиция заселена в соотношении В : Si = 0.290 : 0.710.

В структурном типе лейцита-поллуцита и его производных боролейцитов и борополлуцита роль щелочных металлов весьма велика и напрямую определяет модификации и пространственные группы, которые различаются для соединений с различными катионами. Для лейцита (К) наиболее характерна тетрагональная модификация (пр. гр.  $I4_1/a$ ), а кубическая (пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ ) известна лишь выше 983 К [5]. Для поллуцита (Cs) кубическая модификация стабильна при охлаждении вплоть до температуры 248 К, ниже которой наблюдается переход в тетрагональную фазу  $I4_1/acd$  [6]. Для лейцитов  $Rb_{0.99}Cs_{0.01}Al_{0.99}Si_{1.99}O_6$  и  $Cs_{0.96}K_{0.01}Ca_{0.01}Al_{1.00}Si_{1.99}O_6$  (фактически поллуцита), полученных ионным замещением, установлено, что точка фазового превращения смещается в зависимости от размера крупного катиона. Область существования кубической фазы расширяется, сдвигается в область низких температур при переходе от атомов К к Rb и Cs от 948 до ~760 и ~400 К соответственно [4]. По-видимому, на фазовые переходы влияют также качество и способы получения образцов.

Для К-боролейцита, в котором атомы Al заменены атомами В, установлена структура с кубиче-



**Рис. 1.** Каркас структуры кубических боролейцитов (борополлукита) в проекции вдоль оси  $z$ : показаны тетраэдры каркаса, шариками обозначены атомы щелочных металлов, тонкими линиями – стороны кубической ячейки.

ской пр. гр.  $I\bar{4}3d$ , которая не была характерна ни для одного представителя семейства лейцитов (они преимущественно описывались тетрагональной пр. гр.  $I4_1/a$ ). Для фазы **I** (Rb-боролейцита) также не наблюдается тетрагональной модификации ни в обычных условиях, ни при низких температурах, и сохраняется та же пр. гр.  $I\bar{4}3d$ . Характерно проявление двойникования, которое, по-видимому, связано с тенденцией к “кубизации” структуры с увеличением ионного радиуса Rb по сравнению с K. Для борополлукита [12] была установлена пр. гр.  $Ia\bar{3}d$ , характерная и для поллукита. Исследование структуры **II** вплоть до низких температур показывает сохранение данной пространственной группы в отличие от поллукита, для которого переход в тетрагональную фазу был обнаружен при 248 К [7]. В случае соединений  $Cs_{0.9}Al_{0.9}Si_{2.1}O_6$ ,  $Cs_{0.8}Al_{0.8}Si_{2.2}O_6$  и  $Cs_{0.75}Al_{0.75}Si_{2.25}O_6$  с дефектными составами обнаружено подавление фазового превращения в тетрагональную модификацию вплоть до температур 123 К и ниже. Это подобно результату, полученному для борополлукита **II**, в котором наблюдается дефектность заполнения позиции Cs.

### ВЫВОДЫ

Исследованы структуры боролейцита  $Rb_{1.0}(B_{0.333}Si_{0.667})_3O_6$  и борополлукита  $Cs_{0.87}(B_{0.290}Si_{0.710})_3O_6$  на монокристаллах, полученных методом гидротермального синтеза. Показа-

но, что в широком интервале температур, вплоть до 120 К, для реализации и сохранения пр. гр.  $I\bar{4}3d$  или  $Ia\bar{3}d$  Rb-боролейцита и борополлукита соответственно важна роль крупных щелочных катионов (Rb или Cs) при замещении Al на B в тетраэдрах. Роль крупных катионов для всех разновидностей лейцитов (поллукитов) является первостепенной, и это согласуется со сделанными ранее выводами. Важна также роль более мелких катионов в тетраэдрах, а именно замена Al–B.

Авторы выражают благодарность С.М. Аксенову за помощь в получении экспериментальных данных для исследования, С.Ю. Стефановичу за определение сигнала ГВГ, а также лаборатории локальных методов исследования вещества кафедры петрографии геологического факультета МГУ за определение составов кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-03-00886а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer R.X., Baur W.H. // Z. Kristallogr. 2009. В. 224. S. 185.
2. Morgan K.L., Gier T.E., Harrison T.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 10553.
3. Baerlocher C., McCusker L.B. Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases>
4. Palmer D.C., Dove M.T., Ibersson R.M., Powell B.M. // Am. Mineral. 1997. V. 82. P. 16.
5. Dove M.T., Coul T., Palmer D.C. et al. // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 486.
6. Yanase I., Kobayashi H., Shibasaki Y., Mitamura T. // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. P. 2693.
7. Kobayashi H., Sumino S., Tamai S., Yanase I. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 3157.
8. Ihara M., Kamei F. // Ceram. Soc. Jpn. 1980. V. 88. P. 32.
9. Miklos D., Smrcok L., Durovic S. et al. // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 1831.
10. Белоконова Е.Л., Димитова О.В., Стефанович С.Ю. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 618.
11. Bubnova R.S., Polyakova I.G., Krzhizhanovskiy M.G. et al. // Phys. Chem. Glasses. 2000. V. 41. P. 389.
12. Bubnova R.S., Stepanov N.K., Levin A.A. et al. // Solid. State. Sci. 2004. V. 6. P. 629.
13. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 3798.
14. Stefanovich S.Yu. Abstr. Europ. Conf. on Lasers and Electro-Optics (CLEO-Europe'94). Amsterdam, 1994. P. 249.
15. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2009.
16. Sheldrick G.M. SHELX-97. Program for Structure Refinement. University of Goettingen, Germany. 1997.
17. Flack H.D. // Acta Cryst. A. 2008. V. 39. P. 876.