

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ β -CsB₅O₈

Бубнова Р.С.¹, Dinnebier P.², Андерсон Ю.Е.³, Филатов С.К.³, Stephens P.²

¹Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, gimma_bubnova@mail.ru;

²Max Plank Institute, Stuttgart, Germany;

³Санкт-Петербургский государственный университет, filatov@crystal.pu.ru,
julia@crystal.pu.ru

Пространственные группы симметрии кристаллов Е.С.Федорова позволяют расшифровывать кристаллические структуры. Е.С.Федоров писал также в 1910 году в «Сокращенном курсе кристаллографии»: «Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явления термического расширения». Одна из новых кристаллических структур в сопоставлении с ее термическим расширением представляется в настоящей работе.

Для пентабората цезия известны три полиморфные модификации: α – слои из пентаборатных групп (4 треугольника BO_3 и тетраэдр BO_4) [1-3]; β -фаза изоструктурна β -KB₅O₈ и β -RbB₅O₈ [4], ее структура впервые определяется в настоящей работе; γ – двойной каркас из таких же пентаборатных групп [2].

Поликристаллический образец β -CsB₅O₈ (твёрдофазный синтез, 500 °C/3 ч.) исследован на синхротронном излучении, структура рассчитана методом Ритвельда в анизотропном приближении для Cs и в изотропном для B и O в пр. гр. *Pbca* с использованием координат атомов KB₅O₈, $R_p=7.6$, $R_{wp}=9.4$, $R_F=8.7$, $R_F^2=12.3$ (рис. 1). Тепловое расширение изучено методом терморентгенографии.

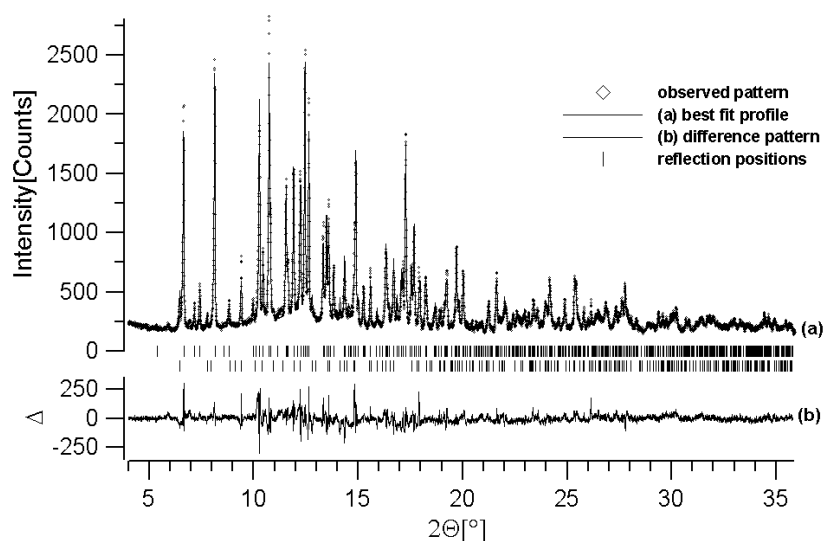


Рис 1. Экспериментальный (точки), рассчитанный (сплошная линия (a)) и разностный (сплошная линия (b) на дополнительном графике внизу) дифракционные спектры для β -CsB₅O₈.

Соединяясь через общие атомы кислорода, пентаборатные группы формируют винтовые цепи вдоль оси a , которые, полимеризуясь, составляют двойной взаимопроникающий каркас, подобный каркасам β - KB_5O_8 и β - RbB_5O_8 [2,5,6]; в полостях каркасов располагаются катионы Cs (рис. 2). Длины связей в борокислородных полиэдрах фиксированы: 1.37 Е для треугольников и 1.45 Е для тетраэдров. Угол О-В-О в тетраэдре был задан 109.27° . Атом Cs окружен 9 атомами О на расстояниях 2.99-3.35 Е; в изоструктурных β - KB_5O_8 и β - RbB_5O_8 атомы К и Rb имеют по 7 и 10 ближайших соседей, соответственно [2,5,6]. Эллипсоид тепловых колебаний атома Cs удлинен в направлении цепочек, близком к оси a , вызывая максимальное тепловое расширение. Аналогичное расширение вдоль цепочек из пентаборатных групп наблюдается в цепочечной структуре лардереллита [7], слоистой модификации α - CsB_5O_8 [3,8], каркасной структуре α - RbB_5O_8 [6]; оно обусловлено частичным распрямлением цепочек по механизму шарниров при нагревании [8,9].

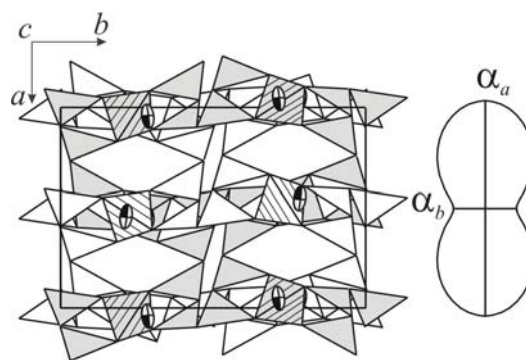


Рис. 2. Кристаллическая структура β - CsB_5O_8 в сопоставлении с фигурой КТР.

1. Бубнова Р.С., Фундаменский В.С., Андерсон Ю.Е., Филатов С.К. Тез. докл. II Нац. конф. по примен. РСНЭ для исслед. матер., М., ИКАН, 1999, с. 62.
2. Penin N., Seguin L., Touboul M., Novogrocki G. J. Solid State Chem. 2001. Vol. 161. P. 205.
3. Bubnova R.S., Fundamensky V.S., Anderson J.E., Filatov S.K. Solid State Sci. 2002. Vol. 4. P. 87.
4. Андерсон Ю.Е., Бубнова Р.С., Полякова И.Г., Филатов С.К. Матер. Междунар. конф. «Кристаллогенезис и минералогия», СПб, 2002, с. 17.
5. Krogh-Moe J. Acta Cryst. 1965. Vol. 18. P. 1088.
6. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K., Belger A., Paufler P. Z. Krist. 2000. Vol. 215. P. 740.
7. Андерсон Ю.Е., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г., Кржижановская М.Г. Зап. РМО. 2005. № 1. С. 103.
8. Filatov S.K., Bubnova R.S., Shepelev Yu.F., Anderson J.E., Smolin Yu.I. Cryst. Res. Techn. 2005. Vol. 40. P. 65.
9. Filatov S.K., Bubnova R.S. Phys. Chem. Glasses. 2000. Vol. 41. P. 216.