

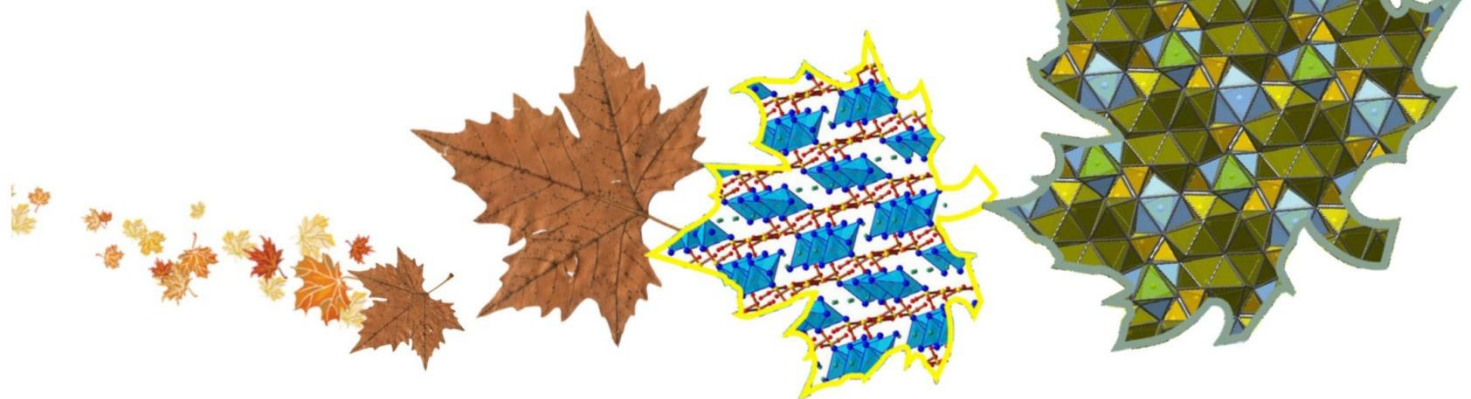
Московский Государственный Университет  
имени М.В. Ломоносова.  
Геологический факультет

**«КРИСТАЛЛОХИМИЯ В ПРОСТРАНСТВЕ И  
ВРЕМЕНИ»**



**Научные чтения, посвященные 70-летию кафедры  
кристаллографии и кристаллохимии  
Геологического факультета МГУ**

**Москва 2019**



УДК 548.3:73 : 539.26 : 549.08

**Сборник тезисов конференции «Кристаллохимия в пространстве и времени».** Научные чтения, посвященные 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. Москва : сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения] – Москва: “КДУ”, “Добросвет”, 2019. – 114 с. – ISBN 978-5-7913-1117-6. – URL: <https://bookonline.ru/node/4697>. – doi: 10.31453/kdu.ru.91304.0081.

ISBN 978-5-7913-1117-6

В сборнике представлены материалы докладов конференции посвященной 70-летию кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ и 110-летию ее основателя член-корреспондента РАН Г.Б. Бокия.

Сборник посвящен актуальным проблемам общей кристаллохимии, результатам рентгенографических и спектроскопических исследований новых минералов и синтетических аналогов, а также изучению их физических свойств, особенностям роста и морфологии новых функциональных кристаллов, исследованиям в области теоретического и экспериментального моделирования и генетической кристаллохимии.

*Ответственный редактор:* Л.В. Шванская.

*Члены редколлегии:* Волков А.С., Боровикова Е.Ю.

УДК 548.3:73 : 539.26 : 549.08

**Издательство «КДУ»:** 8(495) 638-57-34. [www.kdu.ru](http://www.kdu.ru)

ISBN 978-5-7913-1117-6

© Авторы тезисов, 2019

© «КДУ», 2019

### **Оргкомитет**

**Председатель :** Д.Ю. Пущаровский (академик РАН, д.г.-м.н.).

**Ученый секретарь :** Л.В. Шванская (в.н.с., к.г.-м.н.).

**Члены оргкомитета:** Е.Л. Белоконева (профессор, д.х.н.), Е.Ю. Боровикова (с.н.с., к.г.-м.н.), Е.А. Волкова (доцент, к.х.н.), А.С. Волков (к.х.н.), О.А. Гурбанова (асс., к.х.н.), О.В. Димитрова (в.н.с., д.г.-м.н.), В.Б. Дудникова (с.н.с., к.ф.-м.н.), Н.Н. Еремин (профессор РАН, д.х.н.), Т.А. Еремина (асс.), Н.В. Зубкова (доцент, д.г.-м.н.), Г.В. Кирюхина (м.н.с., к.г.-м.н.), Е.В. Копорулина (доцент, к.г.-м.н.), Д.А. Ксенофонов (в.н.с., к.х.н.), Н.И. Леонюк (профессор, д.х.н.), В.В. Мальцев (в.н.с., д.х.н.), Е.И. Марченко (к.х.н.), Д.А. Напрасников (ст.пр., к.х.н.), А.П. Топникова (к.х.н.), Л.В. Шванская (в.н.с., к.г.-м.н.), О.В. Якубович (в.н.с., д.г.-м.н.), Н.А. Ямнова (с.н.с., д.г.-м.н.).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	8
ОТ МИНЕРАЛОВ К МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <i>Антипов Е.В.</i> .....	9
ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И АНАЛИЗ БОЛЬШИХ ДАННЫХ В КРИСТАЛЛОХИМИИ <i>Блатов В.А.</i> .....	10
САМОСБОРКА СОЕДИНЕНИЙ С ТРЕУГОЛЬНЫМИ АНИОННЫМИ ГРУППИРОВКАМИ $TO_3$ КАК РЕЗУЛЬТАТ КООПЕРАТИВНОГО ТЕПЛООВОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНО ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО ПЛОСКОСТИ ГРУППИРОВКИ <i>Бубнова Р.С., Филатов С.К.</i> .....	11
ПРЕПОДАВАНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН В МГУ – ТРАДИЦИИ И ИННОВАЦИИ <i>Еремин Н.Н., Еремينا Т.А., Белоконева Е.Л., Марченко Е.И.</i> .....	12
МОДУЛЯРНЫЕ СЕРИИ И СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ: ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ <i>Кривовичев С.В.</i> .....	15
РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ АКАДЕМИКА Н.В. БЕЛОВА В РАБОТАХ НИЖЕГОРОДСКИХ КРИСТАЛЛОГРАФОВ ПОСЛЕДНИХ ЛЕТ <i>Чупрунов Е.В.</i> .....	16
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	17
КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОДИНОЧНЫМИ АНИОНОЦЕНТРИРОВАННЫМИ ТЕТРАЭДРАМИ $[M_4O]^{n+}$ <i>Бакакин В.В.</i> .....	18
МАРГАНЦЕВЫЙ АНАЛОГ СТРУВИТА, $CsMn(H_2O)_6(PO_4)$ : КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ <i>Кирюхина Г.В., Якубович О.В.</i> .....	20
НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ КОМПОЗИЦИЙ <i>Кузьмичева Г.М.</i> .....	22
БАЗОВАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА КАК РЕАЛИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ КОМБИНАТОРНОЙ ГЕОМЕТРИИ: НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ СТРУКТУР, АППРОКСИМИРУЕМЫХ ЦЕПЯМИ ПРАВИЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРОВ <i>Талис А.Л., Рабинович А.Л.</i> .....	24
СЕМЕЙСТВА РОДЕЗИТА-ДЕЛЬХАЕЛИТА И ТИТАНОСИЛИКАТОВ (ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТОВ): ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ВАРИАНТОВ <i>Топникова А.П., Белоконева Е.Л.</i> .....	26

БОРОФОСФАТЫ ЦЕЗИЯ С АНИОННЫМИ ЦЕПОЧКАМИ ИЗ ТЕТРАЭДРОВ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, МЕХАНИЗМЫ КОНДЕНСАЦИИ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>Шванская Л.В.</i> .....	28
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	30
КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФОРМЫ НОВОГО ЦИРКОНОСИЛИКАТА $\text{Na}_6\text{Zr}_3\text{Si}_9\text{O}_{27}$ С МИКРОПОРИСТЫМ ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИМ КАРКАСОМ <i>Артамонова А.А., Ксенофонтов Д.А., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Бычков А.Ю., Япаскурт В.О., Пуцаровский Д.Ю.</i> .....	31
КРУПНОПОРИСТЫЕ СУПЕРКАРКАСЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОЦЕНТРИРОВАННЫХ ТЕТРАЭДРОВ $\{[\text{OT}_4]_2(\text{T}'\text{O}_4)_6\}^{(6/14)-}$ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВНЕКАРКАСНЫХ ПОДСИСТЕМ <i>Бакакин В.В., Серёткин Ю.В.</i> .....	32
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПОЛИМОРФОВ $\text{LuVO}_3$ <i>Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К., Поволоцкий А.В.</i> .....	34
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ $\text{V-TiO}_2$ <i>Бойцова О.В., Макаревич А.М., Босак А.А.</i> .....	35
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ МИНЕРАЛОПОДОБНОГО СТРОЕНИЯ <i>Бутрина О.В., Асабина Е.А., Петьков В.И.</i> .....	36
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРВОГО ИОД-СОДЕРЖАЩЕГО БОРАТА ВИСМУТА <i>Волков С.Н., Чаркин Д.О., Бубнова Р.С.</i> .....	38
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ОДНОВОДНОГО ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ <i>Голованова О.А.</i> .....	39
СИНТЕЗ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТА <i>Голованова О.А.</i> .....	41
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ И $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ <i>Григорьева О.П., Асабина Е.А., Петьков В.И.</i> .....	43
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ОКСОФОСФАТОВ <i>Гурбанова О.А., Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Боровикова Е.Ю., Волков А.С., Димитрова О.В.</i> .....	45
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $\text{Y}_2\text{Va}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ <i>Демина С.В., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Филатов С.К.</i> .....	48

РОЛЬ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛОВ <i>Димитрова О.В., Волков А.С.</i> .....	49
МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CaMoO}_4 - \text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ МЕТОДОМ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ <i>Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н.</i> .....	51
ИНДЕКС УПАКОВКИ СТРУКТУРНОГО ТИПА НИКЕЛИНА КАК ИНДИКАТОР МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ <i>Артамонова А.А., Гостищева Н.Д., Кочеткова Е.М., Межуева А.А., Еремин Н.Н.</i> .....	53
СЛОИСТАЯ УПАКОВКА МОЛЕКУЛ (ЦИНАМОИЛОКСИМЕТИЛ) ТРИФТОРСИЛАНА $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOSiF}_3$ <i>Зельбст Э.А., Кашаев А.А.</i> .....	55
СТРУКТУРА БИС(3-ТРЕТ-БУТИЛ-2-ГИДРОКСИ-5-МЕТИЛБЕНЗИЛ) ФОРМАМИДА <i>Зельбст Э.А., Лазарева Н.Ф., Петров А.А.</i> .....	56
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИКАЦИЙ ЛАНГАСИТА $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ <i>Иванова А.Г., Троян И.А., Старчиков С.С., Миронов В.С., Гаврилюк А.Г., Любутин И.С.</i> .....	58
КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕРТИИТА, $\text{Pd}_8\text{X}_3$ (X=AS,SB) <i>Каримова О.В., Межуева А.А., Золотарев А.А., Евстигнеева Т.Л.</i> .....	60
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОКЛИННОГО ТЕРСКИТА (Nb,Zr...) $_4\text{Na}_8\text{Si}_{24}\text{O}_{64} \cdot n(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$ <i>Кашаев А.А., Зельбст Э.А., Иванова Л.А.</i> .....	61
КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТН-Н СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ <i>Квашнин А.Г., Семенов Д.В., Круглов А.И., Оганов А.Р.</i> .....	62
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШАРА ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СООТВЕТСТВИЯ РЕАЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ <i>Ковалев В.Н.</i> .....	63
СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТАБОРАТОВ $\text{REEA}l_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (REE - La, Ce, Pr) <i>Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Волкова Е.А.</i> .....	65
РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТЕКОЛ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ <i>Кориневская Г.Г.</i> .....	67
СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ <i>Кочеткова Е.М., Кирюхина Г.В., Якубович О.В., Волков А.С., Димитрова О.В.</i> .....	69

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ АРСЕНАТОВ ГРУППЫ АЛЮОДИТА <i>Кошлякова Н.Н., Пеков И.В., Зубкова Н.В.</i> .....	71
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ $C_3VP_2O_6(OH)_2$ И СТРУКТУРНЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ С БОРО- И БЕРИЛЛОФОСФАТАМИ <i>Крикунова П.В., Шванская Л.В.</i> .....	73
СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРБИЙ-ХРОМОВОГО БОРАТА СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА <i>Кузьмин Н.Н., Болдырев К.Н., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Блудов А.Н.</i> .....	75
СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $ViFe_2(PO_4)_3$ И $Vi_{1-x}Sb_xCr_2(PO_4)_3$ <i>Лавренов Д.А., Петьков В.И., Сомов Н.В., Боровикова Е.Ю.</i> .....	77
СТРУКТУРА ОБЛАСТЕЙ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК <i>Логинов Д. В., Логинава С. В., Пикулев В.Б.</i> .....	79
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КОСНАРИТОПОДОБНЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ <i>Майоров П.А., Асабина Е.А., Петьков В.И.</i> .....	81
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ <i>Марченко Е.И., Фатеев С.А., Петров А.А., Еремин Н.Н., Тарасов А.Б.</i> .....	83
НОВЫЕ НЕОБЫЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОСТОЯНИЯХ <i>Оганов А.Р.</i> .....	85
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИОННОГО КЛАТРАТНОГО ГИДРАТА $(i-C_5H_{11})_4NBr \cdot 35H_2O$ И ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ФАЗ В СЕМЕЙСТВЕ ИОННЫХ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ ГС 1 – ТС 2 <i>Паулиш Н. А.</i> .....	86
СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТ- ФОСФАТОВ И ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ЭВЛИТИНА <i>Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А., Дмитриенко А.С., Боровикова Е.Ю.</i> .....	88
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРОТОТИПА ПЛАЗМЫ КРОВИ <i>Правильникова Т.И., Голованова О.А.</i> .....	90
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА КОСНАРИТА, ВКЛЮЧАЮЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ <i>Седов В.А., Асабина Е.А., Петьков В.И.</i> .....	93

СТРУКТУРА НОВЫХ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВЫХ БОРАТОВ $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ <i>Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Артемов В.В., Хмеленин Д.Н., Гудим И.А.</i> .....	96
ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-ГАЛЛИЕВЫХ БОРАТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА МОНОКРИСТАЛЛАХ <i>Смирнова Е.С., Снегирёв Н.И., Артемов В.В., Алексеева О.А., Любутин И.С., Стругацкий М.Б.</i> .....	98
О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ ПОДОБИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ <i>Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.</i> .....	100
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЛУТОНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КСЕНОТИМЫ $\text{TRPO}_4$ <i>Уланова А.С., Еремин Н.Н.</i> .....	101
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ (РСА) И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4,6-ДИМЕТИЛПИРИДОНА-2. <i>Фекличева Е. М., Рыбаков В. Б., Бабаев Е.В.</i> .....	102
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АЛЛЮОДИТА (НИКЕНИХИТА И КАЛЬЦИОЙОХИЛЛЕРИТА) <i>Шаблинский А.П., Филатов С.К., Вергасова Л.П., Мельникова Н.А., Мурин И.В.</i> .....	103
ТРИДИМИТОПОДОБНЫЙ $\text{CsMnPO}_4$ : СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ПОЛИМОРФИЗМ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА <i>Шванская Л.В., Якубович О.В., Болотина Н.В., Васильев А.Н.</i> .....	104
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ $\text{Li}_2\text{SO}_4$ и $\text{LiKSO}_4$ <i>Шорец О.Ю., Филатов С.К., Бубнова Р.С.</i> .....	106
СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРОСИЛИКАТА $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ <i>Юхно В.А., Волков С.Н., Бубнова Р.С.</i> .....	107
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА <i>Ягунов С.В., Могиленец Ю.А., Селезнева К.А., Снегирёв Н.И., Стругацкий М.Б.</i> .....	108
СРАВНИТЕЛЬНАЯ И МОДУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ С ОДНОРОДНЫМИ И ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ <i>Ямнова Н.А.</i> .....	110
СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ	113

# ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ



## ОТ МИНЕРАЛОВ К МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

*Антипов Е.В.<sup>1</sup>*

1 – Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,  
[evgeny.antipov@gmail.com](mailto:evgeny.antipov@gmail.com)

Источником около 90% используемой в настоящее время энергии является ископаемое топливо, что имеет очень серьезные последствия: быстрое истощение природных ресурсов и существенный экологический ущерб. Поэтому актуальной задачей является развитие возобновляемых источников энергии и эффективных накопителей энергии - аккумуляторов, что позволит существенно уменьшить потребление природных ресурсов в будущем.

Рабочие характеристики аккумуляторов в значительной степени определяются свойствами катодных материалов. Первое поколение этих материалов на основе смешанных оксидов уже широко используется. Однако потенциал дальнейшего улучшения их характеристик практически исчерпан. Соединения, содержащие катионы щелочных и переходных металлов вместе с различными полианионами  $(XO_4)^{P-}$  ( $X = P, S, Si$ ) со структурами, тесно связанными с различными типами минералов, в настоящее время считаются наиболее перспективными катодными материалами для следующего поколения Ме-ионных аккумуляторов. Ковалентно-связанные структурные каркасы в этих соединениях обеспечивают структурную устойчивость материала при различной степени зарядки аккумулятора, которая необходима для его долговременной эксплуатации и безопасности.

В докладе будут обсуждены свойства и перспективы использования различных минералоподобных катодных материалов в металл-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006).

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И АНАЛИЗ БОЛЬШИХ ДАННЫХ В КРИСТАЛЛОХИМИИ

Блатов В.А.<sup>1</sup>

1 – Самарский национальный исследовательский университет имени акад. С.П. Королева, МНИЦТМ, г. Самара, [blatov@topospro.com](mailto:blatov@topospro.com)

Ускорение и удешевление разработки новых передовых материалов является важной проблемой современного общества, науки, техники и промышленности. Значительная роль в ее решении принадлежит компьютерному инструментарию, программному обеспечению, новым теоретическим методам исследования материалов, а также базам данных и системам обмена данными, которые сделают разработку новых материалов более быстрой, дешевой и предсказуемой [Jain; 2013]. Традиционный подход в материаловедении основан на проведении серии экспериментов с целью получения новых материалов и измерения их физических свойств и структурных характеристик. Следующий этап включает поиск корреляций между параметрами, которые характеризуют состав, структуру и свойства вещества. Альтернативным способом является вычисление свойств из математических моделей, построенных с использованием теории функционала плотности (DFT), молекулярной динамики или методов Монте-Карло. Оба этих способа являются время- и ресурсозатратными и не используют всю доступную экспериментальную информацию. Альтернативой является создание баз данных знаний и экспертных систем, основанных на экспериментально определенных и/или теоретически рассчитанных параметрах и корреляциях между ними. Новое направление в этой области заключается в разработке топологических подходов в кристаллохимии, которые призваны заполнить пробел между экспериментальным и математическим подходами к моделированию кристаллического вещества [Blatov; 2014]. Эти методы являются быстрыми и могут быть легко адаптированы к конкретным задачам, хотя их результаты являются качественными или полуколичественными. Прогностическая способность этих методов была продемонстрирована на многих классах неорганических, органических и гибридных материалов. В частности, топологические методы создали благодатную почву для конструирования координационных полимеров, обеспечив экспоненциальный рост их количества в течение последних 15 лет [Coudert; 2016].

Мы рассмотрим современное состояние топологических подходов к обработке большого количества экспериментальной информации, перспективы развития комбинированных топологических и DFT методов, а также и пути их применения в кристаллохимии и материаловедении.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jain A. et al. // *APL Mater.* 2013. 1. Article number 011002.
2. Blatov V.A. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2014. 14. N 7. P. 3576–3586.
3. Coudert F.-X., Fuchs A. H. // *Coord. Chem. Rev.* 2016. 307. N 2. P. 211–236.

## САМОСБОРКА СОЕДИНЕНИЙ С ТРЕУГОЛЬНЫМИ АНИОННЫМИ ГРУППИРОВКАМИ $\text{TO}_3$ КАК РЕЗУЛЬТАТ КООПЕРАТИВНОГО ТЕПЛООВОГО ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНО ПЕРПЕНДИКУЛЯРНО ПЛОСКОСТИ ГРУППИРОВКИ

Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

1 – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,

[rimma\\_bubnova@mail.ru](mailto:rimma_bubnova@mail.ru)

2 – СПбГУ, Институт наук о Земле, г. Санкт-Петербург

Чтобы понять принципы формирования вещества в упорядоченные структуры на атомном, мезо-, нано-, и макроуровнях [Damasceno *et al.*, 2012] разработаны различные термодинамические, квантово-механические, геометрическо-топологические подходы и т. п. Мы рассмотрим самосборку анионных групп, в частности плоских треугольных  $\text{TO}_3$  ( $T = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ ) и жестких В–О-группировок, состоящих из них, с позиций анизотропных термических вибраций атомов в таких жестких группах. Тепловое движение является неотъемлемой движущей силой формирования кристаллических веществ. В боратах, карбонатах и нитратах такой организующей силой являются резкая анизотропия кооперативных термических вибраций атомов перпендикулярно прочным связям Т–О и плоскости групп. В результате треугольники часто располагаются в параллельной (или предпочтительной) друг другу ориентировке.

Примером самосборки таких фаз являются нитраты, карбонаты и бораты кальцит — арагонитового морфотропного ряда. Для их формирования требуется лишь согласовать валентности для сохранения электронейтральности соединения. Если в формуле карбонатов  $\text{M}^{2+}[\text{C}^{4+}\text{O}_3]^{2-}$  увеличить степень окисления центрального атома аниона с 4 до 5, заменив углерод на азот, то уменьшится остаточный заряд аниона  $[\text{N}^{5+}\text{O}_3]^-$  и соответственно уменьшится заряд катиона с образованием ряда  $\text{M}^+\text{NO}_3$ , где нитраты Li и Na относятся к типу кальцита, а К — к типу арагонита. Если же в формуле карбонатов  $\text{M}^{2+}\text{C}^{4+}\text{O}_3$  заменить углерод бором, то остаточный заряд аниона возрастет до трех ( $\text{B}^{3+}\text{O}_3$ )<sup>3-</sup> и партнерами этого аниона в образовании боратов  $\text{M}^{3+}\text{BO}_3$  кальцитового и арагонитового строения должны стать трехвалентные элементы, например REE. Многие свойства этих соединений во многом сходны благодаря предпочтительной ориентировке плоских групп  $\text{TO}_3$ . Так, нитратин  $\text{NaNO}_3$  одинаков с кальцитом по облику кристаллов и спайности. Характер анизотропии термического расширения также подобен [Bubnova *et al.*, 2016]: фазы кальцитового строения максимально расширяются перпендикулярно плоскости групп  $[\text{TO}_3]$  вдоль оси *c*, в плоскости групп — минимально; аналогично для фаз арагонитового строения. Вместе с тем значения максимального линейного и объемного расширения резко возрастают при переходе от боратов к карбонам и нитратам в обоих семействах, т. е. нитраты уступают карбонатам в прочности, а бораты превосходят их. Описанное соотношение обусловлено уменьшением остаточного заряда в ряду групп  $[\text{TO}_3]$ ,  $T = \text{B}^{3+}, \text{C}^{4+}, \text{N}^{5+}$  ( $[\text{BO}_3]^{3-}, [\text{CO}_3]^{2-}, [\text{NO}_3]^-$ ) в соответствии с систематикой кислородных соединений с треугольными группами [Филатов, 1987].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-03-00679).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов С. К. // *Зап. ВМО*. 1987. Ч. 116, № 3. С. 417–431.
2. Bubnova R.S., Filatov S. K. // *Struct Chem*. 2016. 27. P. 1647–1662.
3. Damasceno P.F. *et al.* // *Science*. 2012. 337. P. 453–457.

## ПРЕПОДАВАНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН В МГУ – ТРАДИЦИИ И ИННОВАЦИИ

*Еремин Н.Н.<sup>1</sup>, Еремينا Т.А.<sup>1</sup>, Белоконева Е.Л.<sup>1</sup>, Марченко Е.И.<sup>1</sup>*

1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, [neremin@geol.msu.ru](mailto:neremin@geol.msu.ru)

В докладе описаны новые методические приемы преподавания кристаллографических, кристаллохимических и структурно-химических дисциплин в структурных подразделениях МГУ (геологический факультет МГУ, филиал МГУ в Душанбе, Таджикистан) и в совместном российско-китайском университете МГУ–ППИ (Шэньчжэнь, КНР). В последние годы преподаватели кафедры кристаллографии и кристаллохимии предприняли существенные усилия для того, чтобы в рамках реализации программы развития Московского государственного университета вывести преподавание этих дисциплин на новый методический и технический уровень. Многие из курсов построены по образовательной технологии творческих мастерских.



Рисунок 1. Примеры тестовых вопросов интерактивной части зачета по межфакультетскому курсу «симметрия кристаллического микромира»

Учебно-методическое сопровождение курсов включает в себя, в том числе и издание новых учебников и учебных пособий, отвечающих, с одной стороны современному состоянию кристаллохимии, а с другой стороны – отражающих специфику рабочих учебных планов в различных подразделениях. В частности, в филиале МГУ и совместном университете МГУ–ППИ преподавание осуществляется по особому вахтовому методу, что требует внесения определенных корректив в программы курсов и учебные пособия. В содержание всех созданных учебных пособий включены вопросы для самоконтроля, упражнения и список источников учебно-методического и информационного обеспечения дисциплины, а также описание интерактивной части контрольных работ и зачетов по курсу.

Таблица 1. Список интернет-ресурсов информационной поддержки курсов.

Учебный курс	Описание ресурса	Гиперссылка
Кристаллография (полный и краткий курс)	Интерактивная составляющая первой контрольной по курсу	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter_1kr/html5.html">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter_1kr/html5.html</a>
Кристаллография (полный и краткий курс)	Интерактивная составляющая второй контрольной по курсу	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter_2kr/html5.html">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter_2kr/html5.html</a>
Кристаллография (полный и краткий курс)	Интерактивная составляющая третьей контрольной по курсу	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter_3kr/html5.html">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/inter_3kr/html5.html</a>
Кристаллография (краткий курс)	Страница краткого курса и	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index.php</a>
Кристаллография (полный курс)	Страница полного курса и	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index2.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index2.php</a>

Кристаллография (адаптированный курс)	Страница курса для студентов филиала МГУ	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index3.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crgraf/index3.php</a>
Кристаллохимия	Страница курса	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/index.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/index.php</a>
Кристаллохимия (адаптированный курс)	Страница адаптированного курса для студентов филиала МГУ	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/index2.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/index2.php</a>
Кристаллохимия (адаптированный курс)	Интерактивная часть зачета для студентов филиала МГУ	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/inter/index.html">http://cryst.geol.msu.ru/courses/crchem/inter/index.html</a>
Отдельные главы структурной химии	Страница курса для студентов филиала МГУ	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/dopcrchem/index.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/dopcrchem/index.php</a>
Отдельные главы структурной химии	Страница учебного пособия в электронной библиотеке издательства КДУ	<a href="https://bookonlime.ru/product-pdf/otdelnye-glavy-strukturnoy-himii">https://bookonlime.ru/product-pdf/otdelnye-glavy-strukturnoy-himii</a>
Кристаллохимия структурная химия	и Страница курса для студентов совместного университета МГУ-ППИ	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/ppi/index.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/ppi/index.php</a>
Кристаллохимия структурная химия	и Интерактивная часть экзамена для студентов совместного университета МГУ-ППИ	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/ppi/inter/index.html">http://cryst.geol.msu.ru/courses/ppi/inter/index.html</a>
Симметрия кристаллического микромира	Страница межфакультетского курса	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/tsk2/index.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/tsk2/index.php</a>
Симметрия кристаллического макромира	Страница межфакультетского курса	<a href="http://cryst.geol.msu.ru/courses/mfk2/index.php">http://cryst.geol.msu.ru/courses/mfk2/index.php</a>

Все учебные курсы имеют постоянное интернет-сопровождение на сервере кафедры кристаллографии и кристаллохимии <http://cryst.geol.msu.ru> (таблица 1). Как видно из таблицы, интернет-сопровождение курсов не ограничивается только справочным материалом. В процесс обучения широко внедрены новые образовательные технологии, такие как интерактивное тестирование, включая тренировочную и контрольную часть с верификацией испытуемых и обратной связью с преподавателем (рис. 1). Особенностью предлагаемых интерактивных тестов является возможность просмотра и анализа ответов и премирование прошедших тест бонусными баллами. Интерактивные тесты доступны всем пользователям всемирной сети, включая лиц, использующих мобильные устройства. Анализ посещений ресурсов показывает, что тесты активно востребованы как студентами для повышения уровня своей подготовки, так и другими пользователями всемирной сети, в том числе зарубежными.



Файлы для визуализатора shape: [1](#) [2](#) Файлы формата stl для 3D печати: [1](#) [2](#)

Рисунок 2. Пример кристаллографического описания в учебном пособии минерала берилла из коллекции филиала МГУ с активными гиперссылками на файлы для визуализатора shape и на stl-файлы для трехмерной печати.

Интерактивные версии учебников обеспечивает читателям удаленный доступ к справочно-иллюстративному материалу, позволяющему в интерактивном режиме работать как с программами - визуализаторами кристаллических структур и внешней формы кристаллов (рис. 2), так и со специализированным программным обеспечением.

Основные положения и особенности учебно-методического сопровождения кристаллохимических курсов в МГУ были опубликованы в 2018-2019 годах [Еремин Н.Н., 2018; Еремин Н.Н., 2019], а также докладывались авторами на международных и российских конференциях и совещаниях, таких как XXIX Европейское кристаллографическое совещание [Eremina T.A., 2015] и I-ый Российский кристаллографический конгресс [Еремин Н.Н., 2017].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Еремина Т.А. Тезисы докладов I-ого Российского кристаллографического конгресса, Москва, 21–26 ноября, 2017, с. 299.
2. Еремин Н.Н., Еремина Т.А. Учебно-методическое сопровождение кристаллографических курсов на геологическом факультете мгу и филиале мгу в Душанбе // Кристаллография, 2018, том 63, № 2, с. 332-336.
3. Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Белоконев Е.Л., Марченко Е.И. Новое в преподавании кристаллографических дисциплин на геологическом факультете МГУ и филиале МГУ в Душанбе // Проблемы кристаллологии. 2019, Выпуск 7. М, КДУ, стр. 283-292.
4. Eremina T.A., Eremin N.N. Acta Cryst. A. V. 71. № 1.2015. P. S178.

## МОДУЛЯРНЫЕ СЕРИИ И СТРУКТУРНАЯ ГОМОЛОГИЯ: ИНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

*Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>*

1 – Кольский научный центр РАН, г. Апатиты

2 – СПбГУ, кафедра кристаллографии Института наук о Земле, г. Санкт-Петербург,  
[s.krivovichev@ksc.ru](mailto:s.krivovichev@ksc.ru)

В 1947 году Н.В. Белов – впоследствии академик и с 1961 года заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ – писал, что «...вся «минералогическая игра» сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки» [Белов, 1947]. Всего два десятилетия он же «...понял, что во многих случаях – а их с усложнением химического состава накапливалось все больше – ложе плотной упаковки становилось прокрустовым для новых, более изысканных силикатных структур. Отсюда – путь к более гибкому, но в то же время более богатому по перспективам подходу – к оставлению для ряда случаев только элементарных, как бы «вынутых» из плотной упаковки фрагментов структуры. И тут возникает уже новая возможность – неисчислимо богатство комбинаций этих стандартов между собой» [Вайнштейн, 1971]. Концепция модулярных (или полисоматических) серий и структурной гомологии “витала в воздухе” уже на заре рентгеноструктурного анализа и была использована В. Брэггом при интерпретации кристаллических структур минералов группы гумита, но ее развитие стало возможным только после проведения сотен кропотливых расшифровок кристаллических структур минералов. Важный вклад в эту работу был внесен коллективом кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ, - как с экспериментальной, так и с теоретической сторон. Богатый материал для развития полисоматического подхода предоставили минералы, открытые на территории бывшего СССР, в том числе и совсем не в малой степени – на месторождениях Кольского полуострова.

Среди множества модулярных серий с гомологичными структурами наш интерес привлекли полиморфные модификации  $\text{CaMgB}_2\text{O}_5$  (курчатовит-клинокурчатовит [Якубович и др., 1976; Белоконева, 2003 и др.]) и минералы группы ловозерита [Илюхин, Белов, 1960; Черницова и др., 1975; Ямнова и др., 1997]. Если кристаллические структуры курчатовита-клинокурчатовита являются комбинациями двумерных блоков, то в семействе ловозерита минеральное разнообразие создается за счет вариаций принципа упаковки кубических модулей, содержащих шестичленное силикатное кольцо. Анализ обоих семейств с точки зрения информационного подхода [Krivovichev, 2012] показывает, что в природе реализуются и чаще всего встречаются наиболее простые конфигурации – Природа, по словам И. Ньютона, «...проста и не излишествует причинами вещей».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. *Структура ионных кристаллов и металлических фаз*. М.: Изд-во АН СССР, 1947.
2. Белоконева Е.Л. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 2. С. 256-259.
3. Вайнштейн Б.К. // *Проблемы кристаллологии*. М.: Изд-во МГУ, 1971.
4. Илюхин В.В., Белов Н.В. // *ДАН СССР*. 131. № 1. С. 176-179.
5. Черницова Н.М. и др. // *Зап. ВМО*. 1975. Т. 104. Вып. 1. С. 18-27.
6. Якубович О.В. и др. // *ДАН СССР*. 1976. Т. 228. № 4. С. 842-845.
7. Ямнова Н.А. и др. // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 6. С. 1019-1023.
8. Krivovichev S.V. // *Acta Crystallogr*. 2012. Vol. A68. P. 393-398.

**РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ АКАДЕМИКА Н.В. БЕЛОВА В РАБОТАХ НИЖЕГОРОДСКИХ КРИСТАЛЛОГРАФОВ ПОСЛЕДНИХ ЛЕТ**

*Чупрунов Е.В.<sup>1</sup>*

1 – Национально-исследовательский Нижегородский госуниверситет имени Н.И. Лобачевского, кафедра кристаллографии и экспериментальной физики  
[chuprunov@unn.ru](mailto:chuprunov@unn.ru)

В докладе рассказывается о развитии одного из традиционных научных направлений современной кристаллографии – теории симметрии кристаллов - в «Горьковском классе» научной школы академика Н.В. Белова в Национально-исследовательском Нижегородском госуниверситете им Н.И.Лобачевского.

Последние 20 лет сотрудники кафедры кристаллографии ННГУ занимались разработкой теории «приблизительной» симметрии (псевдосимметрии) кристаллов и ее связи с особенностями физических свойств кристаллов.

В докладе рассматриваются следующие вопросы:

- классификация и свойства орбит и правильных систем точек пространственных групп симметрии и их суперпозиций
- количественное измерение псевдосимметрии и псевдосимметричные функции
- псевдосимметричные структурные типы
- Простые формы кристаллов как орбиты точечных групп симметрии
- Связь псевдосимметрических особенностей атомной структуры с физическими свойствами кристаллов



# УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОДИНОЧНЫМИ АНИОНОЦЕНТРИРОВАННЫМИ ТЕТРАЭДРАМИ $[M_4O]^{n+}$

Бакакин В.В.<sup>1</sup>1 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,  
[v\\_bakakin@mail.ru](mailto:v_bakakin@mail.ru)

Кристаллохимия неорганических соединений с анионоцентрированными тетраэдрами (АЦТ) имеет полувековую историю [Bergerhoff, Paeslack, 1968]. Ее всестороннее и детальное представление дано в монографии [Кривовичев, Филатов, 2001] и обзоре [Krivovichev et al., 2013]. Там систематизированы комплексы АЦТ, прежде всего с анионами  $O^{2-}$  в окружении  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$ . Но главное – именно комплексы, конструктивное многообразие которых поразительно, и это затрудняет их анализ в кристаллогенетическом плане.

В докладе рассматриваются соединения с одиночными АЦТ. В этой категории легче выявить особенности их структурных функций. В Таблице соединения предварительно систематизированы по сортности компонентов, взаимодействующих с  $[M_4O]$ . Они структурированы, кристаллографически охарактеризованы пространственной группой.

Таблица. Соединения с одиночными анионоцентрированными тетраэдрами  $[M_4O]$ .

Соединение (минерал)	Простр. группа	Соединение (минерал)	Простр. группа
<i>С оксидами высокозарядных <math>M^{n+}</math></i>		<i>С тетраэдрами <math>(TO_4)^{3-}</math> плюс катионы M</i>	
$[La_4O]Re_6O_{18}$	<i>I23</i>	$[Cu_4O]_2BaMg_2(VO_4)_6$	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>
$[La_4O]La_2Mo_{12}O_{29}$	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$[Cu_4O]_2Cu_3(VO_4)_6$ (фингерит)	<i>P-1</i>
$[PbCu_3O]TeO_6$	<i>Pnma</i>	$[Pb_4O]Bi(PO_4)_3$	<i>Pnma</i>
$[Be_4O]TeO_6$	<i>F-43m</i>	$[KBi_3O]K(PO_4)_3$	<i>Pnma</i>
$[Be_4O]NaSbO_6$ (сведенборгит)	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	<i>С <math>(TO_4)^{5-}</math> плюс <math>M^{2+}</math>; суперкаркас</i>	
$[Co_4O]BaYO_6$	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>	$\{[(Ga,Co)_4O]_2(TO_4)_6\} Ca_{14}(CoO_6)(TO_4) $	<i>F432</i>
$[Be_4O]$ с низкозарядными треугольными анионами; плюс с катионами; плюс с $H_2O$		$\{[(Zn,Al)_4O]_2(AlO_4)_6\} Ca_{14}(FeO_6)((Si,P)O_4) $ (тулулит)	<i>F23</i>
$[Be_4O](NO_3)_6$	<i>Pa-3</i>	<i>С <math>(TO_4)^{3-}</math> плюс <math>M^{1+}</math> и цеолитные <math>H_2O</math>; суперкаркас</i>	
$[Be_4O](NO_3)_6$	<i>P3</i>	$\{[Zn_4O]_2(AsO_4)_6\} Cs_6(H_2O)_8 $	<i>P-4</i>
$[Be_4O]K_6(CO_3)_6$	<i>R-3</i>	$\{[Zn_4O]_2(AsO_4)_6\} Rb_6(H_2O)_7 $	<i>F-43c</i>
$[Be_4O]K_6(CO_3)_6 \cdot 7H_2O$	<i>P-1</i>	$\{[Zn_4O]_2(PO_4)_6\} (Na_3(H_2O)_6)_2 $	<i>R3c</i>
$[Be_4O](Co(NH_3)_6)_2(CO_3)_6 \cdot 10H_2O$	<i>R3c</i>	<i>С каркасом</i>	
<i>С квадратными анионами <math>(M^{4+}O_4)^{5-}</math></i>		$\{[Ca_4O]_2(Al_{12}O_{24})\}$ (тип содалита)	<i>I-43m</i>
$[Nd_4O](AuO_4)_2$	<i>Pbcn</i>	$\{[Ce_4O](Si_4O_4N_6)\}$ тип разорванного каркаса	<i>P2<sub>1</sub>3</i>
$[Bi_4O](AuO_4)_2$	<i>Pcab</i>	<i>С крупными анионами Cl, Br, S, Se</i>	
<i>С тетраэдрическими анионами <math>(TO_4)^{3-}</math></i>		$[Ba_4O]Cl_6$	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>
$[Cu_4O](AsO_4)_2$ (kozyrevskit)	<i>Pnma</i>	$[Ce_4O]S_4Cl_2$	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>
$[Cu_4O](AsO_4)_2$ (эриклаксманит)	<i>P-1</i>	$[La_4N]S_3Cl_3$	<i>P6<sub>3</sub>mc</i>
$[Fe_4O](PO_4)_2$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>С крупными анионами плюс крупные катионы</i>	
$[Ca_4O](PO_4)_2$	<i>P2<sub>1</sub></i>	$[Cu_4O]K_4Cl_{10}$ (пономаревит)	<i>C2/c</i>
$[Pb_4O](PO_4)_2$	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	$[La_4O]La_6Se_{14}$	<i>I4<sub>1</sub>/acd</i>

В каждом таксоне имеются особенности строения, заслуживающие отдельного описания. Отметим некоторые из них. В группе  $[M_4O](TO_4)_2$  интересна изоформульная

четверка с М разного размера – Cu, Fe, Ca, Pb. Для нее, кстати, выполнен (в генетических целях) сравнительный анализ соответствующей четверки структур  $M_3(TO_4)_2$  – из тех же компонентов, но без АЦТ.

Любопытна изоформульная же пара соединений, где  $[M_4O]^{10+}$  координируют не типичные анионы-тетраэдры, а экзотические анионы-квадраты с  $Au^{3+}$ .

Интересна усложняющаяся по составу подборка мелкокатионного АЦТ  $[Be_4O]$  с треугольными анионами  $(NO_3)^{1-}$ , с  $(CO_3)^{2-}$  плюс катионы, плюс то же и молекулы  $H_2O$ .

Очень содержателен анализ структур двух родственных групп с каркасом из одиночных АЦТ и облегчающих их тетраэдров –  $\{[T_4O]_2(T'O_4)_6\}$ . При одинаковой топологии каркасы резко различны по заряду, что связано с сортом  $T'$ -катионов. В результате содержимое крупных внекаркасных полостей также существенно различно: многокатионная стабильная конструкция или цеолитного типа неустойчивые водно-катионные ассоциаты разного состава и конфигурации.

Следует отметить, что одиночные аниоцентрированные тетраэдры очень широко распространены среди металлоорганических соединений, в частности, с каркасным строением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кривовичев С.В., Филатов С.К. // Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами аниоцентрированных тетраэдров. – Изд. Санкт-Петерб. ун-та. 2001.
2. Bergerhoff G., Paeslack J. // Z. Kristallogr. 1968. **126**. S. 112–123.
3. Krivovichev S.V. et al. // Chemical Reviews. 2013. **113**. 8. P. 6459–6535.

## МАРГАНЦЕВЫЙ АНАЛОГ СТРУВИТА, $\text{CsMn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$ : КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ

*Кiryukhina Г.В.<sup>1,2</sup>, Якубович О.В.<sup>1</sup>*

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва

2 – Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

[g-biralo@yandex.ru](mailto:g-biralo@yandex.ru)

Монокристаллы новой фазы  $\text{CsMn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$  (рис. 1а) получены в среднетемпературных гидротермальных условиях [Kiryukhina, 2018]. После установления структуры нового соединения методом рентгеновской дифракции было выявлено тесное кристаллохимическое родство с минералом струвитом [Ferraris, 1986]: синтезированная фаза оказалась первым марганцевым аналогом и второй известной гексагональной модификацией в ряду фосфатов и арсенатов, образующих морфотропную серию струвита, характеризующуюся множеством водородных связей, объединяющих основные структурные элементы (рис. 1б).

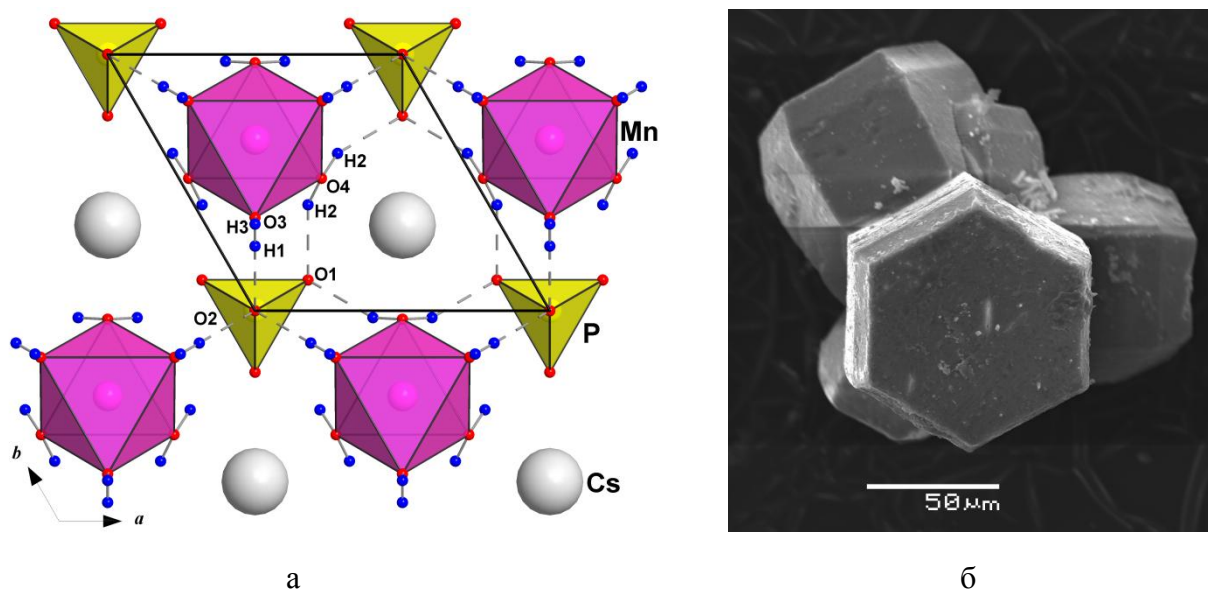


Рис. 1. РЭМ-изображение гексагонально-призматических кристаллов  $\text{CsMn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$  (а) и их кристаллическая структура (б).

Кристаллическая структура  $\text{CsMn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$  может быть описана в терминах плотнейшей упаковки [Massa, 2003] как производная от структурного типа никелина NiAs. Октаэдры  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$  и атомы Cs расположены по закону гексагональной плотнейшей упаковки, октаэдрические пустоты которой заполняют  $\text{PO}_4$  тетраэдры. Так,  $\text{PO}_4$  группы координированы полиэдрами  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6$  по октаэдру. Марганцевые октаэдры и атомы цезия, в свою очередь, центрируют тригональные призмы, образованные фосфатными тетраэдрами, что полностью соответствует координационным полиэдрам в структуре никелина.

Кристаллохимический анализ нового фосфата в сравнении с другими членами семейства позволил установить ряд закономерностей для соединений морфотропной серии струвита с общей формулой  $A\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{XO}_4)$ , где  $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cs}, \text{ и } \text{Tl}$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{ и } \text{Mg}$ , и  $X = \text{P}, \text{As}$ . Так, показано, что увеличение параметров элементарной ячейки арсенатных членов ряда, обусловлено большим размером арсенатных тетраэдров в сравнении с фосфатными. Морфотропный переход от ромбической сингонии к гексагональной и кубической объясняется изменением сорта и, соответственно, размера щелочного катиона в А-позиции. Увеличение параметра  $c$  и уменьшение параметра  $a$

элементарных ячеек ромбических магниевых членов семейства струвита согласуется с изменением величины ионного радиуса  $A$ -атома ( $A = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Tl}$  и  $\text{Rb}$ ).

Показано, что понижение симметрии при переходе от кубической модификации струвита  $\text{CsMg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$  к его производной, тетрагональной фазе  $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$  [Mathew, 1982] связано с упорядочением атомов натрия и молекул воды в структуре последнего. Структурная трансформация ромбического струвита-К  $\text{KMg}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{PO}_4)$  в родственной ему минерал хазенит  $\text{KNa}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Mg}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{PO}_4)_2$  [Yang, 2011] сопровождается четырёхкратным увеличением параметра  $b$  элементарной ячейки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-35-00623.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ferraris G. et al. // *Acta Cryst.* 1986. B42. P. 253–258.
2. Kiriukhina G.V. et al. // *Acta Cryst.* 2018. C74. P. 936–943.
3. Massa W. et al. // *Acta Cryst.* 2003. C59. P. i83–i85.
4. Mathew M. et al. // *Acta Cryst.* 1982. B38. P. 40–44.
5. Yang H. et al. // *Am. Mineral.* 2011. 96. P. 675–681.

## НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НОМИНАЛЬНО ЧИСТЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ СЛОЖНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Кузьмичева Г.М.<sup>1</sup>

1 – ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет», г. Москва,  
[kuzmicheva@mirea.ru](mailto:kuzmicheva@mirea.ru)

Основополагающими условиями, определяющими конкурентноспособность кристаллического материала и возможность его практического использования, являются технологичность и обеспечение высоких показателей эксплуатационных свойств сред, физико-химическими параметрами и рабочими характеристиками которыми можно управлять. Это достигается либо переходом к соединениям с принципиально новыми составом и строением, либо активированием известных систем или образованием на их основе твердых растворов с формированием новых свойств. Последний путь экономичен, допускает вариацию в довольно больших пределах свойств материала, уже показавшего свою перспективность на практике с отработанными ростовыми процессами. Наиболее простой технологический прием для достижения конкретных характеристик функциональных свойств и управления ими – активирование с изменением природы, вида, концентрации и способа введения примесей. Активирование – воздействие на систему малым количеством примесей (условно  $\sim < 5$  вес. %), описываемое квазихимическими уравнениями с участием всех основных видов точечных дефектов (собственные: вакансии, межузельные, или внедренные ионы, антиструктурные дефекты, или атомы в чужих позициях; несобственные: примесные атомы в состояниях замещения либо внедрения; индуцированные дефекты) в сопоставимых друг с другом концентрациях, к которым чувствительны применяемые методы исследования. Активирование относится к наиболее действенному процессу модификации соединений, позволяющему малым количеством ионов-активаторов, в большинстве случаев вводимых сверхстехиометрии (отсюда понятны и трудности изучения таких объектов), получать эффекты несравнимого уровня.

*Цель исследования* - установление комбинированного влияния условий роста, природы и концентрации активаторов на фундаментальные (состав и строение) и функциональные свойства крупногабаритных кристаллов. Методология работы и ее результаты представлены на примерах номинально чистых и активированных монокристаллов сложных галогенидов (Д.Втюрина: Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН; метод Стокбаргера-Бриджмена) и оксидов (Л.Ивлева, С.Кутовой, Е.Жариков: Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН; методы Чохральского и Степанова);  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (И.Притула: НИИ Монокристалл НАНУ, Харьков; метод понижения температуры раствора).

Применение высокотехнологичных установок (рентгеновское излучение: синхротрон, дифрактометр; излучение нейтронов), структурного анализа (статистическая структура с учетом заселенности позиций; анализ атомных смещений, остаточной электронной (ядерной) плотности, параметров ячейки), рентгеноабсорбционной спектроскопии - EXAFS/XANES (локальная структура с координационным окружением основных ионов и ионов-активаторов и их формальных зарядов), знаний концепций фундаментальной кристаллохимии и функциональных свойств позволили выявить *структурные эффекты*, вызванные разными **факторами** и обязанными, прежде всего, локальной структурой:

- **Композиционный (объем):** разные формальные заряды, структурная локализация и концентрация ионов-активаторов Bi ( $\text{Bi}+\text{BiX}_3$ ) в зависимости от состава матриц:  $\text{CsCdX}_3:\text{Bi}$  (семейство перовскита, пр. гр.  $\text{Rb}_3/\text{mmc}$ ) с реальными составами  $(\text{Cs}(1)_{0.989(1)}\square_{0.011}\text{Cs}(2)(\text{Cd}^{2+}(1)_{0.995(2)}\text{Bi}^{3+}(1)_{0.005})(\text{Cd}^{2+}(2)_{0.996(2)}\text{Bi}^{3+}(2)_{0.004})\text{Cl}_6$  ( $a = 7.418(4)$ ,  $c = 18.39(3)$  Å),  $(\text{Cs}_{0.976(10)}\square_{0.024})(\text{Cd}_{0.967(47)}\text{Bi}^{3+}_{0.033})\text{Br}_3$  ( $a = 7.675(3)$ ,  $c = 6.722(3)$  Å) и  $\text{TiCdX}_3:\text{Bi}$  (пр. гр.  $\text{Pnma}$ ) с  $\text{Ti}^{1+}_{0.980(12)}\text{Bi}^{1+}_{(i)0.014(12)}\text{CdI}_3$ ,  $(\text{Ti}^{1+},\text{Bi}^{1+})_{0.998(1)}\text{Bi}^{1+}_{(i)0.005(1)}\text{CdCl}_3$ , которые объясняют два ( $\text{TiCdCl}_3:\text{Bi}^{1+}$ ) и один ( $\text{TiCdI}_3:\text{Bi}^{1+}$ ) оптических центра для ионов  $\text{Bi}^{1+}$  и один ( $\text{CsCdX}_3:\text{Bi}^{3+}$ ) для ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и проявление разных спектрально-люминесцентных свойств.

• **Композиционный (поверхность):** разные процессы дефектообразования с разной концентрацией точечных дефектов в зависимости от состава поверхности наночастиц оксидов титана(IV) (НОТ) с ионами-активаторами  $Ti^{4+}$ , обусловленные предысторией НОТ (хлоридный метод синтеза -Cl или сульфатный -S) и симметрией поверхности секторов роста (призматический-Pr или пирамидальный-P; система свободных связей на поверхности  $Pr > P$ ) монокристаллов  $KH_2PO_4$  (пр. гр. ). Это следует из уточненных (реальных) составов  $(K^{1+}_{0.994(18)} \square_{0.006})Ti^{4+}_{(i)0.006}(H_{0.964(22)} \square_{0.036})_2[(P^{5+}O_4)_{0.946}(S^{6+}O_4)_{0.054}]$  (S;P) и  $(K^{1+}_{0.963(10)} \square_{0.037})Ti^{4+}_{(i)0.037}(H_{0.914(12)} \square_{0.086})_2[(P^{5+}O_4)_{0.939}(S^{6+}O_4)_{0.061}]$  (S;Pr):  $0 \rightarrow V_{K'} + Ti^{n*} + S_P \bullet + V_{H'}$ ;  $(K^{1+}_{0.994(2)} \square_{0.004})Ti^{4+}_{(i)0.002}H_2(P^{5+}O_4)$  (Cl;P) и  $(K^{1+}_{0.990(6)} \square_{0.010})Ti^{4+}_{(i)0.003}H(P^{5+}O_4)$  (Cl;Pr):  $0 \rightarrow V_{K'} + Ti^{n*}$  ( $\square$ -вакансии). Смещение электронной плотности в системе связей О-Н...О в сторону О-Н из-за вакансий в позиции Н уменьшает диэлектрическую проницаемость кристаллов (S).

• **Размерный:** разная структурная локализация ионов-активаторов  $RE=Ho, Tm$  с разными процессами дефектообразования в  $SrMoO_4$  (семейство шеелита, пр. гр.  $I4_1/a$ ) при введении  $RE$  сверхстехиометрии (1.0.%RE) в виде  $RENbO_4$  из-за разницы в размерах ионов  $Ho^{3+}$  и  $Sr^{2+}$  ( $\Delta r/r_{min} < 25\%$ ),  $Tm^{3+}$  и  $Sr^{2+}$  ( $\Delta r/r_{min} > 25\%$ ). Реальные составы кристаллов разные:  $(Sr^{2+}_{0.998(2)} Ho^{3+}_{0.002})[(Mo^{6+}, Nb^{5+})_{0.998} \square_{0.002}]Nb^{5+}_{(i)0.002}(O_{3.96(3)})(1)(O_{0.002+x})(2)$  -  $SrMoO_4:Ho^{3+}$  и  $(Sr^{2+}_{0.992(3)} \square_{0.008})Tm^{3+}_{(i)0.008}[(Mo^{6+}, Nb^{5+})_{0.992} \square_{0.008}]Nb^{5+}_{(i)0.008}(O_{3.80(4)})(1)(O_{0.008+x})(2)$  -  $SrMoO_4:Tm^{3+}$  с дополнительными позициями для кислорода-О(2). Большая разупорядоченность структуры  $SrMoO_4:Tm$  позволила предложить этот кристалл в качестве перспективного материала для перестраиваемых ( $\sim 2$  мкм) лазеров при накачке диодным лазером (1700 нм).

• **Концентрационный:** разные координационные полиэдры, разный формальный заряд в зависимости от введения сверхстехиометрии разного количества ионов-активаторов. Активирование ионами  $Dy^{3+}$  ( $Dy_2O_3$ ) кристаллов  $Bi_4Ge_3O_{12}$  - BGO (структура эвлитина, пр. гр. ) понижает симметрию локальных частей ( $\sim 13\%$ ) кристалла, вызванное изменением симметрии координационных полиэдров. Уточненные составы: BGO:1.0%Dy -  $(Bi^{3+}_{3.972(5)} Dy_{0.028})Ge_3O_{12}$  ( $DyO_5$ - производный от тригональной призмы,  $BiO_6$  - искаженный октаэдр) и BGO:0.1%Dy -  $(Bi^{3+}_{3.993(5)} Dy_{0.007})Ge_3O_{12}$  ( $DyO_7$  - производный от октаэдра,  $BiO_5$  - дефектный октаэдр). Увеличение содержания ионов  $Ni^{3+}$  (введение в виде  $Ni_2O_3$ ) в составе кристаллов  $(Sr_{0.61}Ba_{0.39})Nb_2O_6$  (SBN) с конгруэнтным плавлением (семейство тетрагональных бронз, пр. гр.  $P4bm$ ) способствует переходу  $Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+}$  и реализации реальных составов: SBN:0.5%Ni -  $Sr(1)_{0.284(1)}Sr(2)_{0.341(2)}Ba(2)_{0.362(2)}Nb(1)(Nb(2)_{0.975(1)} \square_{0.025})Ni^{3+}_{(i)0.025}(O_{5.962} \square_{0.038})$  и SBN:1.0%Ni-  $Sr(1)_{0.300(1)}Sr(2)_{0.384(1)}Ba(2)_{0.347(2)}Nb(1)(Nb(2)_{0.972(1)} \square_{0.028})Ni^{2+}_{(i)0.028}(O_{5.982(8)} \square_{0.018})$ . Степень искажения октаэдра  $Nb(1)O_6$  коррелирует с нелинейной восприимчивостью второго порядка. В кристаллах  $(Sr,Ba)Nb_2O_6:Ni$  дополнительные примесные энергетические уровни Ni приводят к усилению фото-рефрактивных свойств объекта и сдвигу края полосы поглощения в длинноволновую область

• **Координационный:** понижение симметрии в локальной части кристалла от пр. гр.  $C2/c$  до пр. гр.  $P\bar{1}$  ( $\sim 15\%$ ) при введении в состав кристалла  $La^{3+}Sc^{3+}(BO_3)^{3+}_4$  (семейство хантита) ионов-активаторов  $Cr^{3+}$  (в виде  $Cr_2O_3$ ), что связано с его электронным строением.

• **Кристаллохимический:** переход беспорядок-порядок в  $(Na,Gd)WO_4:Yb$  (семейство шеелита) с понижением симметрии в локальной части (до 70%) кристалла при увеличении содержания Yb (до 10%) из-за разных кристаллохимических свойств ионов матрицы и активатора, чему способствуют кинетические (ростовые) процессы. Образование частично упорядоченной нецентросимметричной фазы в области устойчивости разупорядоченной центросимметричной фазы наблюдается и для твердых растворов: понижение симметрии в локальной части (20%) кристаллов  $PbMo_xW_{1-x}O_4$  от пр. гр.  $I4_1/a$  ( $x=0.2-1.0$ ) до пр. гр. ( $x=0$ ) из-за упорядочения кислородных вакансий. Упорядочение катионов в позициях структуры кристаллов семейства граната общего состава  $\{Yb, Sc\}_3[Sc, Yb]_2Ga_3O_{12}$  понижает симметрию от пр. гр.  $Ia3d$  до пр. гр.  $P4_232$  (наиболее вероятно) в локальной части (46%) кристалла.

## БАЗОВАЯ СТРУКТУРНАЯ ЕДИНИЦА КАК РЕАЛИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ КОМБИНАТОРНОЙ ГЕОМЕТРИИ: НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ СИММЕТРИЯ СТРУКТУР, АППРОКСИМИРУЕМЫХ ЦЕПЯМИ ПРАВИЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРОВ

*Талис А.Л.<sup>1</sup>, Рабинович А.Л.<sup>2</sup>*

1 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
г. Москва, [talishome@mail.ru](mailto:talishome@mail.ru)

2 - Институт биологии - обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ “Карельский  
научный центр РАН”, г. Петрозаводск, [rabinov@krc.karelia.ru](mailto:rabinov@krc.karelia.ru)

Кристаллической структуре в общем случае соответствует разбиение 3-мерного евклидова пространства  $E^3$  на многогранники; симметрия этого разбиения не всегда полностью отображается федоровской группой. Например, симметрию кубического кристалла фуллерита (с икосаэдрической симметрией молекулы фуллерена) федоровская группа отображает лишь частично. Для того чтобы отобразить некристаллографическую симметрию упорядоченной структуры, необходимо использовать конструкцию комбинаторной геометрии (например, проективной геометрии, блокового дизайна и т.п.), для которой возможна структурная интерпретация (“идеальный прототип”), обладающая лишь физически допустимыми отличиями от рассматриваемой реальной структуры. Существование “идеальных прототипов” является, однако, лишь необходимым, но не достаточным условием для того чтобы они физически реализовались. В этом смысле роль их некристаллографических групп симметрии аналогична роли 230 федоровских групп: существование группы определяет возможность кристаллического упорядочения, но еще не гарантирует, что соответствующий кристалл будет обязательно существовать при данных физических условиях (поскольку какие-то иные факторы могут этому препятствовать).

Наиболее симметричными цепями из правильных тетраэдров в  $E^3$  являются те, которые вкладываются в определенные тетраэдрические разбиения 3-мерной сферы  $S^3$  постоянной положительной кривизны (расположенной в  $E^4$ ) и пространства  $H^3$  постоянной отрицательной кривизны. Показано, что такими разбиениями являются политоп  $\{3,3,5\}$ , содержащий 600 идеальных тетраэдров, и (имеющие конечный объем) объединения 10, 28, 54, 120, 182, 570, 640, 672 гиперболических тетраэдров. В цепи в  $E^3$ , образованной линейными объединениями по граням правильных тетраэдров, могут существовать такие объединения тетраэдров, в которых число тетраэдров и вершин не меняется при их отображении в регулярные тетраэдрические разбиения пространств  $S^3$  и/или  $H^3$ . Иными словами, симметричные свойства таких объединений сохраняются [Talis, Rabinovich, 2019].

Базовой структурной единицей цепи тетраэдров будем называть то объединение тетраэдров, в котором при этом отображении число тетраэдров максимально возможно, а количество вершин  $v$  таково, что существует триангулированная поверхность с числом вершин  $v$ , соответствующая треугольному вложению полного графа в “ориентируемую поверхность рода  $g$ ” [Рингель, 1977]. Можно ожидать, что тетраэдрические цепи в  $E^3$ , образующиеся с использованием базовой структурной симметричной единицы, будут обладать некристаллографической симметрией. Объединения 2-х и 3-х правильных тетраэдров по граням имеют 5 и 6 вершин, соответственно, но триангуляции поверхностей с количеством вершин  $v = 5, 6$  обладать наибольшей симметрией не могут [Рингель, 1977, с.105]. Линейное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров имеет 7 вершин, и это количество  $v$  допускает возможность наиболее симметричной триангуляции поверхности: согласно [Рингель, 1977, с.105],  $v = 0, 3, 4$  или  $7 \pmod{12}$ . Показано, что базовой структурной единицей цепи тетраэдров является 7-вершинное объединение по граням 4-х правильных тетраэдров – тетраблок. Комбинаторную структуру правильного тетраэдра можно рассматривать как частный случай  $t$ -( $v, k, \lambda$ )-схемы [Конвей, Слоэн, 1990, с.118]: это множество  $v = 4$  элементов (вершин), разбитых на подмножества (блоки) из  $k = 3$  элементов так, что любое подмножество из  $t = 2$  элементов содержится в точности в  $\lambda = 2$  блоках. Для



определения комбинаторной структуры тетраблока необходимо использовать блок-схему 2-(7,3,1), геометрической интерпретацией которой является 7-вершинная регулярная триангуляция тора, имеющая по 6 ребер в каждой из вершин [White, 1995]. Группой симметрии 2-(7,3,1)-схемы является проективная специальная линейная группа  $PSL(2,7)$  [Conway et al., 1985; Martin, Singerman, 2012] порядка  $2^3 \cdot 3 \cdot 7 = 168$ . Связь тетраблока с неевклидовой подструктурой, обладающей некристаллографической симметрией, реализуется изоморфизмом его группы симметрии с группой  $PSL(2,7)$ , отображающей на себя объединение 56 треугольников гиперболической плоскости [Samoylovich, Talis, 2016], в которое вкладывается 7-вершинная регулярная триангуляция тора. Строение  $PSL(2,7)$  определяет наличие энантиоморфных (левого и правого) вариантов тетраблока, которые взаимно трансформируются друг в друга через неэнантиоморфный (плоский) вариант тетраблока при сохранении 7 вершин, 15 ребер и 10 треугольных граней во всех вариантах.

Введение тетраблока позволяет априори определить спиральные упаковки тетраблоков с некристаллографическими углами  $\theta$  винтовых осей, которые реализуются в кристаллах, биополимерах, углеводородных цепях - компонентах липидов. При объединении двух тетраблоков одинаковой хиральности по торцевым треугольным граням возможно возникновение 3 вариантов, различающихся углами поворота ( $\varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ ) каждого последующего тетраблока относительно предыдущего. При  $\varphi = 0^\circ$  воспроизводится (правая или левая) спираль Бердийка–Коксетера с иррациональным значением угла  $\theta = 131.81\dots^\circ$ , аппроксимантом которого является угол  $132^\circ = 360^\circ \cdot 11/30$  оси 30/11, реализующейся в политопе {3,3,5}. Как плотнейшая упаковка правильных тетраэдров, данная спираль реализуется во многих упорядоченных структурах. В частности, кристаллографическое объединение спиралей из тетраблоков с осями 30/11 (и деформация тетраэдров на 2%, трансформирующая ось 30/11 в ось 8/3 с углом вращения  $135^\circ$ ) приводит к кубическому кристаллу  $\beta$ -Mn. При  $\varphi = 120^\circ$  спиральная упаковка (допустимо деформированных) тетраблоков обладает винтовой осью 40/11 (вращение на угол  $\theta = 99^\circ = 360^\circ \cdot 11/40$ ) и определяет экспериментальные параметры  $\alpha$ -спирали с точностью до 2% [Samoylovich, Talis, 2016]. При  $\varphi = 240^\circ$  тетраблоки образуют спираль 10/3, имеющую угол  $\theta = 108^\circ$ .

Минимальное отклонение от симметрий классической кристаллографии возникает в группе симметрии икосаэдра: в ней, помимо осей симметрии 2-го и 3-го порядков есть еще ось 5-го порядка. Это выражается в соотношениях  $(g_2)^2 = (g_3)^3 = (g_2 \cdot g_3)^5 = 1$  для порождающих элементов группы симметрии икосаэдра. Порождающие элементы  $PSL(2,7)$  связаны соотношениями:  $(g_2)^2 = (g_3)^3 = (g_2 \cdot g_3)^7 = 1$  [Conway et al., 1985, p.3]. Таким образом, группа  $PSL(2,7)$ , в которой, помимо “осей” 2-го и 3-го порядков есть еще “ось” симметрии 7-го порядка, представляет собой аналог группы вращений икосаэдра в отношении степени отклонения от кристаллографической симметрии. Группа вращений икосаэдра является симметричной основой многочисленных структурных приложений [Steurer, Deloudi, 2009], поэтому использование группы  $PSL(2,7)$  представляется также многообещающим.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Гос. задание № 0218-2019-0076 КарНЦ РАН – для А.Л.Р.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Конвей Дж., Слоэн Н. Упаковки шаров, решетки и группы. М.: Мир, 1990. Т. 1. 415 с.
2. Рингель Г. Теорема о раскраске карт. М.: Мир. 1977. 256 с.
3. Талис А.Л., Рабинович А.Л. // Кристаллография. 2019. 64. №.3. С. 341–350.
4. Conway J.H., Curtis R.T., Norton S.P., Parker R.A., Wilson, R.A. Atlas of Finite Groups. Oxford: Clarendon Press. 1985. 286 p.
5. Martin P., Singerman D. // Eur. J. Combinatorics. 2012. 33. No.7. P.1619-1630.
6. Samoylovich M.I., Talis A.L. // ArXiv: 1606.01237 [physics.bio-ph].
7. Steurer W., Deloudi S. Crystallography of Quasicrystals. Concepts, Methods and Structures. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2009, 384 p.
8. White A.T. // Proc. London Math. Soc. 1995. s3-70. No.1. P. 33-55.

## СЕМЕЙСТВА РОДЕЗИТА-ДЕЛЬХАЕЛИТА И ТИТАНОСИЛИКАТОВ (ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТОВ): ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ И ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ВАРИАНТОВ

*Топникова А.П.<sup>1</sup>, Белоконева Е.Л.<sup>1</sup>*

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т,  
г. Москва

[nastya\\_zorina@rambler.ru](mailto:nastya_zorina@rambler.ru)

Тополого-симметричный анализ в рамках расширенной OD-теории показал родство структур семейств родезита-дельхаелита (I) и титаносиликатных слюд (гетерофиллосиликатов) (II). Семейство I включает в себя следующие минералы: родезит, дельхаелит (фивегит, гидродельхаелит), маунтинит, шлыковит (криптофиллит), гюнтерблассит (умбрианит, хиллесхаймит), а также единственного синтетического представителя  $\text{KNa}_2\text{Tm}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [Belokoneva, 2014]. К семейству II принадлежат лампрофиллиты, иннелиты, эпистолит, вуоннемит, казанскит, нечелюстовит, сейдозерит, ринкит, розенбушит; бафертисит, перролтит, сурхобит, цзиньшацзянит, камараит; шюллерит, мурманит, ломоносовит, а также их разновидности [Belokoneva, 2015].

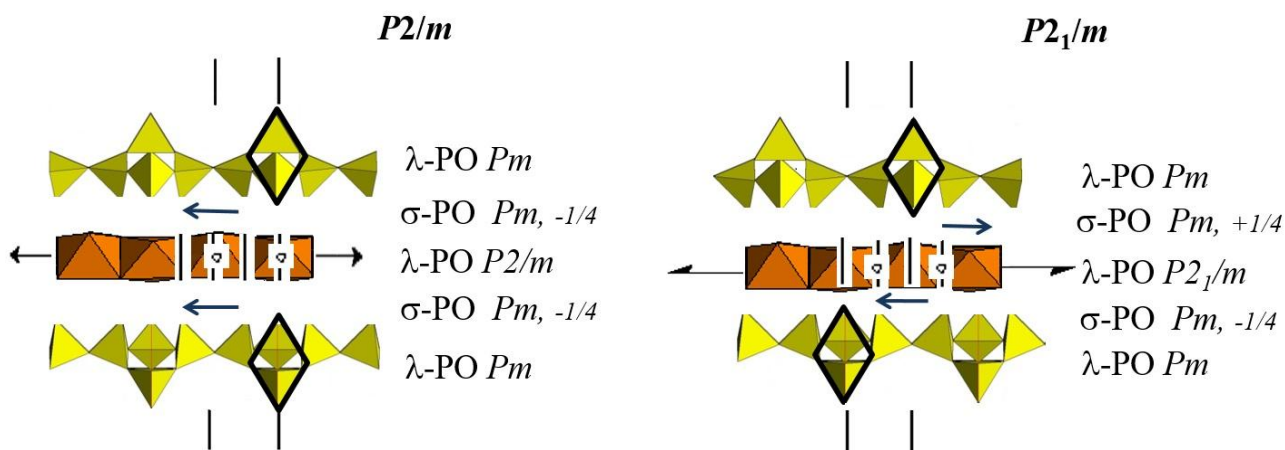


Рисунок 1. Два варианта образования пакетов в структурах семейств I и II.

Оба семейства были проанализированы на основании выделения в структурах общих пакетов. Структурное разнообразие определяется как различной локальной симметрией пакетов, так и различными симметричными способами сочленения пакетов между собой. Пакеты состоят из центральных стержней в I семействе (слоев в II) связанных ребрами октаэдров, к которым с двух сторон присоединяются слои из тетраэдров в I (тетраэдрических диортогрупп и полуоктаэдров (октаэдров) в II) (рис. 1). Было выделено два основных способа образования пакетов: осью 2 и  $2_1$  (с симметрией пакетов  $P2/m$  и  $P2_1/m$ , соответственно), а также третий, менее распространенный – центром инверсии (с симметрией пакетов  $P\bar{1}$ ). Были проанализированы основные способы сочленения пакетов.

Для подобных структур характерно образование в сходных природных условиях, и действительно все они кристаллизуются в щелочных природных комплексах. Причиной структурного разнообразия является химизм среды, а также температура, давление и скорость остывания природных растворов. В условиях синтеза среда кристаллизации закрытая, в то время как в природе система открыта, и весьма вероятны более сложные комбинации. Для кристаллизации простейших и наиболее упорядоченных (MDO) политипов характерны более низкие температуры и медленные скорости образования. В то же время высокие температуры и быстрая кристаллизация способствуют сохранению разнообразных комбинаций двух основных типов троек слоев и образованию более сложных структур.

На основании симметричного подхода были выведены гипотетические структуры, в том числе с более высокой степенью беспорядка, которые могут быть найдены в природе и при синтезе кристаллов. Выведенный общий закон строения семейства силикатов и приведенные примеры гипотетических разновидностей позволяют при определении тех или иных параметров ячеек кристалла сделать вывод о структуре без ее расшифровки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №18-35-00645 и №17-03-00886).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоконева Е.Л. и др. // *Кристаллография*. 2014. 59. № 4. С. 578-588.
2. Белоконева Е.Л. и др. // *Кристаллография*. 2015. 60. № 1. С. 5-20.

## БОРОФОСФАТЫ ЦЕЗИЯ С АНИОННЫМИ ЦЕПОЧКАМИ ИЗ ТЕТРАЭДРОВ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, МЕХАНИЗМЫ КОНДЕНСАЦИИ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шванская Л.В.<sup>1</sup>

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва,

[lshvanskaya@mail.ru](mailto:lshvanskaya@mail.ru)

После возобновления интереса к борофосфатам как к «забытому» классу соединений [Kniep *et al.*, 1994] был получен широкий спектр новых фаз с уникальными кристаллическими структурами и многообещающими свойствами. Так, недавние исследования показали высокую каталитическую активность в реакциях расщепления воды борофосфатов:  $\text{LiCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCo}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [Menezes *et al.*, 2019]. Представитель того же семейства с катионами железа в двух степенях окисления ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ),  $(\text{NH}_4)_{0,75}\text{Fe}[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0,25}$  является перспективным в качестве материала для катодов Na/Na-ионных батарей [Tao *et al.*, 2015].  $\text{KMnBP}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$  демонстрировал интересные оптические и магнитные свойства: ярко оранжевую люминисценцию при комнатной температуре и индуцированное полем ( $B = 7\text{T}$ ,  $T = 2\text{K}$ ) метастабильное ферромагнитное состояние [Wang G. *et al.*, 2012]. Комплекс проявляемых борофосфатами уникальных характеристик делает их привлекательными для кристаллохимических исследований с целью

создания промышленных технологий на их основе в области катализа, оптики и электроники.

Поисковый синтез в борофосфатных системах с катионами цезия и марганца позволил выделить три новых борофосфата:  $\text{Cs}[\text{BP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2]$  (I),  $\text{Cs}_{0,51}\text{Mn}_{1,17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0,45\text{H}_2\text{O}$  (II) и  $\text{CsMn}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]$  (III). Рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллические структуры полученных соединений (I) - (III) включают борофосфатные цепочки с соотношением  $\text{B:P}=1:2$ , согласно систематике, предложенной в [Ewald *et al.*, 2007]. Цепочки объединяются в каркас системой водородных связей и марганцевыми полиэдрами в случае

соединений (I) и (II, III), соответственно. Закономерно, что В-Р-анионные конструкции (I-III) борофосфатов основаны на идентичных базовых строительных единицах (ВВУ), а именно тримерах Р1-В-Р2 тетраэдров (рис.1), поскольку фазы кристаллизовались в близких экспериментальных условиях. Борофосфатные тримеры в зависимости от способа объединения образуют различные цепочечные анионные постройки. Так, в случае соединений (I) и (II) при конденсации Р1-В-Р2 тримеров с обобществлением двух общих вершин образуется 1D анионный фрагмент, состоящий из четырехчленных колец чередующихся  $\text{VO}_4$  и  $\text{PO}_4$  тетраэдров. Разница между борофосфатными цепочками кристаллических структур (I) и (II) заключается в степени их протонирования и конформации. В случае фазы (I) цепочки, вытянутые вдоль оси *b* кристаллической структуры, - прямые; два атома кислорода фосфатных тетраэдров протонированы. В случае (II) непротонированные борофосфатные цепочки «завиваются» вокруг «дирижирующей» винтовой оси  $b_1$ . Борофосфатные цепочки кристаллической структуры соединения (III), образованы В1-Р-В2 тримерами, связанными одной общей вершиной. Такой тип объединения приводит к образованию более

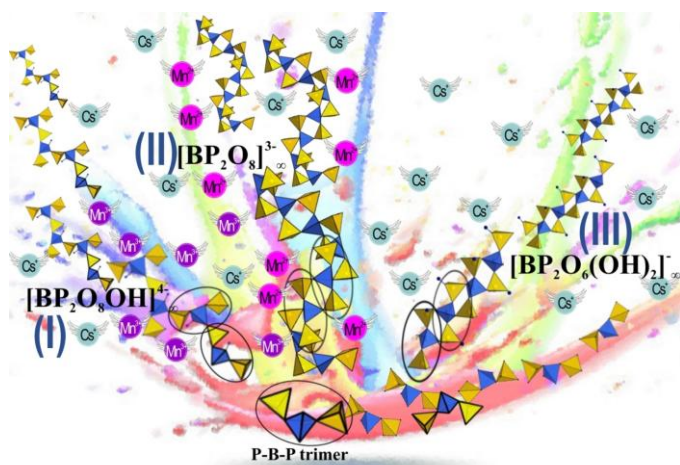


Рис. 1. Схема конденсации тримеров P1-B-P2 из  $\text{VO}_4$  и  $\text{PO}_4$  тетраэдров с образованием анионных цепочек различных типов.

соединений (I) и (II, III), соответственно. Закономерно, что В-Р-анионные конструкции (I-III) борофосфатов основаны на идентичных базовых строительных единицах (ВВУ), а именно тримерах Р1-В-Р2 тетраэдров (рис.1), поскольку фазы кристаллизовались в близких экспериментальных условиях. Борофосфатные тримеры в зависимости от способа объединения образуют различные цепочечные анионные постройки. Так, в случае соединений (I) и (II) при конденсации Р1-В-Р2 тримеров с обобществлением двух общих вершин образуется 1D анионный фрагмент, состоящий из четырехчленных колец чередующихся  $\text{VO}_4$  и  $\text{PO}_4$  тетраэдров. Разница между борофосфатными цепочками кристаллических структур (I) и (II) заключается в степени их протонирования и конформации. В случае фазы (I) цепочки, вытянутые вдоль оси *b* кристаллической структуры, - прямые; два атома кислорода фосфатных тетраэдров протонированы. В случае (II) непротонированные борофосфатные цепочки «завиваются» вокруг «дирижирующей» винтовой оси  $b_1$ . Борофосфатные цепочки кристаллической структуры соединения (III), образованы В1-Р-В2 тримерами, связанными одной общей вершиной. Такой тип объединения приводит к образованию более

электроотрицательных анионных цепочек,  $[\text{BP}_2\text{O}_8\text{OH}]^{4-}_{\infty}$ , что может быть связано с присутствием катионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кристаллизационной среде, по сравнению с цепочками  $[\text{BP}_2\text{O}_8]^{3-}_{\infty}$  структуры (II), объединяющимися с катионами двухвалентного марганца,  $\text{Mn}^{2+}$ .

В докладе будут представлены результаты сравнительного кристаллохимического анализа синтезированных борфосфатов с родственными соединениями и особенности магнитного поведения  $\text{Cs}_{0.51}\text{Mn}_{1.17}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot 0.45\text{H}_2\text{O}$  (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-03-00908.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ewald B. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2007. 633. P. 1517-1540.
2. Kniep R. et al. // *Angewandte Chemie.* 1994. 33(7). P. 749-751.
3. Menezes P.W. et al. // *Energy Environ. Sci.* 2019. 12. P. 988-999.
4. Tao L. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. 119. P. 4540–4549.
5. Wang G. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. P. 3032–3038.

# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФОРМЫ НОВОГО ЦИРКОНОСИЛИКАТА  
 $\text{Na}_6\text{Zr}_3\text{Si}_9\text{O}_{27}$   
С МИКРОПОРИСТЫМ ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИМ КАРКАСОМ**

*Артамонова А.А.<sup>1</sup>, Ксенофонтов Д.А.<sup>1</sup>, Зубкова Н.В.<sup>1</sup>, Пеков И.В.<sup>1</sup>, Бычков А.Ю.<sup>1</sup>,  
Япаскурт В.О.<sup>1</sup>, Пуцаровский Д.Ю.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, [crystal@bk.ru](mailto:crystal@bk.ru)

Одной из актуальных проблем современных кристаллохимии и материаловедения является получение и исследование новых микропористых материалов, обладающих широким спектром технологически важных свойств (ионообменных, сорбционных, каталитических и др). В основе структуры подобных соединений часто лежит гетерополиэдрический каркас, состоящий из октаэдров переходных элементов и кремнекислородных тетраэдров. Одним из наиболее широко известных природных цирконосиликатов с гетерополиэдрическим Zr-Si-O каркасом является катаплеит  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Этот каркас образован трехчленными кольцами тетраэдров  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  и изолированными октаэдрами  $[\text{ZrO}_6]$ . Поведение катаплеита при повышенных температурах было изучено нами ранее [Ксенофонтов и др., 2018]. В частности, установлено, что при его нагреве до температуры  $1000^\circ\text{C}$  возникает новый микропористый цирконосиликат  $\text{Na}_6\text{Zr}_3\text{Si}_9\text{O}_{27}$ , который оказался представителем нового, уникального структурного типа. Он гексагональный, пространственная группа  $P6_3/mct$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 11.6053(2)$ ,  $c = 9.9650(11)$  Å,  $V = 1162.3$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . В основе его кристаллической структуры лежит гетерополиэдрический каркас, принципиально отличающийся от каркаса в катаплеите. Он построен из девятичленных колец тетраэдров  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ , соединенных изолированными октаэдрами  $[\text{ZrO}_6]$ . Атомы Na в структуре  $\text{Na}_6\text{Zr}_3\text{Si}_9\text{O}_{27}$  занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции: в широких каналах каркаса и между кольцами кремнекислородных тетраэдров. Размеры каналов, а также строение гетерополиэдрического каркаса позволили предположить, что у этого цирконосиликата могут быть в существенной мере проявлены ионообменные свойства.

Для подтверждения данного предположения были проведены две серии экспериментов по ионному обмену:

(1) опыты с 1M растворами RbF, SrCl<sub>2</sub> и KCl при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение двух недель, (2) опыты с 10% растворами хлоридов RbCl, CsCl и SrCl<sub>2</sub> при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течение трех недель.

Состав продуктов ионного обмена был изучен электронно-зондовым методом. Исследование химического состава продуктов экспериментов по ионному обмену на цирконосиликате  $\text{Na}_6\text{Zr}_3\text{Si}_9\text{O}_{27}$  выявило неравномерное распределение обмененных катионов и оставшегося Na. Наиболее высокое содержания стронция в образцах после первой серии экспериментов составляет 1.58 атомов на формулу (а.ф.), а в образцах после второй оно колеблется от 0.56 до 0.85 а.ф. Содержание калия варьирует от 0.35 до 0.66 а.ф. Наиболее существенные колебания выявлены в содержании самых крупных катионов: для Rb это 0.21–0.71 а.ф. в образцах после первой серии экспериментов и 0.35–0.58 а.ф. после второй, а количество Cs достигает 1.10 а.ф.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ксенофонтов Д. А и др.// Записки Российского минералогического общества. 2018. № 3. С. 94-108.

## КРУПНОПОРИСТЫЕ СУПЕРКАРКАСЫ НА ОСНОВЕ АНИОНОЦЕНТРИРОВАННЫХ ТЕТРАЭДРОВ $\{[OT_4]_2(T'O_4)_6\}^{(6/14)-}$ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ВНЕКАРКАСНЫХ ПОДСИСТЕМ

*Бакакин В.В.<sup>1</sup>, Серёткин Ю.В.<sup>2,3</sup>*

1 – Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

[bakakin@niic.nsc.ru](mailto:bakakin@niic.nsc.ru)

2 – Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

3 – Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

Термин *суперкаркас* [Сандомирский, Белов 1984] относится к тетраэдрическим каркасам, где все или часть анионов О связаны с тремя или четырьмя катионами Т и, в отличие от прочих каркасов, отношение  $O/T < 2$ . Связь О с четырьмя Т означает наличие *анионоцентрированного тетраэдра* (АЦТ). Кристаллохимия неорганических соединений с АЦТ отлично представлена в монографии [Кривовичев, Филатов 2001] и в более позднем обзоре с участием тех же авторов [Krivovichev, 2013]. Однако структуры, рассматриваемые в докладе, в этих сводках отсутствуют, а в их исходном описании не акцентирован аспект АЦТ.

Представлены две серии соединений с суперкаркасом  $\{[T_4O]_2(T'O_4)_6\}$  разного заряда и с разными внекаркасными подсистемами-компенсаторами (Таблица).

Таблица.

Соединение, кристаллохимическая формула	Параметры ячейки		Пр. группа	Лит.
	<i>a</i> (Å), $\alpha$ (°)	<i>c</i> (Å)		
<i>Большой заряд каркаса – <math>\{T_{14}O_{26}\}^{14-}</math>, компенсирующая подсистема многокатионная <math>[Ca_{14}(MO_6)(TO_4)]^{14+}</math></i>				
$Ca_{14}Ga_{10}Co_6O_{36} \rightarrow$ $\{[T_4O]_2(T'O_4)_6\} \cdot [Ca_{14}(CoO_6)(TO_4)]$ T = (Ga, Co)	15.0487	–	F432	[Grins, 2005]
$Ca_{14}Al_{10}Zn_6O_{35} \rightarrow$ $\{[Zn_4O][T_4O](T'O_4)_6\} \cdot [Ca_{14}((Al,Zn)O_6)(TO_4)]$ T, T' = (Al <sub>0.87</sub> Zn <sub>0.13</sub> )	14.868	–	F23	[Barbanya gre, 1997]
минерал тулулит $(Ca_{14}(Fe,Al)(Al,Zn,Fe^{3+},Si,P,Mn,Mg)_{15}O_{36} \rightarrow$ $\sim \{[(Zn,Al)_4O]_2((Al,Zn)O_4)_6\} \cdot [Ca_{14}(FeO_6)((Si,P)O_4)]$	14.9346	–	F23	[Khoury, 2016]
<i>Малый заряд каркаса – <math>\{T_{14}O_{26}\}^{6-}</math>, в компенсирующей подсистеме <math>[M_6(H_2O)_{7-12}]^{6+}</math> преобладают молекулы H<sub>2</sub>O цеолитного типа в ассоциации с крупными щелочными катионами</i>				
$Cs_3Zn_4O(AsO_4)_3 \cdot 4(H_2O) \rightarrow$ $\{[Zn_4O]_2(AsO_4)_6\} \cdot [Cs_6(H_2O)_8]$	11.3099	7.921 6	P-4	[Harrison, 1996]
$Rb_3Zn_4O(AsO_4)_3 \cdot 3.5(H_2O) \rightarrow$ $\{[Zn_4O]_2(AsO_4)_6\} \cdot [Rb_6(H_2O)_7]$	15.3423	–	F-43c	[Harrison, 2000]
$K_3Zn_4O(AsO_4)_3 \cdot 4(H_2O) \rightarrow$ $\{[Zn_4O]_2(AsO_4)_6\} \cdot [K_6(H_2O)_8]$	15.4638	–	F-43c	[Harrison, 2000]
$Na_3Zn_4O(PO_4)_3 \cdot 6(H_2O) \rightarrow$ $\{[Zn_4O]_2(PO_4)_6\} \cdot [(Na_3(H_2O)_6)_2]$	10.7489, 60.114	–	R3c	[Harrison, 2000]

Узловой основой каркаса служат четверки тетраэдров (ТО<sub>4</sub>) с одной общей вершиной О  $[(O_3T)_4O] \rightarrow [O_{12}T_4O]$ . Здесь  $[T_4O]$  – анионоцентрированный тетраэдр, а периферийные О – мостиковые с тетраэдрами (Т'О<sub>4</sub>), которые сочленяют АЦТ в трех координатных направлениях в общую каркасную вязь (Рис.-А). При одинаковой топологии каркасы в двух сериях резко различны по заряду, что связано с сортом Т'-катионов. В результате



содержимое крупных внекаркасных полостей (опорно-компенсирующая подсистема) также существенно различно. В первой серии это многокатионный ( $\text{Ca}_6 + \text{Ca}_8$ ) вставной каркас с вписанными в него дополнительно анионными  $\text{MO}_6$  октаэдром и  $\text{TO}_4$  тетраэдром (Рис.-Б). Стабильность вставного  $\text{M}_{14}$ -каркаса позволяла ставить вопрос о его темплатирующем вкладе в образование данных суперкаркасных структур. Этому, кстати, способствовал тот факт, что для изученной серии из семи представителей характерна переменность количества анионов  $\text{O}$  в каркасе. Дефектными могут быть до половины АЦТ (Таблица –  $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ ).  $\text{T}$  атомы, потерявшие  $\text{O}$ , находят четвертую вершину у дополнительного  $\text{TO}_4$  тетраэдра (в полости). Каркас становится более ажурным, частично понижая свое состояние *супер*. Пространственная группа соединений меняется только в рамках кубической симметрии.

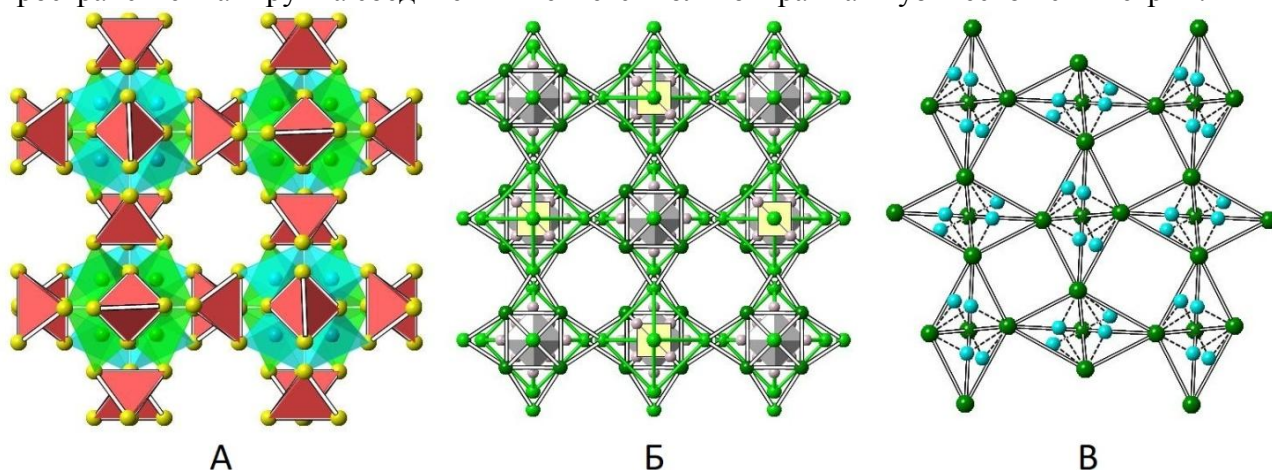


Рис. А. Тетраэдрический суперкаркас  $\{[\text{T}_4\text{O}]_2(\text{T}'\text{O}_4)_6\}^{(6-14)-}$ . Б. Внекаркасная подсистема  $|\text{Ca}_{14}(\text{MO}_6)(\text{TO}_4)|^{14+}$  в высокозарядных каркасах. В. Внекаркасная подсистема  $|\text{Cs}_6(\text{H}_2\text{O})_8|^{6+}$  в низкозарядном каркасе структуры  $\text{Cs}_3\text{Zn}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_3 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ .

Анализ второй серии показывает, что в качестве стабильного компонента структуры выступает тетраэдрический суперкаркас. Он достаточно гибкий и, сохраняя топологию, может существовать как в кубической, так и в тетрагональной и ромбоэдрической симметрии. Из-за малого заряда каркаса его крупные полости вынужденно содержат – наряду с щелочными катионами – нейтральные молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Состав и конфигурация водно-катионных ассоциатов различны для катионов разного размера. На Рис.-В показана тетрагональная внекаркасная подсистема  $|\text{Cs}_6(\text{H}_2\text{O})_8|$ . В Rb- и K-структурах более высокая симметрия связана с расщеплением позиций катионов и их статистической (0,5) занятостью, что характерно для многих цеолитов. С существенно меньшим размером катиона  $\text{Na}^+$  в Na-члене серии связано увеличение количества молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (до кратного трем), появление изолированных троек  $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6$  и, как следствие, ромбоэдрическая деформация структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00800).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кривовичев С.В., Филатов С.К. // Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. – Изд. Санкт-Петерб. ун-та. 2001.
2. Сандомирский П.А., Белов Н.В. // Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. – Изд. Наука. 1984.
3. Barbanyagre V.D. et al. // Powder Diffraction. 1997. 12. 1. P. 22–26.
4. Grins J. et al. // J. Solid State Chem. 2005. 178. P. 2197–2204.
5. Khoury H.K. et al. // Mineralogy and Petrology. 2016. 110. P. 125–140.
6. Krivovichev S.V. et al. // Chemical Reviews. 2013. 113. 8. P. 6459–6535.
7. Harrison W.T.A. et al. // Chem. Materials. 1996. 8. P. 691–700.
8. Harrison W.T.A. et al. // Micropor. Mesopor. Materials. 2000. 39. P. 359–365.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПОЛИМОРФОВ LuVO<sub>3</sub>

*Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>3</sup>*

1 – Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург,

2 – СПбГУ, Институт наук о Земле, г. Санкт-Петербург,

3 – СПбГУ, Институт химии, г. Санкт-Петербург

[rimma\\_bubnova@mail.ru](mailto:rimma_bubnova@mail.ru)

LuVO<sub>3</sub> кристаллизуется в структурных типах кальцита ( $\beta$ ) [Levin, 1961] и псевдоволластонита ( $\mu$  или  $\pi$ ) [Zhang, 2015], также известна незакаляемая фаза (НТ) с неизвестной структурой, обратимый полиморфный переход в которую из  $\mu$ -фазы происходит при температуре  $\sim 1060$  °С [Wu, 2012]. Допированные ионами Се, Тб и Еу  $\beta$ - и  $\mu$ -LuVO<sub>3</sub> проявляют люминесценцию и сцинтилляцию, что делает их пригодными люминофорами для диодов (LED) и сцинтилляторов [Wu, 2012].

В настоящей работе структура НТ-LuVO<sub>3</sub> была уточнена методом Ритвельда при 1100 °С. Данная фаза кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $C2/c$ , т.е. полиморфный переход  $\mu$ -  $\leftrightarrow$  НТ-LuVO<sub>3</sub> является изосимметричным. Структура данной фазы состоит из искаженных полиэдров VO<sub>4</sub>, LuO<sub>6</sub> и LuO<sub>7</sub>. Присутствие тетраэдров VO<sub>4</sub> также было выявлено по данным высокотемпературной рамановской спектроскопии (при 1100 °С) [Biryukov, 2019].

Термическое расширение  $\beta$ -,  $\mu$ - и НТ-LuVO<sub>3</sub> было исследовано методом терморентгенографии. Структура  $\beta$ -LuVO<sub>3</sub> расширяется резко анизотропно: максимальное расширение вдоль оси  $c$  ( $\alpha_c = 11.69 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 20 °С), т.е. перпендикулярно плоскости треугольников VO<sub>3</sub>. Слабое отрицательное расширение (сжатие) наблюдается в плоскости  $ab$  ( $\alpha_a = -0.33 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 20 °С). Структура  $\mu$ -LuVO<sub>3</sub> расширяется максимально в направлении, близком к оси  $a$  ( $\alpha_{11} = 7.68 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 20 °С), где располагаются цепочки, состоящие из более «мягких», нежели тетраэдры VO<sub>4</sub>, полиэдров LuO<sub>8</sub>. Расширение НТ-фазы практически изотропно в плоскости  $ab$ , где располагаются кольца V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-12106. Рентгенография выполнена в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Biryukov Y. et. al. // *Solid State Sciences*. 2019 (under review).
2. Levin E.M. et. al. // *American Mineralogist*. 1961. P. 1030–1055.
3. Zhang Z.-J. et. al. // *Inorg. Chem*. 2015. P. 969–975.
4. Wu Y. et. al. // *Phase Transitions*. 2011. P. 315–324.

## МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ V-TiO<sub>2</sub>

*Бойцова О.В.<sup>1,2</sup>, Макаревич А.М.<sup>2</sup>, Босак А.А.<sup>3</sup>*

1 – ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия

2 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119992, Россия

3 – ESRF, Гренобль, Франция

[boytsova@gmail.com](mailto:boytsova@gmail.com)

Материалы с упорядоченной структурой (мезокристаллы-МК) могут проявлять различные свойства, интересные для применений, такие как электрические, оптические, магнитные и др. Особый интерес представляет получение МК TiO<sub>2</sub>, так как он обладает значительными фотокаталитическими свойствами и является одним из самых распространенных объектов исследований. Для получения необходимой структуры важно использовать полимерную матрицу, которая будет приводить к росту частиц TiO<sub>2</sub> в определенном направлении. Другим интересным материалом является VO<sub>2</sub>, который при 68°C претерпевает фазовый переход диэлектрик-металл. При этом значительно изменяется проводимость VO<sub>2</sub> (до 5 порядков в объемном кристалле) и его отражательная способность. Это может найти применение в оптических затворах, умных окнах и других областях со сверхбыстрым переключением.

Целью данной работы было получение мезокристаллов V-TiO<sub>2</sub> с разным содержанием ванадия и исследование их микроструктуры, морфологии, состава и функциональных свойств. Все полученные порошки были охарактеризованы с помощью методов РФА (в том числе впервые с использованием синхротронного излучения для изучения процесса протекания термического разложения смесей порошков NH<sub>4</sub>TiOF<sub>3</sub> [Boytsova O., 2019] и NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>), РЭМ, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопии. Впервые была показана возможность образования мезокристаллов твердого раствора Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>2</sub> с содержанием ванадия до 25 ат. %.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (18-73-10212)

### ЛИТЕРАТУРА

1. Boytsova O., et al.// *J. Appl. Cryst.* 2019. 52. P 23-26

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ МИНЕРАЛОПОДОБНОГО СТРОЕНИЯ

*Бутрина О.В.<sup>1</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>*

1 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
г. Нижний Новгород, [butrina.olga@gmail.com](mailto:butrina.olga@gmail.com)

Сложные фосфаты с октаэдро-тетраэдрическими каркасами представляют собой обширный класс неорганических соединений [Anantharamulu, 2011]. Они зарекомендовали себя, как вещества, имеющие высокую химическую, термическую и радиационную устойчивость, и обладающие ионной проводимостью, каталитической активностью. Гибкая структура каркасных фосфатов позволяет менять их элементный состав в достаточно широких пределах.

Целью данной работы является синтез, исследование фазообразования и строения фосфатов  $A_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $A - Li, Na$ ).

Образцы синтезированы золь-гель методом и охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), электронного микронного анализа (электронный микроскоп JEOL JSM-7600F) и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

В ряду  $Li_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  получен ограниченный твердый раствор в интервале значений  $0 \leq x \leq 0.4$ . Образцы, синтезированные при 600-700°C, кристаллизовались в структурном типе вольфрамата скандия ( $Sc_2(WO_4)_3$ ), а с повышением температуры до 850-900°C они претерпевали реконструктивный переход в структуру типа коснарита ( $KZr_2(PO_4)_3$ ). В ряду  $Na_{1+2x}Zn_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  при 650°C получены однофазные фосфаты структурного типа коснарита в интервале значений  $0.1 \leq x \leq 0.4$ . В обеих системах наблюдалось монотонная зависимость параметров элементарных ячеек фосфатов от их химического состава.

Для выявления особенностей строения полученных тройных фосфатов проведено уточнение кристаллических структур представителей исследованных рядов  $A_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$  ( $A - Li, Na; x = 0.4$ ) методом Ритвельда (RIETAN-97 [Kim, 1994; Rietveld, 1967]) по данным порошковой рентгенографии (таблица).

Таблица. Основные результаты уточнения кристаллических структур  $A_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ .

A	Li		Na
структурный тип	вольфрамат скандия	коснарит	коснарит
сингония, пр. гр.	$P2_1/n$ (No. 14)	$R\bar{3}c$ (No. 167)	$R\bar{3}c$ (No. 167)
Z	4	6	6
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	10.00 – 90.00	10.00 – 90.00	10.00 – 100.00
Параметры ячейки:			
a, Å	8.8135(15)	8.8430(3)	8.7958(4)
b, Å	8.9244(13)		
c, Å	12.3774(19)	22.2870(8)	22.8577(10)
$\beta, ^\circ$	89.399(9)		
V, Å <sup>3</sup>	973.5(3)	1509.33(9)	1531.475(121)
$R_{wp}, R_p, \%$	5.48, 4.06	6.58, 5.01	6.16, 4.20

Основу структур фосфатов  $A_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$  ( $A - Li, Na$ ) составляет каркас, в котором можно выделить фрагменты из двух октаэдров и трех фосфатных тетраэдров (рисунок). В структуре типа вольфрамата скандия колонки из этих фрагментов ориентированы вдоль двух непересекающихся направлений. В структуре коснарита такие колонки направлены вдоль одного направления, совпадающего с осью c ячейки. При этом в структуре вольфрамата скандия возникают небольшие тетраэдрически координированные полости, которые могут

быть заселены катионами. В структуре коснарита есть два типа полостей – октаэдрически и восьмикоординированные.

Результаты уточнения заселенностей катионов свидетельствуют о том, что в обеих рассмотренных структурах катионы  $Zn^{2+}$  участвуют в формировании каркаса структуры. В структуре  $Li_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$  типа вольфрамата скандия половина каркасообразующих октаэдрически координированных позиций занята катионами  $Zr^{4+}$ , а другая половина –

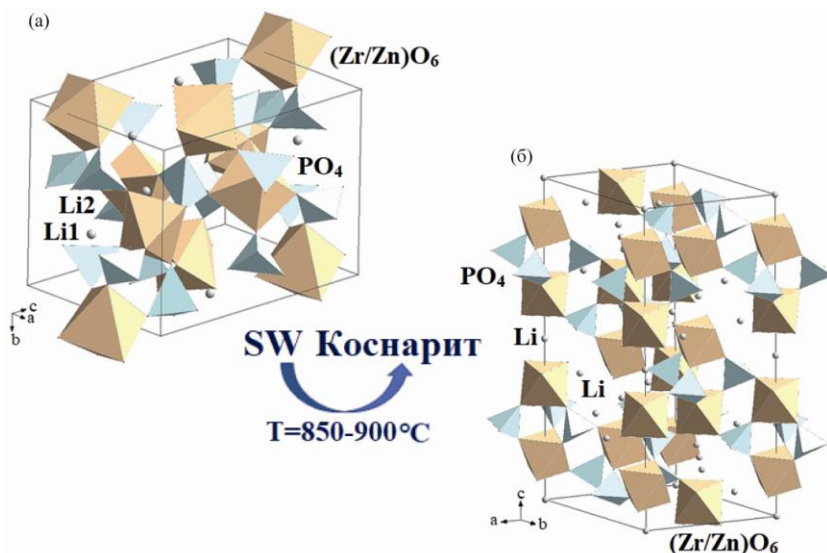


Рисунок. Фрагменты структуры фосфата  $Li_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ , кристаллизующегося в структурных типах вольфрамата скандия (а) и коснарита (б).

образом каркас структуры может адаптироваться к расположенным в его полостях катионам различного размера или внешним условиям (температура, давление и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-29-12063, № 18-33-00248 мол\_а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anantharamulu N. et al. // *J. Mater. Sci.* 2011. 46. P. 2821–2837.
2. Kim Y. I. et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. 102, P. 401-404.
3. Rietveld H. M. *Acta Crystallogr.* 1967. 22. P. 151-152.

статистически заселена ионами  $Zr^{4+}$  и  $Zn^{2+}$ . В структурах коснаритоподобных фосфатов  $A_{1.8}Zn_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$  (A – Li, Na) каркас образован октаэдрами единственного типа  $(Zr/Zn)O_6$  и тетраэдрами  $PO_4$ . Позиции полостей внутри и между колонок полиэдров в обоих случаях заселяют ионы щелочного металла ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ).

Наблюдаемый полиморфный переход вольфрамат скандия → коснарит подчеркивает родство рассмотренных структурных типов. Таким

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРВОГО ИОД-СОДЕРЖАЩЕГО БОРАТА ВИСМУТА

Волков С.Н.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

1 – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург,  
[s.n.volkov@inbox.ru](mailto:s.n.volkov@inbox.ru)

2 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва

Первый иод-содержащий борат висмута  $\text{Bi}_4\text{VO}_7\text{I}$  получен методом твердофазных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле из стехиометрической смеси реактивов  $\text{BiOI}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Кристаллическая структура centrosymmetric, пр.гр.  $Pm\bar{m}n$ , является производной от структуры  $\text{BiOI}$  (пр.гр.  $P4/nmm$ ) путем замены анионов иода на группы  $\text{VO}_3$ :

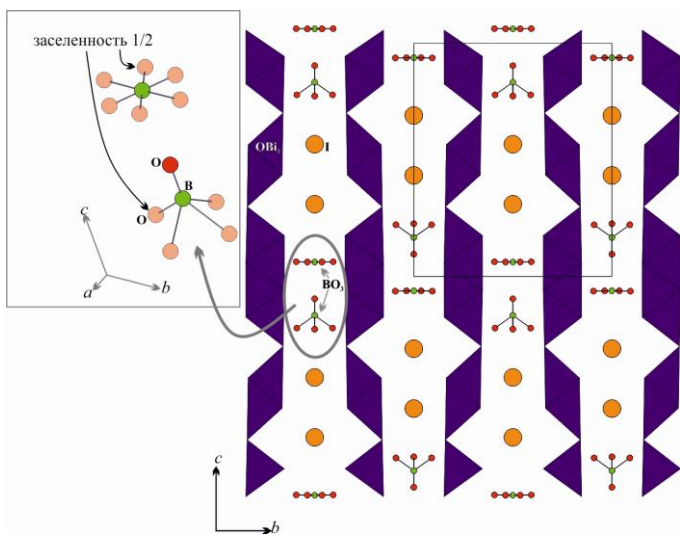


Рис. 1. Проекция кристаллической структуры  $\text{Bi}_4\text{VO}_7\text{I}$  на плоскость  $bc$ .

получены по порошковым рентген-дифракционным данным.

Порошковые рентгенодифракционные исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №18-73-00176).

Такая замена приводит к понижению симметрии с тетрагональной до ромбической, а также к 2-кратному увеличению ячейки вдоль оси  $c$  и 4-кратному увеличению ячейки вдоль оси  $b$ .

Структура образована перпендикулярными оси  $b$  плоскими слоями из связанных по ребрам и вершинам оксоцентрированных тетраэдров  $\text{OBi}_4$ , между которыми расположены катионы иода и ориентационно-разупорядоченные треугольники  $\text{VO}_3$ .

Параметры элементарной ячейки ( $a = 3.9647(7)$ ,  $b = 13.478(3)$ ,  $c = 15.893(3)$  Å) сопоставимы с доложенными ранее [Егорова, 2011] для бората  $\text{Bi}_4\text{VO}_7\text{Cl}$  ( $a = 15.537(1)$ ,  $b = 13.133(1)$ ,  $c = 3.9318(5)$  Å), которые были

### ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова Б.В., Синтез, поиск и диагностика сложных боратгалогенидов  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ , Сборник тезисов конференции «Ломоносов 2011», стр. 49, 2011.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ОДНОВОДНОГО ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

[golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru)

Одноводный оксалат кальция является доминирующим компонентом как почечных камней, так и других патогенных минералообразований (ОМА). Понимания механизма кристаллизации этого соединения позволит выявить эффективные методы лечения заболевания, связанных с нарушением метаболизма как кальция так и оксалатов в организме человека. Однако до сих пор однозначной теории процесса кристаллизации данного соединения в сложной по составу биологической жидкости не существует [Assimos D.G., 2000; Bailly G.G., 2000]. Основной источник проблемы заключается в том, что кристаллизация ОМА происходит из многокомпонентной биологической среды, состав которой периодически изменяется. Основной целью моделирования таких процессов – это поиск соединений, которые способны угнетать рост кристаллов, а в идеальном случае и просто растворять.

Синтезы проводились обменной реакцией между хлоридом кальция и оксалатом аммония с добавлением перечисленных выше соединений в условиях приближенных к биологическим средам (рН=6.5). Данные РФА твердых фаз  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  свидетельствуют об образовании моноклинной структуры одноводного оксалата кальция.

По результатам сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) видно, что параметры структурных образований могут свидетельствовать об адсорбции кислот на поверхности кристаллов [Голованова О. А, 2019; Golovanova O.A., 2017]. Наибольшим размером скоплений угловатой формы из анализируемых нами образцов обладает чистый оксалат кальция. Он составляет порядка 2мм (а). Наибольший ингибирующий эффект оказывает добавка лимонной кислоты и уменьшает размеры образований до 0.1 мм (б). Валин и глицин в качестве добавки снижают параметры частиц до 0,4-0,5 мм (в-г). Примеси влияют и на структуру кристаллической решетки, наибольшее воздействие оказывает лимонная кислота.

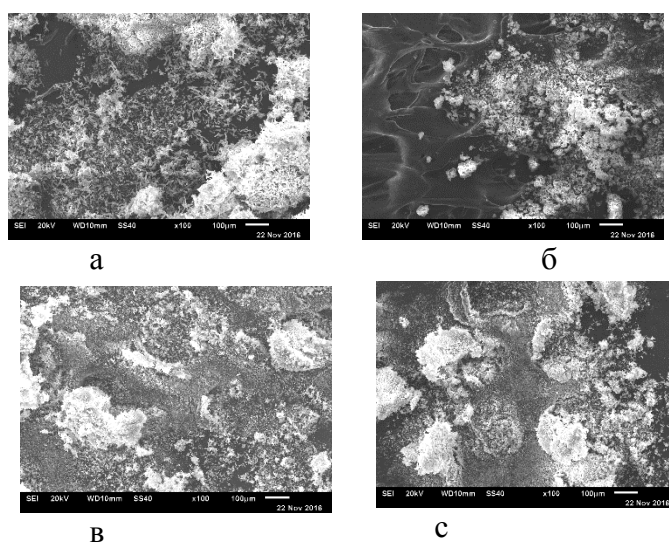


Рис. 1 Электронно-микроскопические (ЭМ) изображения поверхности оксалата кальция а) без добавок б) с лимонной кислотой в) с валином г) с глицином

Растворение моногидрата оксалата кальция является непростой задачей. Для реализации этого процесса потребовался поиск веществ среди препаратов, которые применяют на практике. В медицинских статьях большое внимание было уделено препарату на основе цитратной смеси (Блемарен). Его применение для лечения пациентов с диагнозом

мочекаменная болезнь по литературным данным является довольно успешным и способствовало выздоровлению в 95% случаев. Анализ полученных результатов зависимости изменения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  с течением времени для образцов  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в присутствии различных добавок позволил нам разделить аминокислоты на три группы по влиянию на процесс растворения твердой фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Assimos D.G. et al. // Urol. Clin. North. Am. 2000. V. 27, № 2. P. 255.*
2. *Bailly G.G. et al. // Urology. 2000. V. 56, № 1. P. 40.*
3. *Голованова О. А и др. // Журнал физической химии, 2019, том 93, № 11, С. 1–10.*
4. *Golovanova O.A. et al. // Crystallography Reports. 2017. T. 62. № 5. С. 787-796.*



## СИНТЕЗ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ХОНДРОИТИНСУЛЬФАТА

Голованова О.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

[golovanoa2000@mail.ru](mailto:golovanoa2000@mail.ru)

В настоящее время большое внимание уделяется созданию биокomпозитных материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для реконструкции костных дефектов, образующихся в результате патологических изменений (коксоартроз, остеопороз, деформирующий артроз и др.), травм, хирургических вмешательств. Перспективными в этом плане являются композиты на основе карбонатгидроксиапатита (КГА) с выполняющими роль матрицы органическими полимерами, которые сочетают в себе структуру и свойства натуральной кости человека [Баринов С.М., 2010; Golovanova O.A, 2018]. В качестве органической компоненты композитов особый интерес представляют полисахариды. Они обладают биосовместимостью, пластичностью и установлением связей с хрящевой тканью. Согласно литературным данным, гетерополисахарид хондроитинсульфат (ХС) является самым распространенным гликозаминогликаном (ГАГ) в организме человека. Он обладает уникальными физико-химическими свойствами, выполняет опорную функцию костной ткани, замедляет её резорбцию, уменьшает потерю кальция, улучшает фосфорно-кальциевый обмен в хрящевой ткани, ускоряет процессы ее восстановления, а также тормозит процессы разрушения хрящевой и соединительной тканей. При этом представляется возможным получение в ходе «мокрого» синтеза композитов, включающих карбонатгидроксиапатит и хондроитинсульфат. В работе представлены результаты синтеза и физико-химического исследования твердых фаз, формирующихся из прототипа синовиальной жидкости (синовии) человека в присутствии хондроитинсульфата.

Синтез КГА осуществлен из модельной среды, приближенной по ионно-электролитному составу, рН и ионной силе к синовиальной жидкости человека. Фазовый состав полученных порошков исследовали с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр D8 Advance Bruker). ИК-спектры осадков регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2202. Пробы готовили прессованием в таблетки с КВг. Морфологию и особенности строения поверхности твердых фаз исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JSM-6610LV, JEOL. Для моделирования активной и пассивной фаз резорбции проведено растворение образцов при постоянном перемешивании в ацетатном буфере (рН = 5.5) и в растворе 0,9%-ного хлорида натрия (рН ≈ 7).

В работе получен КГА из прототипа синовии в присутствии хондроитинсульфата. Выяснено, что наличие полисахарида в модельном растворе не влияет на размеры формирующихся кристаллитов, но приводит к уменьшению площади удельной поверхности образцов за счет уменьшения их пористости (табл. 1).

Таблица 1. Кристаллографические параметры решетки, размеры кристаллитов и удельная поверхность КГА

С(ХС), г/л	Оси, Å		c/a	D, нм	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
	a	c			
0	9.459±0.002	6.874±0.002	0.727	21.58	130±7
0.5	9.416±0.005	6.881±0.005	0.731	21.28	128±6
1.0	9.418±0.005	6.884±0.005	0.731	20.76	103±5
1.5	9.412±0.005	6.884±0.005	0.731	20.76	100±5
2.0	9.412±0.005	6.884±0.005	0.731	20.76	97±5
2.5	9.416±0.005	6.882±0.005	0.731	20.70	88±4
Костная ткань	9.410	6.891	0.732	5-10	-

Установлено, что адсорбция хондроитинсульфата на КГА подчиняется уравнению Ленгмюра (табл.2).

Таблица 2. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра для адсорбции хондроитинсульфата на КГА

Модель Фрейндлиха					
Уравнение	1/n	n	lnK	K	R <sup>2</sup>
$y = 0.257x + 1.897$	0.257	3.891	1.897	6.67	0.910
Модель Ленгмюра					
Уравнение	1/Γ <sub>∞</sub> , кг/моль	Γ <sub>∞</sub> , моль/кг	1/b·Γ <sub>∞</sub> , кг/моль	b	R <sup>2</sup>
$y = 0.214x + 0.004$	0.214	4.684	0.004	53.37	0.980

Показано, что при термической обработке образцов зафиксированы максимальные термические эффекты в диапазоне температуры  $t = 340\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Данные динамического растворения в ацетатном буфере и растворе 0,9%-ного NaCl показали, что скорость резорбции образцов уменьшается с увеличением содержания хондроитинсульфата в исходном модельном растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баринов С.М. // *Успехи химии*. 2010. №1. С. 15.
2. Golovanova O. A. // *Inorganic Materials*. 2018. V. 54. No. 3. P. 305.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ И $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Григорьева О.П.<sup>1</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>

1 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
г. Нижний Новгород, [oksankagrigorevaa@mail.ru](mailto:oksankagrigorevaa@mail.ru)

Большой интерес исследователей вызывает семейство сложных безводных ортофосфатов, обладающих химической, радиационной устойчивостью, способностью выдерживать высокие температуры и тепловые удары. Такие вещества рассматриваются в качестве матричных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов, в том числе, с высокими концентрациями щелочных металлов [Волков, 1996]. Введение в их состав железа позволит разрабатывать недорогие по стоимости однофазные матрицы.

Целью настоящей работы является изучение фазообразования, кристаллической структуры, термической и гидролитической стабильности сложных фосфатов железа и разноразных щелочных металлов вида  $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 3$ ).

Синтез новых фосфатов выполнен методом совместного осаждения солей из водных растворов. Финальная температура отжига составляла 400-750°C. Образцы изучены с помощью методов рентгенографии (дифрактометр Shimadzu LabX XRD-6000), электронной микроскопии и микрозондового анализа (электронный микроскоп JEOL JSM-7600F), ИК-спектроскопии (ИК-Фурье-спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S) и дифференциально-термического анализа (термоанализатор DTG-60H Shimadzu).

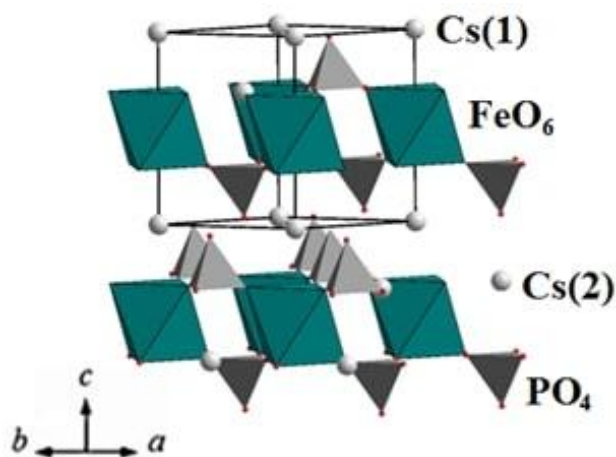


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$

Согласно рентгенографическим данным, в ряду  $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  получен ограниченный твердый раствор в интервале значений  $0 \leq x \leq 0.2$  и  $2.5 \leq x \leq 3$ . Однофазные продукты в интервалах составов  $2.5 \leq x \leq 3$  изотруктурны глазериту (пр. гр.  $P m$ ), а фосфаты в интервале от  $0 \leq x \leq 0.2$  кристаллизовались в глазеритоподобной структуре с моноклинным искажением ячейки (пр. гр.  $C2/c$ ).

В ряду  $\text{Na}_{3-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  твердые растворы структурного типа коснарита (пр. гр.  $C2/c$ ) образуются в области составов при  $0 \leq x \leq 0.3$ .

Кристаллическая структура фосфата  $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  изучена методом Ритвельда (FullProf). В качестве исходной модели для структурного исследования использовали координаты атомов в структуре сульфата калия-натрия [Okada, 1980]. Рассчитанные кристаллографические характеристики  $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ :  $a = 5.832(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.136(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 210.2(1) \text{ \AA}^3$  (пр. гр.  $P m$ ,  $Z = 1$ ,  $\chi^2 = 1.21$ ).

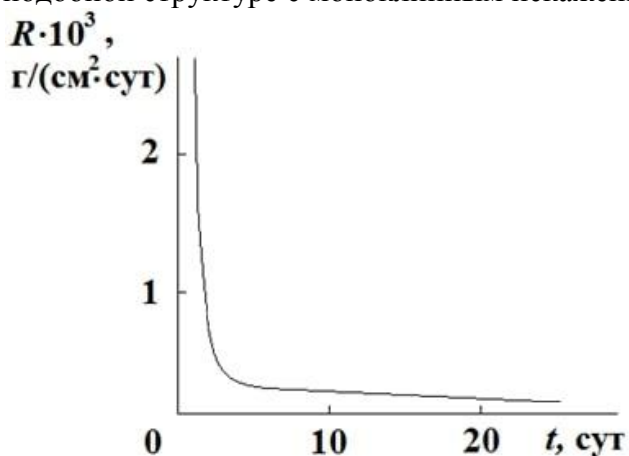


Рис. 2. Зависимость скорости выщелачивания цезия из  $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  от времени.

В кристаллической решетке изученного соединения (рис. 1) можно выделить два типа колонок: колонки из чередующихся фосфатных тетраэдров и цезиевых десятивершинников и колонки из октаэдров  $\text{FeO}_6$  и двенадцативершинников, построенных вокруг атома цезия. Вследствие искажения полиэдров наблюдается некоторый разброс длин связей, однако в целом их значения типичны для данных координационных многогранников (таблица).

Таблица. Интервал изменения длин связей в структуре  $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ .

Связь	Интервал длин связей, Å
Fe–O	2.403
P–O	1.501 – 1.527
Cs–O	2.597 – 3.371

Проведено исследование гидролитической устойчивости  $\text{Cs}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$  в динамическом режиме (рис. 2) [ГОСТ Р 52126, 2003]. Установившаяся скорость выщелачивания составила величину  $10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут). По уровню гидролитической устойчивости изученное соединение не уступает используемым в настоящее время матричным материалам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12063).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Ю.Ф. и др. // *Радиохимия*. 1996. Т. 38. №1. С. 3-14.
2. ГОСТ Р 52126. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. 2003.
3. Okada, K. et al. // *Acta Crystallogr. Sec. B*. 1980. V. 36. P. 919-921.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ОКСОФОСФАТОВ

*Гурбанова О.А.<sup>1</sup>, Ямнова Н.А.<sup>1</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>1</sup>,  
Волков А.С.<sup>1</sup>, Димитрова О.В.<sup>1</sup>*

1 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,  
Москва, [gur\\_o@mail.ru](mailto:gur_o@mail.ru)

2 - Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,  
Москва

Интерес к синтезу и исследованию оксофосфатов висмута и переходных элементов обусловлен их физическими (в первую очередь магнитными) и химическими (ионообменными) свойствами. Кристаллизация исследованных висмут содержащих оксофосфатов проводилась в гидротермальных системах с использованием минерализаторов  $K^+$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $B_2O_3$ ,  $CH_3COOH$ . Основные параметры экспериментов по получению и структурному определению синтезированных фаз приведены в [Гурбанова, 2002; Aksenov et al., 2017; Ямнова и др., 2017; Aksenov et al., 2018]. Структуры полученных оксофосфатов описаны с позиций кристаллохимии анионоцентрированных комплексов [Кривовичев & Филатов, 2001; Krivovichev et al., 2013], так как в составе данных соединений присутствуют «дополнительные» атомы О, не входящие в координационное окружение Р-тетраэдров, но центрирующие тетраэдры (треугольники), в вершинах которых расположены атомы висмута.

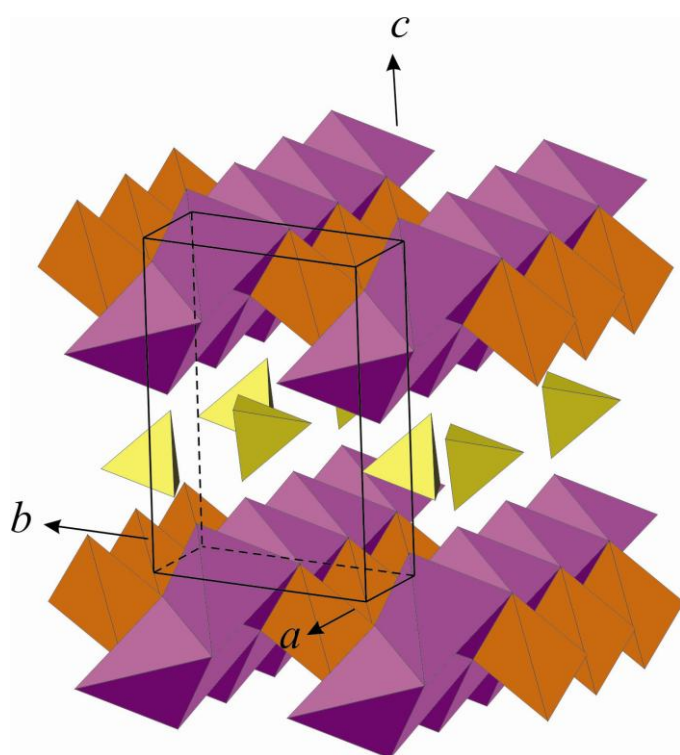


Рис.1. Слои (001) из анионоцентрированных тетраэдров и треугольников в структуре изученного оксофосфата висмута  $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ .

В структуре изученного оксофосфата висмута  $[O_2Bi_3]O(PO_4)$  [Aksenov et al., 2018] анионоцентрированные комплексы связаны в параллельные (001) слои (рис.1). Основным фрагментом слоя являются sdвоенные цепочки (тип *C8* по [Кривовичев & Филатов, 2001]), образованные из связанных по общим ребрам  $[OBi_4]$ -тетраэдров. Связь цепочек в слои осуществляется через два  $[OBi_3]$ -треугольника. Аналогичные sdвоенные цепочки из тетраэдров, в вершинах которых, кроме Bi, расположены *M*-катионы, характерны для структур оксосолей с общей формулой  $[O_2BiM_2](TO_4)$  ( $M = Zn, Cd, Ca, Cu, Mn, Mg, Pb$ ;  $T = P, V, As$ ) и, в частности,  $[O_2BiZn_2](PO_4)$  [Ketatni et al., 2000]. В структуре  $[O_2Bi_3]O(PO_4)$  сохраняется отмеченная для подобных соединений тенденция образования наиболее прочных межатомных связей по удлинению цепочки. Данное соединение можно рассматривать как фазу, производную от оксофосфата висмута  $[O_4Bi_5]O_{0.5}(PO_4)_2$  [Muktha & Guru Ro, 2006], для которого отмечена слабая ионная проводимость, что не исключает возможность проявления этого свойства и для исследованного нами  $[O_2Bi_3]O(PO_4)$ . В структуре оксофосфата висмута  $[O_4Bi_{6.67}](PO_4)_4$ , определенной в [Ketatni et al., 1998] и уточненной позднее в [Гурбанова, 2002] для его структурного аналога  $[O_2Bi_{2.76}](PO_{3.64})(PO_{3.5})$ , доминирующий фрагмент – четырехзвенные зигзагообразные цепочки из связанных по общим ребрам  $[OBi_4]$ -тетраэдров. Соседние цепочки через общую Bi-вершину объединены в слои (тип *L23*).

Изученное соединение  $[\text{O}_2\text{NiBi}_2](\text{OH})(\text{PO}_4)$  [Aksenov et al., 2017] – структурный Ni- и P-аналог минерала намибита  $[\text{O}_2\text{CuBi}_2](\text{OH})(\text{VO}_4)$  [Kolitsch & Giester, 2000].

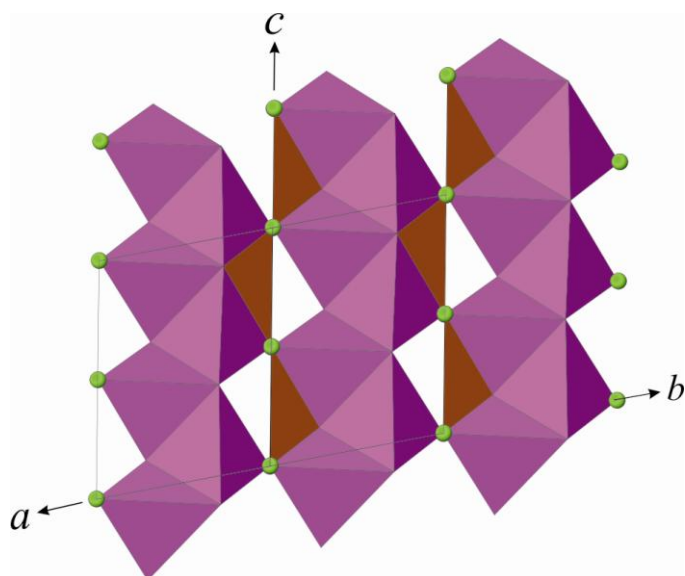


Рис.2. Структура  $[\text{O}_2\text{NiBi}_2](\text{OH})(\text{PO}_4)$  – Ni- и P-аналога намибита  $[\text{O}_2\text{CuBi}_2](\text{OH})(\text{VO}_4)$ .

С позиций кристаллохимии анионоцентрированных комплексов в обеих структурах основной структурный мотив – поровые слои (тип L9), образованные в результате объединения через концевые Ni(Cu)-вершины тетраэдров, связанных по общим Bi–Bi-ребрам в цепочки СЗ. Связующую роль играют расположенные в пустотах треугольники, образованные из двух Ni(Cu)-вершин и одной Bi-вершины вокруг OH-группы (рис.2). Участие OH-групп в формировании построек из анион-центрированных тетраэдров и треугольников также наблюдается в структурах природных оксофосфатов висмута смрковичите  $[\text{OBi}_2](\text{OH})(\text{PO}_4)$  и

петитджеаните  $[\text{OBi}_3](\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ .

В структуре изученного оксофосфата  $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$  в качестве доминирующего анионоцентрированного комплекса, как и в структуре чисто висмутового оксофосфата  $[\text{O}_2\text{Bi}_3]\text{O}(\text{PO}_4)$ , можно выделить вытянутые вдоль параметра  $c$  сдвоенные цепочки С8 состава  $[\text{O}_2\text{NiBi}_2]^{4+}$ , образованные из связанных по ребру  $[\text{OBi}_3\text{Ni}]$ -тетраэдров. Вдоль параметра  $a$  цепочки чередуются с изолированными  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами, формируя «катионный» блок (1) структуры состава  $\{[\text{O}_2\text{Bi}_2\text{Ni}]_2(\text{PO}_4)_2\}^{2+}$  (рис. 3). Аналогичный блок, но нейтральный по заряду, присутствует в соединениях с формулой  $[\text{O}_2\text{Bi}M^{2+}](T^{5+}\text{O}_4)$ , например, в структуре  $[\text{O}_2\text{BiZn}_2](\text{PO}_4)$ . Изменение соотношения  $\text{Bi}/M^{2+}$  в цепочке в сторону увеличения количества висмута в структуре  $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$  приводит к положительному заряду блока 1, который компенсируется внедрением между блоками 1 дополнительного «анионного» блока 2 состава  $\{\text{K}(\text{PO}_4)\}^{2-}$ . Таким образом, можно говорить о модульном строении исследованного соединения  $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ .

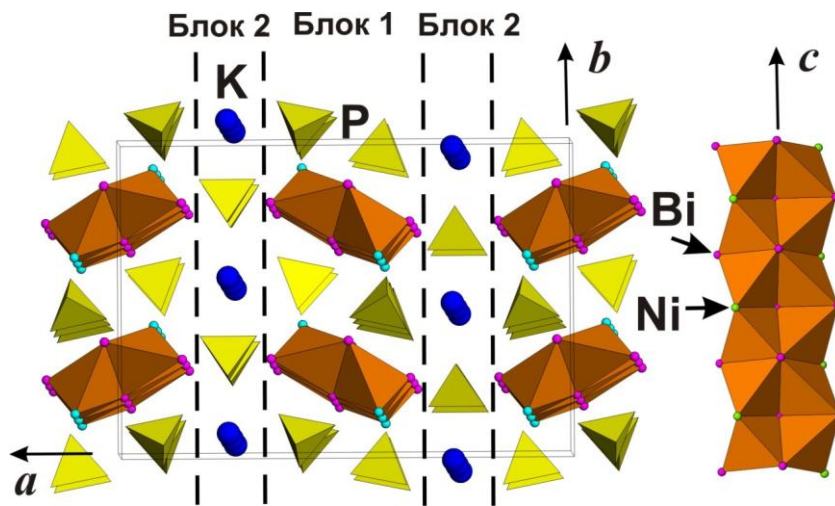


Рис.3. Чередование двух блоков в структуре  $\text{KBi}_4\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}_4$ . Справа – сдвоенная цепочка С8 состава  $[\text{O}_2\text{NiBi}_2]^{4+}$  из связанных по ребру  $[\text{OBi}_3\text{Ni}]$ -тетраэдров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гурбанова О.А., Белоконева Е.Л и др. // Журн. неорг. хим. 2002. Т.47. №7. С.1061-1065.
2. Ямнова Н.А., Аксенов С.М, Миронов В.С. и др. // Кристаллогр.2017. Т. 62. №3. С. 394-402.
3. Aksenov S.M., Mironov V. S., Borovikova E.Yu. et al. // Solid St. Scien. 2017. V.63.

P.16-22.

4. Aksenov S.M., Yamnova N.A., Borovikova E.Yu. et al. // *Inorg. Chem.* 2017. V.63. P.16-22.

5. Ketatni M., Mernari B., Abraham F. et al. // *J. Solid State Chem.* 2000. V.153. P.48-54.

6. Ketatni M., Abraham F., Mernari B. et al. // *J. Solid State Chem.* 1998. V.139. P.274-280.

7. Kolitsch U., Giester G. // *Amer. Mineral.* 2000. V. 85. P.1298-1301.

8. Кривовичев С.В., Филатов С.К. // *Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров СПб.: Изд-во СПбГУ.* 2001. 200 с.

9. Krivovichev S.V., Mentre O., Siidra O. I. et al. // *Chem. Rev.* 2013. V.113. P. 6459-6535.

Muktha B., Guru Row T.N. // *Inorg. Chem.* 2006. V.45. P. 4706-4711.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $Y_2Ba_3V_4O_{12}$

*Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>2</sup>, Бирюков Я.П.<sup>2</sup>,  
Филатов С.К.<sup>1</sup>*

1 – СПбГУ, Институт наук о Земле, г. Санкт-Петербург

2 – Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург,

[demina.sofiya@bk.ru](mailto:demina.sofiya@bk.ru)

Допированные бораты РЗЭ являются хорошими люминофорами для применения в LED, PDP дисплеях и др. приложениях [Хамаганова, 2017], а поиск новых высокоэффективных люминофоров в системе  $REE_2O_3$ –BaO– $B_2O_3$  является актуальной задачей на сегодняшний день.

Кристаллы  $Y_2Ba_3V_4O_{12}$ , относящиеся к семейству  $A_3REE_2(BO_3)_4$ , где  $A = Ca, Sr, Ba$  [Палкина, 1972; 1973; Ping, 2006, Reuther, 2015], были получены медленным охлаждением от температуры 1350°C. Монокристаллы, пригодные для РСА, были отобраны путем механического отделения. Эксперимент проводился на монокристалльном дифрактометре Bruker Smart Apex II. Терморентгенография выполнялась на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Борат кристаллизуется в ромб. синг., пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $a = 7.6729$  (13),  $b = 16.439$  (3),  $c = 8.9770$  (16) Å,  $V = 1132.3$  (3) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Кристаллическая структура содержит плоские треугольные радикалы  $BO_3$ , предпочтительно ориентированные в плоскости  $bc$ . В структуре есть три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная. Все позиции разупорядочены. Атомы Ba1, Ba2 и Y координированы восемью атомами кислорода.

Рассчитаны коэффициенты термического расширения в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-03-00679). Терморентгенография выполнена в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Палкина К. К. и др. // Журнал неорганической химии. 1972. С. 341-343.
2. Палкина К. К., Кузнецов В. Г., Моруга Л. Г. // Журнал неорганической химии. 1973. С. 988-992.
3. Хамаганова Т.Н. // Известия Академии Наук. 2017. С. 187-200.
4. Ping et al. // Mat. Res. In. 2006. P. 63-64.
5. Reuther et al. // Chem. De. Erde. 2015. P. 317-322.



## РОЛЬ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛОВ

*Димитрова О.В.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>1</sup>*1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т,  
г. Москва, [dimitrova@list.ru](mailto:dimitrova@list.ru)

История развития гидротермального метода, тесно связана с изучением функциональных материалов. Промышленное производство пьезоэлементов на основе кристаллов кварца, послужила толчком к развитию данного метода и заложила его теоретические и технологические основы. На смену кварцу пришли новые пьезоматериалы, гидротермальный метод по-прежнему позволяет получать соединения с различными функциональными характеристиками, благодаря большому разнообразию структурных мотивов получаемых фаз, образованных в присутствии в растворах минерализаторов. Минерализаторы – хорошо растворимые соединения, вводимые в систему для увеличения растворимости труднорастворимых компонентов, образования комплексных соединений, корректировки Eh и pH системы. Их часто называют растворителями, хотя, строго говоря, растворитель – это раствор минерализатора в воде. Эти растворы вообще очень интересны не только тем, что они широко применяются в гидротермальном синтезе, но и тем, что, по-видимому, они - аналоги наиболее распространенных природных растворов. В природных многокомпонентных системах могут образовываться сложные по составу минералы, обладающие оригинальными структурами. Разнообразие природных кристаллов дает возможность проводить предварительный отбор материалов с интересными физическими свойствами.

Одним из примеров применения минерализаторов для получения новых функциональных материалов, может служить K-Nb силикатная система. Подбор наиболее подходящих условий синтеза искусственных соединений осуществлялся на основании изучения особенностей минералообразования ниобия. В K - Nb - силикатную систему в качестве минерализаторов вводились ионы  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , в результате образовались комплексные анионы  $H[NbF_7]^-$ ,  $H[NbOF_5]^-$ ,  $[Nb(OH)_2Cl_4]^-$  и др., что позволило не только значительно расширить поля кристаллизации уже полученных ранее фаз, но и получить новые. Все синтезированные K-Nb-силикаты являются нецентросимметричными и обладают пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами. Ионная проводимость этих материалов обязана каналам проводимости в их ажурной кристаллической структуре, достигая максимума у  $KNbSi_2O_7$ . При активировании соответствующими ионами, кристаллы  $K_6Nb_6Si_4O_{26}$  перспективны как элементная база для твердофазных лазеров ближнего ИК-диапазона.

Еще более ярким примером влияния минерализаторов на появление функциональных свойств синтезированных соединений может служить Pb-боратная система. В качестве минерализаторов были использованы ионы  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ . Исследование строения новых боратов привело к выявлению целого структурного семейства хильгардита с ярко выраженным полиморфизмом и высокой нелинейно-оптической активностью. В 10% галогенидных растворах получен  $Na_{0,5}Pb_2[B_5O_9](OH)_{1,5} \cdot 0,5H_2O$ , тест на генерацию второй гармоники показал превышение зарегистрированного сигнала по отношению к кварцевому эталону ( $I_{2\omega}/I_{\omega}$ ,  $SiO_2$  - 20-60). При увеличении до 20% концентрации ионов  $Cl^-$ , синтезирован  $Na_{0,5}Pb_2[B_5O_9]Cl(OH)_{0,5}$  выход второй гармоники зарегистрирован на кристаллах  $I_{2\omega} = 80-100$  ед.  $SiO_2$ . Присутствие минерализатора  $Br^-$  (~20 мас.%) позволило получить  $Pb_2[B_5O_9]Br$ , данное соединение обладает наиболее сильно выраженными нелинейно-оптическими свойствами ( $I_{2\omega} = 80-300$  ед.  $SiO_2$ ).

В фосфатных системах присутствие в качестве минерализатора  $V_2O_5$  определяет особенности структуры ортофосфатов. В результате в системах со свинцом обнаружено несколько перспективных кристаллических фаз с сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими свойствами:  $LiPbPO_4$  и  $PbHPO_4$ . Сложный фосфат

$\text{PbIn}[\text{PO}_4][\text{PO}_3(\text{OH})]$ , в структуре которого атомы индия находятся в искаженных октаэдрах и образуют с тетраэдрами  $[\text{PO}_4]$  каркас с большими полостями, так же как в  $\text{Na}_2\text{Al}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  и  $\text{Cs}_2\{\text{Ti}(\text{VO}_2)_3[\text{PO}_4]_3\}$ , можно охарактеризовать как потенциальный микропоровый материал. Установлено родство нового дефицитного оксифосфата висмута  $\text{Bi}_{2,76}\text{O}_2[\text{PO}_{3,64}][\text{PO}_{3,5}]$  с известным анионным проводником  $\gamma$  -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , в силу анионного дефицита.  $\text{Na}_3\text{Fe}_2[\text{PO}_4]_3$  является полным формульным аналогом известного катионного проводника типа NASICON. По мере увеличения концентрации  $\text{V}_2\text{O}_3$  от 5 до 20 мас. % уменьшается значение к.ч. переходных элементов в соединениях, а при концентрации  $\text{V}_2\text{O}_3 > 30$  мас. % кристаллизуются борфосфаты. Полученные в таких системах соединения стали основой для ряда фундаментальных магнитных исследований. В системах с кобальтом новое соединение  $\text{Na}_{0,9}\text{Co}_6[\text{HPO}_4][\text{H}_{0,36}\text{PO}_4]_3(\text{OH})_3$ , характеризуется сверхобменным магнитным взаимодействием  $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ . Исследования магнитных свойств кристаллов  $\text{RbCu}[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$  показали, что при температуре ниже 10.5 К, самопроизвольный магнитный момент сохраняется, что предположительно обусловлено смещением противоположных антипараллельных магнитных моментов  $\text{Cu}^{2+}$  ионов, связанных взаимодействиями по Дзялошинскому – Мория. Новое соединение  $\text{Na}_2\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$  обладает уникальной магнитной топологией, что характеризует новые фазы как фрустрированные магнетики с редким сочетанием ферро- и антиферромагнитных свойств. Данный эффект также отмечен в соединении  $\text{RbMn}_4(\text{PO}_4)_3$ . Для  $\text{Rb}_{2,3}(\text{H}_2\text{O})_{0,8}\text{Mn}_3[\text{B}_4\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{O},\text{OH})_2]$  наблюдается интересная комбинация магнитного взаимодействия для высокоспинового  $\text{Mn}^{2+}$  иона как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координациях. Возникающие магнитные взаимодействия приводят к проявлению парамагнитного поведения и росту магнитной восприимчивости при снижении температуры.

При изучении фосфатных систем, одним из наиболее интересных объектов исследования являлся берлинит, а также изоструктурный ему ортофосфат галлия, оба соединения перспективные для промышленного применения сильные пьезоэлектрические материалы. Исследование особенностей кристаллизации проводилось в присутствии в качестве минерализаторов ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , а также в растворах  $\text{NaOH}$ . В результате, было показано, что в кислых водных растворах перекристаллизация протекает значительно интенсивнее, чем в щелочных, причем для используемых растворителей выход монокристаллов при равных условиях (Т, Р, концентрация растворителей) можно выразить неравенством  $M_{\text{Cl}^-} > M_{\text{NO}_3^-} > M_{\text{F}^-} > M_{\text{NaOH}}$ , М – массовая кристаллизация. Таким образом, наиболее оптимальными при синтезе берлинита оказались хлоридные и нитратные растворы, позволившие вырастить кристаллы до 10-15мм.

Несмотря на низкую распространенность йодатов в природе, тот факт, что большинство из них приурочено к нитратным месторождениям, позволил сделать предположение, что оптимальным минерализатором при синтезе в йодатной системе являются азотные соединения. Присутствие в растворе в качестве ионов  $(\text{NO}_3)^-$  улучшает качество и увеличивает размер кристаллов йодатов (от 0.1мм до 0.5мм для  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ ), а также способствовало кристаллизации 6 новых йодатов.

Таким образом, исследование влияния минерализаторов на синтез в многокомпонентных системах является актуальной междисциплинарной задачей в области минералогии, геохимии, кристаллографии, химии неорганических материалов и физики твердого тела.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-01129 мол\_а*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CaMoO}_4 - \text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ МЕТОДОМ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Дудникова В.Б.<sup>1</sup>, Антонов Д.И.<sup>1</sup>, Жариков Е.В.<sup>2</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва

<sup>2</sup> – Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г.Москва

[VDudnikova@hotmail.com](mailto:VDudnikova@hotmail.com)

Твёрдые растворы на основе повеллита  $\text{CaMoO}_4$  и натрий-гадолиниевых молибдатов, содержащие ионы редкоземельных элементов, представляют значительный интерес в связи с возможностью их использования в качестве эффективных люминофоров для светодиодов белого свечения [Hu 2005; Mo 2012; Li 2014]. Возможность образования твердых растворов повеллита с радиоактивными элементами играет важную роль при захоронении ядерных отходов [Taurines 2012.] Натрий-гадолиниевые молибдаты представляют также самостоятельный интерес как матрица для создания твердотельных лазеров [Zharikov 2009; Schmidt 2008.].

Проведено моделирование твердых растворов  $\text{CaMoO}_4 - \text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$  методом межатомных потенциалов в сверхъячейках размером  $7 \times 2 \times 2$  с использованием программного комплекса GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program). Построены концентрационные зависимости энергии смешения Гиббса в диапазоне температур 300–900 К, которые свидетельствуют о существовании твердых растворов в этой системе во всем диапазоне составов (рис 1).

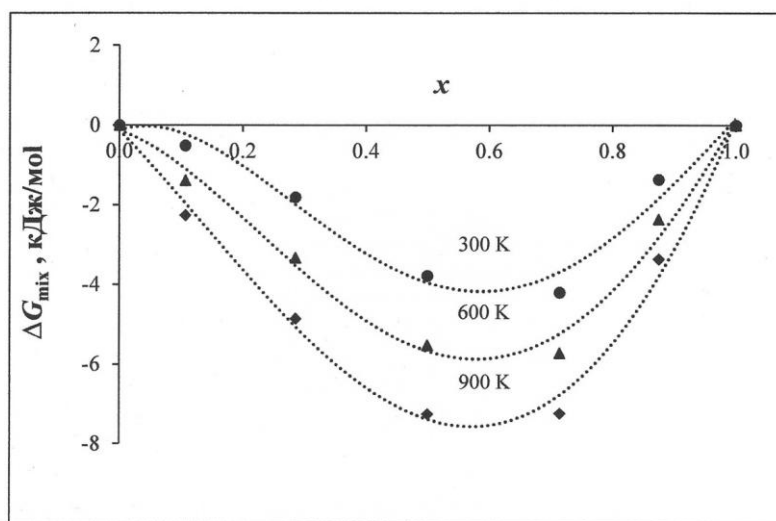


Рис. 1. Изменение свободной энергии смешения Гиббса от состава твердого раствора при разных температурах

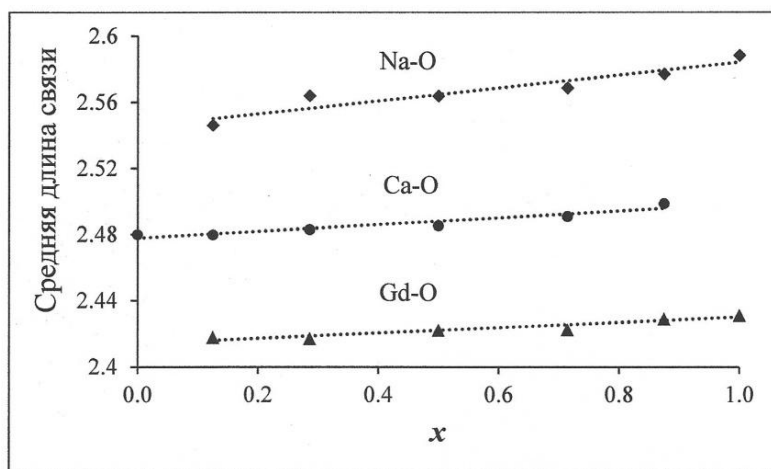


Рис. 2. Зависимости средних длин связи Ca-O, Na-O и Gd-O от состава твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$

Показано, что параметры элементарной ячейки и ее объем, плотность, а также колебательная энтропия и теплоемкость возрастают с увеличением концентрации натрия и гадолиния, замещающих кальций. В то же время, модуль объемной упругости и энтальпия – убывают. Все эти зависимости близки к линейным. Построены температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии.

Исследована локальная структура твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$  и ее изменения в зависимости от состава. Анализ показал, что имеет место заметная вариация длин связи катион-кислород в «кальциевых» позициях (А-позициях) структуры. При этом, средние значения расстояний Na-O в твердом растворе оказываются примерно на 3 % больше, чем Ca-O (рис.2), что связано с меньшим зарядом и бОльшим размером иона натрия по сравнению с ионом кальция. Для гадолиния, имеющего больший заряд и меньший размер, напротив, средние значения расстояния Gd-O уменьшаются также примерно на 3 % по сравнению с длиной связи Ca-O. Средние значения длин связи Ca-O, Gd-O и Na-O линейно возрастают в серии твердых растворов при переходе от  $\text{CaMoO}_4$  к  $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$  (рис.2). Дисперсии расстояний в полиэдрах  $\text{MeO}_8$  для каждой из связей Ca-O, Na-O и Gd-O также возрастают, и их зависимости также близки к линейным. Установлено, что при замещении ионов кальция на ионы гадолиния и натрия симметрия кальциевой позиции снижается с  $S_4$  до  $C_1$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hu Y. et al // *J. Alloys Comp.* 2005. 390. P 226-229
2. Li L. et al // *Materials Letters* 2014. 131. P 298-301
3. Mo F. et al // *Ceramics International* 2012. 38. P 6289-6294
4. Schmidt A. J. et al // *Opt. Soc. Am.* 2008. B 25 P 1341-1349
5. Taurines T. et al // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. 95. P. 1105-1111
6. Zharikov E.V. et al // *MRS Bull.* 2009. 34. P 271-276

## ИНДЕКС УПАКОВКИ СТРУКТУРНОГО ТИПА НИКЕЛИНА КАК ИНДИКАТОР МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ

Артамонова А.А.<sup>1</sup>, Гостищева Н.Д.<sup>1</sup>, Кочеткова Е.М.<sup>1</sup>, Межуева А.А.<sup>1</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>  
 1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, [neremin@geol.msu.ru](mailto:neremin@geol.msu.ru)

Различные варианты диаграмм плотности упаковки достаточно давно применяются в кристаллохимии в первую очередь для понимания структурных преобразований при изменении термодинамических параметров, в частности повышения давления. В серии работ

многих авторов [Еремин Н.Н., 2019; Урусов В.С., 1984, Liu L., 1981] было неоднократно показано, что первое координационное число не является корректной количественной характеристикой позволяющей правильно указать направление полиморфных переходов. Значительно более правильной характеристикой в этом случае являются коэффициенты компактности структуры:

$$V = \alpha R^3 \quad (1)$$

Здесь  $V$  - мольный объем, а  $R$  - ближайшее расстояние катион – анион. Отметим, что с точки зрения порядка величин удобно выражать мольный объем в  $\text{см}^3/\text{моль}$ , а расстояние - в  $\text{Å}$ . В [Урусов В.С., 1984] было предложено использовать нормированный на число атомов в формуле так называемый средний атомный индекс упаковки :

$$\frac{V}{m} = \bar{\alpha} R^3, \quad (2)$$

где  $m$  - число атомов в формуле соединения. Этот средний индекс упаковки позволяет наглядно сравнивать структурные типы между собой, поскольку все родственные соединения, принадлежащие одному структурному типу, в координатах  $V/m$  и  $R^3$  будут располагаться на одной линии, а угол наклона прямой соответствует определенному значению .

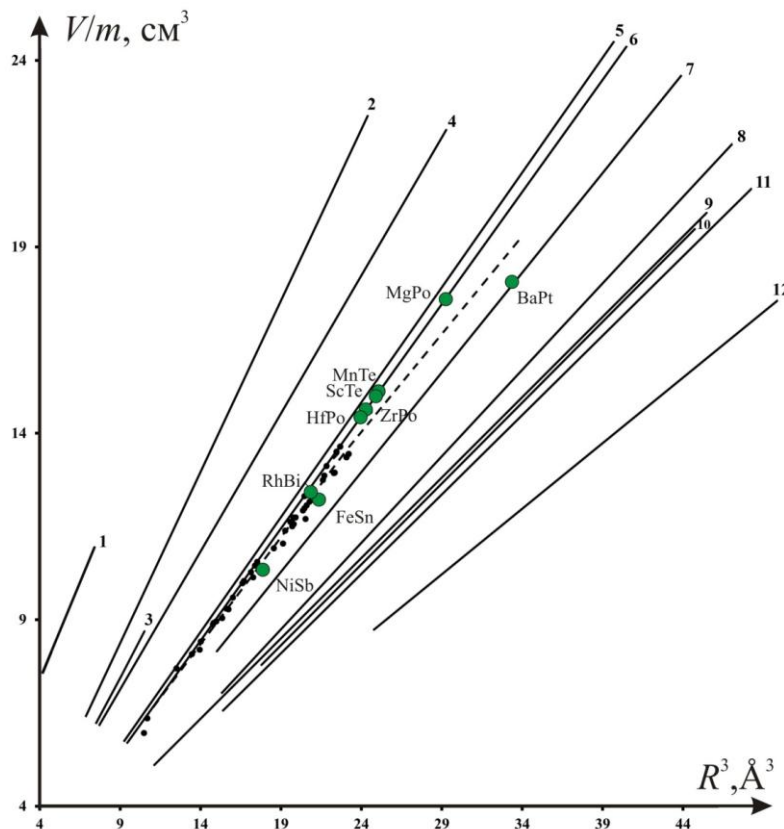
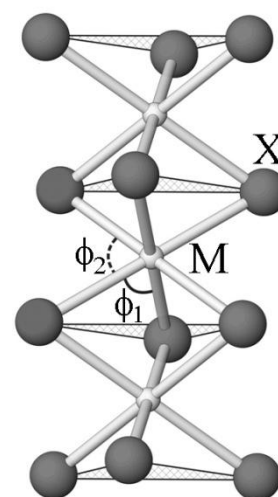


Рис. 1: Средний атомный индекс упаковки определяемый как угол наклона прямых в координатах  $V/m-R^3$ , согласно [3]: 1 – кварц, 2 – сфалерит/вюрцит/алмаз, 3 – рутилоподобные структуры, 4 – мышьяк, 5 – флюорит, 6 – NaCl, 7 -  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, 8 – CsCl/ $\alpha$ -вольфрам, 9 – магний, 10 – Ni<sub>2</sub>In, 11 – медь, 12 – MgCu<sub>2</sub>, пунктирная линия – NiAs.

Таблица 1. Средние индексы упаковки некоторых соединений структурного типа никелина в зависимости от сжатия октаэдров  $MX_6$ 

Соединение	$V/m$ , $\text{см}^3$	$R^3$ , $\text{Å}^3$		$\phi_1$ , градусы	$\phi_2$ , градусы
MgPo	17,42	28,93	0,602	90,1	89,9
MnTe	15,04	24,97	0,602	90,08	89,92
ScTe	15,01	24,92	0,602	89,97	90,03
HfPo	14,42	23,96	0,602	89,98	90,52
ZrPo	14,63	24,34	0,601	91,87	88,13
RhBi	12,34	20,86	0,592	95,85	84,15
NiSb	10,32	17,69	0,583	97,9	82,1
FeSn	12,21	21,32	0,573	99,68	80,32
BaPt	18,07	33,35	0,542	103,54	76,45

Проведенный нами в [Еремин Н.Н., 2019] кристаллохимический анализ более чем 300 кристаллических структур некоторых распространенных структурных типов ( $\alpha$ -кварц, алмаз-сфалерит, рутил и его производные, флюорит, галит, никелин, зейферит,  $Ni_2In$ , фазы Лавеса и др.) показал, что для структурного типа никелина ( $NiAs$ ), в отличие от всех других структурных типов, обнаруживается достаточно специфическое поведение. Идеализированная структура  $NiAs$  может быть описана как двухслойная плотнейшая упаковка с заполнением всех октаэдрических пустот. В этой связи ( $NiAs$ )  $\equiv$  ( $NaCl$ ), так как второй структурный тип построен на заполнении всех октаэдрических пустот в трехслойной ПУ, а компактности всех плотнейших упаковок равны друг другу по определению. Тем не менее, ( $NiAs$ ) оказалась не постоянной, а переменной величиной, охватывающей достаточно большой диапазон значений: от  $= 0,602$  (соответствующего структурному типу  $NaCl$ ) до  $0,536$  (структурного типа  $\alpha$ - $PbO_2$ ) (рис. 1). Такое изменение индекса упаковки объясняется нами переменной силой межатомных взаимодействий между соседними металлическими атомами в октаэдрической колонке – как видно из таблицы 1 и рисунка 2 увеличение угла  $\phi_1$  и уменьшение угла  $\phi_2$  приводит к укорочению металл-металл расстояний, увеличению площади общей грани октаэдров, уплощению самого октаэдра и, следовательно, заметному уменьшению величины .

Рис. 2. Механизм изменение среднего индекса упаковки соединений структурного типа  $NiAs$  путем уплощения октаэдров  $MX_6$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Еремин Н.Н., Артамонова А.А., Гостищева Н.Д., Кочеткова Е.М., Межуева А.А. // О кристаллохимической «гибкости» структурного типа  $NiAs$  – Кристаллография, 2019, в печати.
2. Урусов В.С., Пуцаровский Д.Ю. Принципы кристаллохимии высоких давлений // Минералогический журнал, 1984. т. 6, № 3, с. 23-36.
3. Liu L. Structural consideration in high-pressure phase transformations of single crystals // High Temperatures – High Pressures. 1981. V.13, p. 387-398.

**СЛОИСТАЯ УПАКОВКА МОЛЕКУЛ  
(ЦИННАМОИЛОКСИМЕТИЛ)ТРИФТОРСИЛАНА  $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$**

*Зельбст Э.А.<sup>1</sup>, Кашаев А.А.<sup>1</sup>*

*1 – Педагогический институт Иркутского государственного университета, Россия  
[zelbst@rambler.ru](mailto:zelbst@rambler.ru)*

Проанализирована слоистая упаковка (циннамоилоксиметил)трифторсилана (**ЦТФ**) -  $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$ . Проведен анализ кристаллических структур молекул (органил)трифторсиланов, содержащих атом кремния в пентакоординированном состоянии [Зельбст, 1981], (табл.1). К настоящему времени их количество существенно расширилось, причем типы упаковок молекул в кристаллах оказались сходными [Зельбст, 2000; Кашаев, 1985; Voronkov, 2006].

**Таблица 1.** Кристаллографические параметры (органил)трифторсиланов

№	Формула	Si...O, Å	Пр.гр.	Тип.упак	Refcod CCDC
I	$C_6H_5CH=CHCOOCH_2SiF_3$	1.954(1)	P2 <sub>1</sub>	слои	WITLEQ
II	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	1.996(8)	P2 <sub>1</sub> /c	цепи	BOMFSi01
III	$C_6H_5COOCH_2SiF_3$	2.008(8)	P2 <sub>1</sub> /c	слои	DISLAS
IV	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	2.0299(6)	P2 <sub>1</sub> /n	каркас	BABZAF
V	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	2.090(1)	P2 <sub>1</sub> /n	каркас	BABZEJ
VI	$C_6H_5COSCH_2SiF_3$	1.997(5)	P2 <sub>1</sub> /n	лесенка	KEZROW
VII	$C_6H_5CON(CH_3)CH_2SiF_3$	1.915(5)	Pca2 <sub>1</sub>	цепи	VILJUV
VIII	$C_6H_5COOCH_2SiF_2CH_3$	2.217(3)	Pbca	слои	FITJOH
IX	$C_6H_4C(O)NC(O)CH_2SiF_3$	2.,654(6)	P2 <sub>1</sub> /c	стопки	AZAVAY
X	$H_3C_5(O)NOCH_2SiF_3$	1.977(2)	P2 <sub>1</sub> /c	стопки	MIRDEX
XI	$CH_2CH_2C(O)NCOCH_2SiF_3$	2.095(3)	P2 <sub>1</sub> /c	цепи	NAYDOH
XII	MeOCN(Me)CH <sub>2</sub> OSiF <sub>3</sub>	1.940(5)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	каркас	TAKKUM
XIII	N(Me)C(Me)CH <sub>2</sub> OSiF <sub>2</sub> Me	1.973(4)	Cc	каркас	YEBCAJ
XIV	MeSCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> SiF <sub>3</sub>	1.917(5)	P2 <sub>1</sub> /n	цепи	FIVNON

По значениям реф-кодов, приведенных в таблице, можно найти все параметры этих молекул, воспользовавшись комплексом программ CCDC. Здесь впервые описана упаковка молекул – (циннамоилоксиметил)трифторсилана -  $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$  -, **ЦТФ**. В отдельной его молекуле бензольное кольцо копланарно плоскому пятичленному гетероциклу  $CO=O \rightarrow Si$ , отклонения всех атомов обоих циклов от средней плоскости, проведенной через них, не превышает 0,004 Å. Это убедительно свидетельствует о том, что в молекулах **ЦТФ** бензольный и пятичленный циклы находятся в одной плоскости с объединяющим их E-виниленовым фрагментом  $CH=CH$ . Примечательно, что **ЦТФ** упакованы в кристалле так,

что их оси параллельны, а вдоль параметра «с» сформирована лента в позиции голова-хвост (рис.1). Связи  $H_7 \dots F_{ax.}$ , расположенные вдоль оси молекул, обеспечивают устойчивую упаковку молекулярных плоских лент в элементарных ячейках кристалла. Слои – параллельны (рис.2).

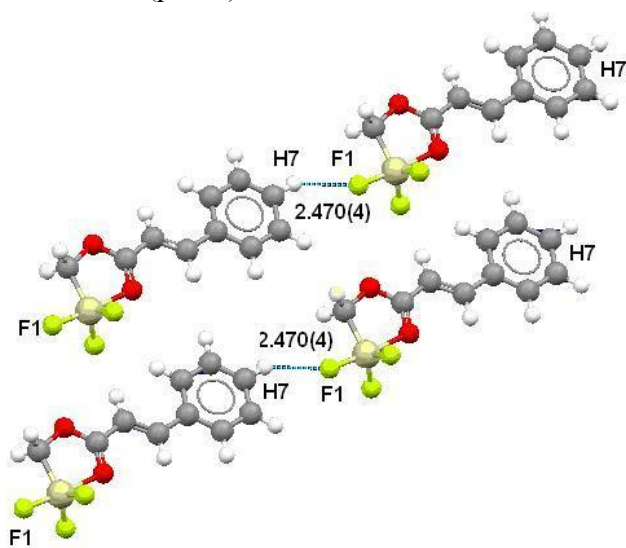


Рис.1. Параллельные ленты одного слоя молекул  $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$ .

Контакты между лентами и слоями ничтожно малы, параллельные ленты, образующие в моноклинном кристалле слой, расположены на грани ( $abc$ ) элементарной ячейки. Перпендикулярно этому слою на расстоянии  $\frac{1}{2}$  периода  $b$  на рисунке видны ниже- и вышележащие слои, подобно стопке листов бумаги. Условно, один лист, избавленный от соседей, представляет собой слой из молекул ЦТФ. Толщина этого слоя – примерно удвоенная сумма ковалентных радиусов атома кремния и фтора – очень мала по сравнению с его длиной и шириной. Расстояние между слоями составляет  $3,42 \text{ \AA}$ , как в графите, облик этой упаковки можно назвать «графеноподобным». Таким кристаллам

присущи самые неожиданные свойства, наиболее замечательной их особенностью является анизотропия. Это позволяет рекомендовать кристаллы ЦТФ как полигон для самых разнообразных физических исследований.

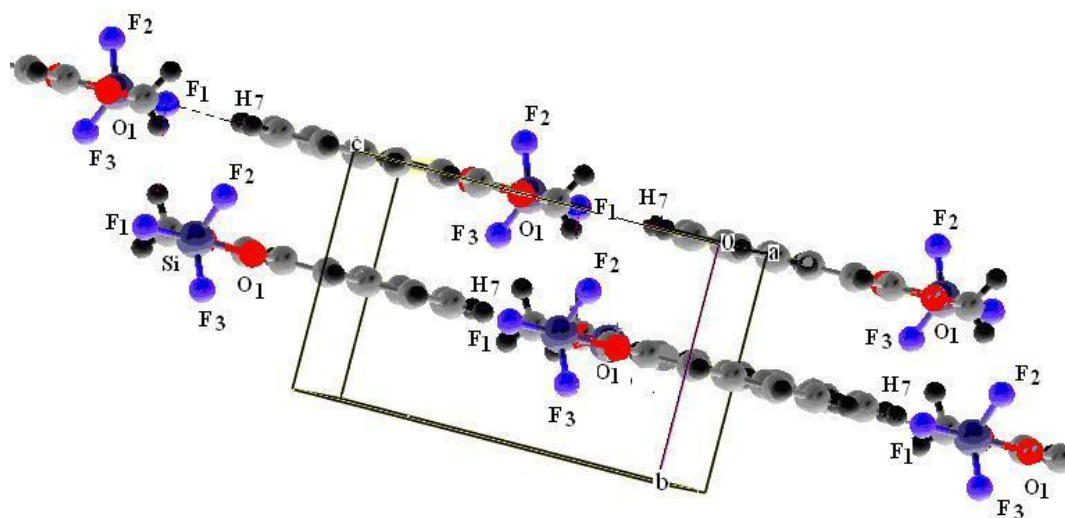


Рис.2. Бесконечные слои из молекул  $C_6H_4CH=CHCOOCH_2SiF_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зельбст Э.А. и др. // Журн. структурной химии. 1981. 22. №3. С. 82-88.
2. Зельбст Э.А. и др. // Докл РАН. 2000. 370. № 2. С. 197-199.
3. Кашаев А.А. и др. // Кристаллография. 1985. 30. №. 6. С. 1186-1187.
4. Voronkov M.G. et.al. // Heteroatom Chemistry. 2006. 17. №6. P.567-571.



## СТРУКТУРА БИС(3-ТРЕТ-БУТИЛ-2-ГИДРОКСИ-5-МЕТИЛБЕНЗИЛ)ФОРМАМИДА

*Зельбст Э.А.<sup>1</sup>, Лазарева Н.Ф.<sup>2</sup>, Петров А.А.<sup>1</sup>*

1– Педагогический институт Иркутского государственного университета,

2 – Иркутский Институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН, Россия

[zelbst@rambler.ru](mailto:zelbst@rambler.ru)

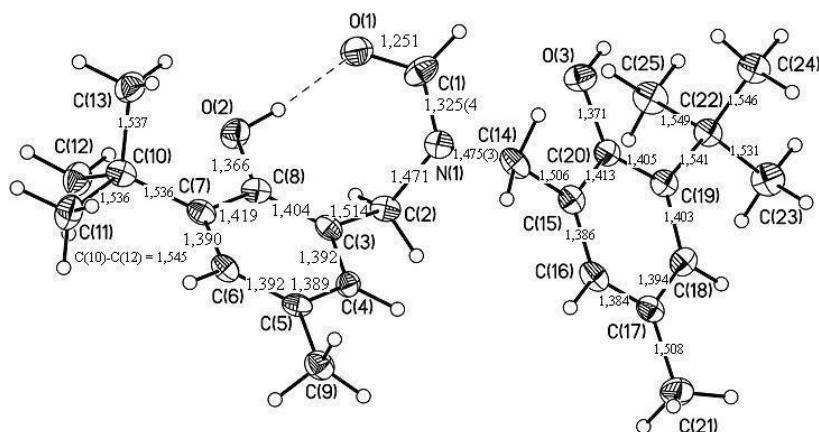
Химические, физические и биологические свойства соединений зависят от их внутреннего строения, поэтому структурные данные, полученные методом РСА, позволяют понимать и прогнозировать поведение молекул.

Параметры элементарной ячейки монокристалла  $C_{25}H_{35}NO_3$ :  $a=9.030(2)$ ,  $b=10.181(3)$ ,  $c=14.160(4)$  Å;  $\alpha=92.284(6)$ ,  $\beta=103.511(5)$ ,  $\gamma=115.707(5)^\circ$ , пр.гр. P -1, R= 6.33%. Эксперимент проведен на автоматическом дифрактометре. Структура рассчитана по программе SHELX.

Две молекулы, связанные центром симметрии, образуют димер благодаря сокращенному межмолекулярному контакту  $O1\dots O3'=2,705(3)$  Å.

Каждая из молекул димера формамида включает в себя трехвалентный атом азота N1, который находится внутри плоскости и выходит из нее незначительно. Атом азота N1 через группы  $CH_2$  связан (с учетом погрешностей измерений ( $2\sigma=0,006-0,008$  Å)), с двумя практически одинаковыми окси(бензоил)мети-гидро- $(CH_3)$ -фрагментами и одной группой  $C(OH)$ , как показано на рисунке.

Другое бензольное кольцо в этой молекуле, состоящее из атомов C15...C20 также плоское, выходы атомов углерода из него составляют тысячные доли ангстрема (0,001-0,007 Å). Оно, как и первое, связано с гидроксилом O3H ( $C20 - O3 = 1,371(3)$  Å), выход атома O3



из своего бензольного кольца незначителен (0,025 Å), но вдвое меньше, чем выход атома O2 из плоскости, проведенной через атомы (C3, C4, C5, C6, C7, C8) другого бензольного кольца молекулы.

Внутримолекулярное расстояние  $O1\dots O3$  (3,908 Å) отвечает обычному ван-дер-ваальсову. Межатомные расстояния C-C в бензольных циклах формамида близки, а их средние плоскости

Рис 1. Межатомные расстояния в одной из молекул димера бис(3-трет-бутил-2-гидрокси-5-метилбензил)формамида.

расположены под углом  $31,83^\circ$ .

Авторы выражают благодарность д.х.н. А.А. Корлюкову за проведение эксперимента РСА и предоставление cif-файла.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИКАЦИЙ ЛАНГАСИТА $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Иванова А.Г.<sup>1,2</sup>, Троян И.А.<sup>1,2</sup>, Старчиков С.С.<sup>1,2</sup>, Миронов В.С.<sup>1</sup>, Гаврилюк А.Г.<sup>1,2,3</sup>,  
Любутин И.С.<sup>1</sup>*

1 – ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, г. Москва

2 – ФГБУН Институт ядерных исследований РАН, г. Троицк, г. Москва

3 – Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

e-mail: [ani.crys.ras@gmail.com](mailto:ani.crys.ras@gmail.com)

Кристаллы семейства лангасита вызывают большой научный и практический интерес из-за высоких параметров пьезоэлектрических, акустооптических и лазерных свойств. В последнее время привлекают внимание соединения этого типа, содержащие магнитные катионы. Изучение механизма сосуществования электрического и магнитного параметров порядка в таких системах может привести к созданию новых мультиферроиков.

В докладе представлены результаты комплексных исследований структуры, электронных и магнитных свойств железосодержащего лангасита  $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$  (BNFS) при высоких давлениях и криогенных температурах. Детальные исследования кристаллов BNFS методами комбинационного рассеяния света и синхротронной мессбауэровской спектроскопии поглощения на ядрах  $Fe^{57}$  показали наличие двух фазовых переходов при ~3 ГПа и 17 ГПа, а также обнаружили изменения магнитной структуры при давлениях выше 40 ГПа.

В результате синхротронных исследований методом монокристалльного РСА исследованы фазовые переходы в кристалле BNFS в диапазоне давлений 0 – 32 ГПа. При давлении 3.25 ГПа в BNFS экспериментально зафиксирован слабый переход II рода, при котором небольшие смещения атомов кислорода и неравномерная сжимаемость катионных подрешёток в слоях перпендикулярных оси 3-го порядка приводят к увеличению периодов повторяемости в плоскости  $ab$  и понижению симметрии структуры до пр.гр.  $P3$ . При такой структурной перестройке атомы кислорода трёх ближайших  $FeO_4$ -тетраэдров входят в координационную сферу каждого соседнего атома Fe с образованием триплетов из связанных по вершинам Fe-пятивершинников (рис. 1).

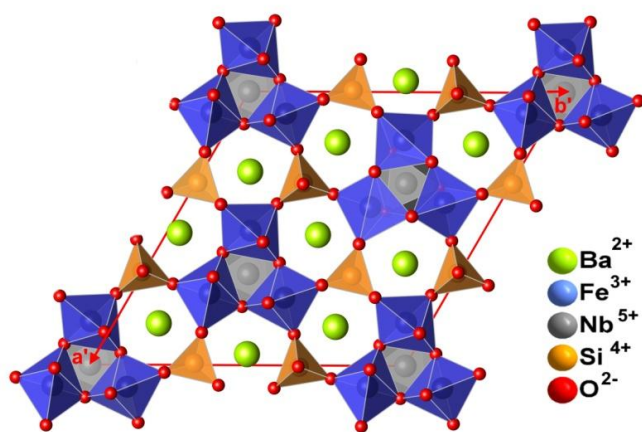


Рис. 1. Кристаллическая структура  $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$  при давлениях 3 – 17.7 ГПа в проекции на плоскость  $ab$  (пр.гр.  $P3$ ,  $Z = 3$ , при  $P = 5.5$  ГПа  $a' = b' = 14.46$  Å,  $c' = 5.14$  Å,  $V = 930.5(1)$  Å<sup>3</sup>).

атомы Ba.

При давлении 17.7 ГПа происходит второй фазовый переход I рода, сопровождающийся скачкообразным уменьшением величины параметра  $c$  ( $c$  5.02 до 3.83 Å) и объёма элементарной ячейки. При уменьшении межслоевого расстояния Fe-пятивершинники из соседних слоёв объединяются через мостиковый кислород, достраивающий каждый полиэдр  $Fe^{3+}$  до октаэдра, при этом формируется каркасная структура (пр.гр.  $P-62m$ ) с каналами двух типов вдоль оси  $c$  (рис. 2). Атомы Nb занимают позиции в узких каналах треугольного сечения из связанных по вершинам  $FeO_6$ -октаэдров. В широких каналах, образованных тремя  $FeO_6$ -октаэдрами и двумя  $SiO_4$ -тетраэдрами, располагаются

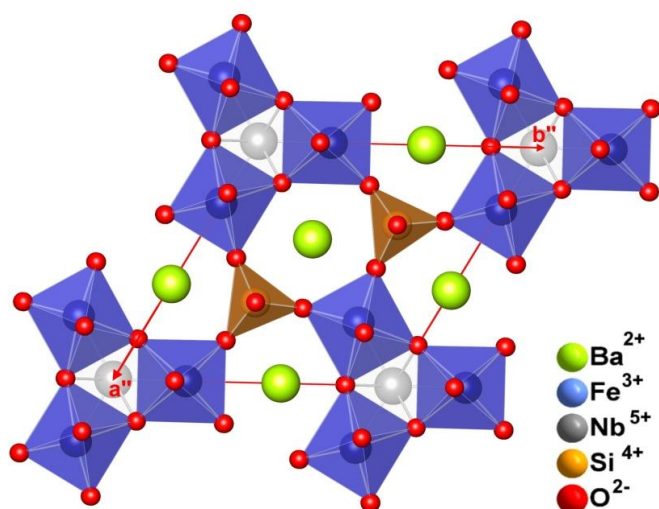


Рис. 2. Кристаллическая структура  $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  при 17.7 – 32 ГПа в проекции на плоскость  $ab$  (пр.гр.  $P-62m$ ,  $Z=1$ , при  $P=29.5$  ГПа:  $a''=8.733(1)$  Å,  $c''=3.688(1)$  Å,  $V=243.64(7)\text{Å}^3$ ).

высокобарической модификации BNFS при давлениях  $>18.5$  ГПа со спиновым кроссовером HS–LS в ионах  $\text{Fe}^{3+}$  при давлениях  $>30$  ГПа.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 17-02-00766 и РНФ 16-12-10464.

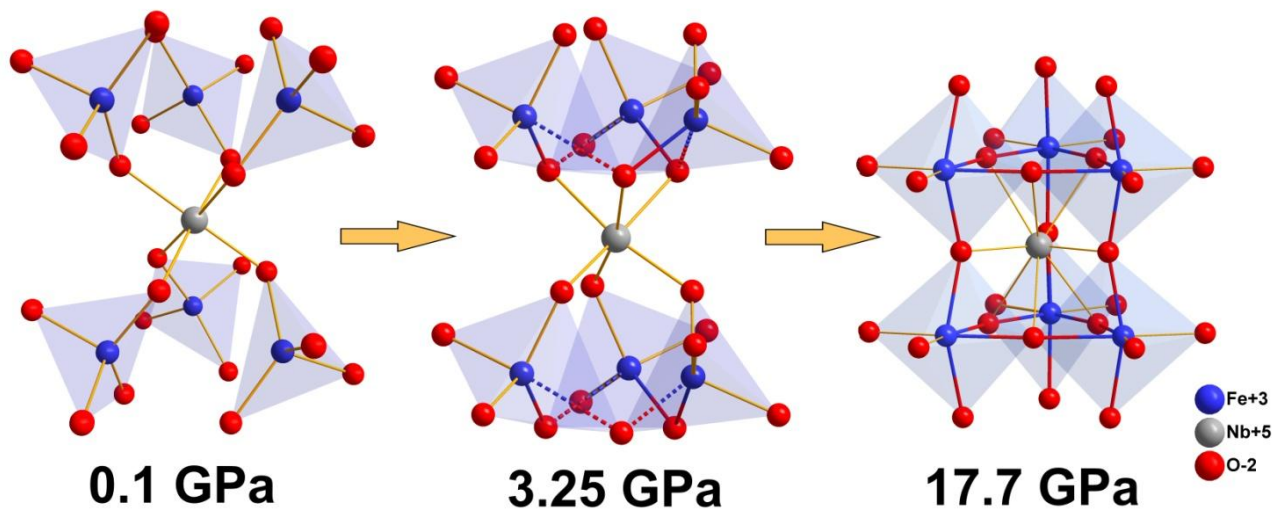


Рис. 3. Изменение локального окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре  $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  при сжатии до 32 ГПа (красно-синими линиями показаны новые связи Fe–O, возникающие в структуре под давлением; пунктирными линиями обозначены «слабые» связи Fe–O с длиной больше 2 Å).

На рис. 3 показана динамика изменения локального окружения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в разных структурных модификациях BNFS в диапазоне 0 – 32 ГПа. С помощью микроскопических расчётов на основе теории суперобмена проанализировано изменение спинового состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и параметров обмена Fe–Fe под давлением.

Экспериментально показано и теоретически подтверждено, что значительное увеличение температуры Нееля до 100 К (почти в 3 раза) при 17.7 ГПа связано с сильным возрастанием величины параметра спинового обмена между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  за счёт образования дополнительных, практически линейных связей Fe–O–Fe. Результаты расчётов указывают на квази-одномерный характер магнетизма

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕРТИИТА, Pd<sub>8</sub>X<sub>3</sub> (X=As,Sb).***Каримова О.В.<sup>1</sup>, Межуева А.А.<sup>2</sup>, Золотарев А.А.<sup>3</sup>, Евстигнеева Т.Л.<sup>1</sup>*1 – Институт Геологии Рудных Месторождений РАН, г. Москва,  
[oxana.karimova@gmail.com](mailto:oxana.karimova@gmail.com)

2 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва.

3 – СПбГУ, Институт Наук о Земле, г. Санкт-Петербург.

Минеральная группа мертиита состоит из мертиита-II, Pd<sub>8</sub>Sb<sub>2.5</sub>As<sub>0.5</sub>, арсенопалладинита, Pd<sub>8</sub>As<sub>2.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, и стилватерита, Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub>. Эти минералы были открыты в 1973-1975 гг. [Desborough 1973; Cabri 1975], однако, их кристаллические структуры долгое время оставались неизвестными. Единственной информацией о структурном строении этих соединений была расшифровка структуры синтетической фазы Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> [Wopersnow 1976; Marsh 1994]. В настоящей работе представлены результаты структурного исследования минералов группы мертиита на основе данных монокристалльной рентгеновской дифракции. Были расшифрованы структуры мертиита-II [Karimova et al. 2018], арсенопалладинита [Karimova et al.; 2019] и стилватерита (на синтетическом аналоге). В таблице 1 приведены полученные кристаллографические характеристики изученных соединений.

Таблица 1. Кристаллографические параметры для минералов и синтетических аналогов группы мертиита, Pd<sub>8</sub>X<sub>3</sub> (X=As,Sb).

Минерал/ синтет. фаза	Стилватерит, Pd <sub>8</sub> As <sub>3</sub>	Арсенопалладинит, Pd <sub>8</sub> As <sub>2.5</sub> Sb <sub>0.5</sub>	Мертиит-II, Pd <sub>8</sub> Sb <sub>2.5</sub> As <sub>0.5</sub>	Pd <sub>8</sub> Sb <sub>3</sub>
Пр. группа	<i>P</i> -3	<i>P</i> -1	<i>R</i> -3 <i>c</i>	<i>R</i> -3 <i>c</i>
Параметры эл. ячейки	<i>a</i> 7.4261(4) <i>c</i> 10.3097(9) Å	<i>a</i> 7.3344(7); <i>b</i> 7.3870(8) <i>c</i> 7.5255(7) Å <i>α</i> 98.869(8)° <i>β</i> -102.566(8)°; <i>γ</i> -119.10(1)°	<i>a</i> 7.5172(3) <i>c</i> 43.037(2) Å	<i>a</i> 7.6152 <i>c</i> 43.032 Å
<i>V</i>	492.38(7) Å <sup>3</sup>	331.19(1) Å <sup>3</sup>	2106.1(2) Å <sup>3</sup>	2161.1 Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	3	4	12	12
<i>R</i>	3.62 %	4.81 %	2.91 %	12.6 %

Твердый раствор в ряду Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> - Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> не образуется, названные минералы не являются изоструктурными соединениями. Вместо этого в области составов Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub> - Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub> существует три структурных типа: Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub>, Pd<sub>8</sub>As<sub>2.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, и Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub>.

Структуры фазы Pd<sub>8</sub>Sb<sub>3</sub>, мертиита-II, Pd<sub>8</sub>Sb<sub>2.5</sub>As<sub>0.5</sub>, и арсенопалладинита, Pd<sub>8</sub>As<sub>2.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, имеют общие черты строения. Они образованы идентичными по топологии слоями атомов: тригональными сетками из атомов As и Sb, которые переслаиваются вдоль оси *z* ячейки с тригональными и пентагон-тригональными сетками атомов Pd. Увеличение в составе соединения содержания атомов Sb, упорядочение атомов сурьмы и мышьяка по позициям, приводит к увеличению числа слоев в элементарной ячейке и увеличению параметра *c* от 7.3344 Å в арсенопалладините (6 слоев) до 43.037 Å в мертиите-II (36 слоев!). Увеличение пропорционально размеру модуля из трех слоев: один (As,Sb) и два Pd-слоя. В арсенопалладините содержится два таких модуля, а в мертиите-II – двенадцать.

Структура стилватерита, Pd<sub>8</sub>As<sub>3</sub>, отличается от структур минералов этого ряда, содержащих Sb. Она состоит из тригональных сеток As и тригональных сеток Pd, но пентагон-тригональные сетки сменяются на сетки из четырехугольников и треугольников.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Desborough G.A. et al. // *Amer. Miner.* 1973. 58. 1-10.
2. Cabri L.J. et al. // *Can. Miner.* 1975.13. 321-335.
3. Karimova O.V. et al. // *Miner. Mag.* 2018. 82. S247–S257.
4. Karimova O.V. et al. // *Acta Cryst.* 2019. A75. Suppl. e199.
5. Marsh R.E. // *Acta Cryst.* 1994. 50. 450-455.
6. Wopersnow W. et al. // *J. Less-Common Metals.* 1976. 48. 79-87.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОКЛИННОГО ТЕРСКИТА  
(Nb,Zr...)4Na8Si24O64· n(H2O,OH)**

*Кашаев А.А.<sup>1</sup>, Зельбст Э.А.<sup>1</sup>, Иванова Л.А.<sup>1</sup>  
1 – Институт Земной коры СО РАН, Иркутск,  
Россия, [zelbst@rambler.ru](mailto:zelbst@rambler.ru)*

Среди изученных кристаллов (~20-30 шт.), под условным названием “сиреневый”, была обнаружена единственно крупная пластинка (0,302·0,027·0,085 мм), пригодная для полного рентгеноструктурного анализа. На автоматическом дифрактометре получены параметры элементарной ячейки  $a=7,247(2)$ ,  $b=15,8834(5)$ ,  $c=14,8326(4)$  Å;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ; пр.гр. Pс.

Химический состав определен из спектрального и микрозондового анализов 95% концентрата пробы, который оказался двухфазным со значительным содержанием аморфного TiO<sub>2</sub>=22,31%. Кроме того, в концентрате были обнаружены неучтенные мелкие кристаллы уссынгита.

Определение структуры моноклинного терскита выполнено согласно формуле (Ni<sub>0,66</sub>Zr<sub>0,32</sub>Ti...)4Na<sub>8</sub>Si<sub>24</sub>O<sub>64</sub>·4(H<sub>2</sub>O,OH), она оказалась подобна уже известным [Пудовкина З.В., 1991; Grice I.D., 2005], но характеризуется межатомными расстояниями (Nb, Zr – O) = 2,37 – 2,27 Å. Для ее расшифровки и уточнения использовано 7057 независимых рефлексов, выбранных из 19338 наблюдаемых. Одно отражение значительной площади и интенсивности было исключено, как рассеяние от аморфной составляющей, несколько рефлексов исключены автоматически, т.к. не выявили связей с основной массой отражений. Фактор достоверности R=0,0338 для I>2σ.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Пудовкина З.В., Чернисова Н.М. // Докл.АН. 1991. 317. №3. С. 645-649.
2. Grice I.D. et.al. // The Canadian Mineralogist. 2005. 53. P.821-832.

## КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПОИСК НОВЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТН-Н СВЕРХПРОВОДНИКОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Квашнин А.Г.<sup>1,2</sup>, Семенов Д.В.<sup>1</sup>, Круглов А.И.<sup>2,3</sup>, Оганов А.Р.<sup>1,2,3,4</sup>

1 – Сколковский институт науки и технологий, г. Москва,

2 – Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный

3 – Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, г. Москва

4 – Северозападный политехнический университет, г. Сиань, Китай

[A.Kvashnin@skoltech.ru](mailto:A.Kvashnin@skoltech.ru)

Соединения богатые водородом начали привлекать внимание мирового научного сообщества с недавнего теоретического предсказания [Duan D. et al., 2014] и последующего экспериментального синтеза высокотемпературного сверхпроводника с рекордным значением критической температуры –  $\text{H}_3\text{S}$  ( $T_C = 203$  К при давлении 155 ГПа [Drozdov A.P. et al., 2015]). Вторым материалом, синтезированным на основе теоретических предсказаний, является декагидрид лантана, обладающий критической температурой 250-260 К при давлении около 170 ГПа [Liu H. et al., 2017; Somayazulu M. et al., 2019; Drozdov A.P. et al., 2019].

В данной работе был использован эволюционный алгоритм предсказания кристаллических структур USPEX [Oganov A.R., 2011] для поиска новых стабильных сверхпроводящих соединений гидридов тория под давлением. Был предсказан ряд стабильных гидридов тория  $\text{ThH}_3$ ,  $\text{Th}_3\text{H}_{10}$ ,  $\text{ThH}_4$ ,  $\text{ThH}_6$ ,  $\text{ThH}_7$  и  $\text{ThH}_{10}$  [Kvashnin A.G. et al., 2018]. Расчеты показали, что  $\text{ThH}_{10}$  является высокотемпературным сверхпроводником с критической температурой в  $\sim 221$  К при рекордно низком давлении 100 ГПа.

Полученные результаты были использованы для проведения синтеза гидридов тория под высоким давлением, где был синтезирован ВТСП гидрид  $\text{ThH}_{10}$  [Semenok D.V. et al., 2019].

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ №19-03-00100 и гранта программы УМНИК Фонда содействия инновациям №13408ГУ/2018.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Drozdov A.P. et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures // *Nature*. 2019. Vol. 569, № 7757. P. 528.
2. Drozdov A.P. et al. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system // *Nature*. 2015. Vol. 525, № 7567. P. 73–76.
3. Duan D. et al. Pressure-induced metallization of dense  $(\text{H}_2\text{S})_2\text{H}_2$  with high- $T_c$  superconductivity // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 6968.
4. Kvashnin A.G. et al. High-Temperature Superconductivity in Th-H System at Pressure Conditions // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 50. P. 43809–43816.
5. Liu H. et al. Potential high- $T_c$  superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2017. Vol. 114. P. 6990–6995.
6. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works—and Why // *Acc. Chem. Res.* 2011. Vol. 44. P. 227–237.
7. Semenov D.V. et al. Superconductivity at 161 K in Thorium Hydride  $\text{ThH}_{10}$ : Synthesis and Properties // *arXiv*. 2019. № 1902.10206v3.
8. Somayazulu M. et al. Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures // *Phys. Rev. Lett.* 2019. Vol. 122, № 2. P. 027001.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШАРА ДЛЯ АНАЛИЗА КОЛИЧЕСТВЕННОГО СООТВЕТСТВИЯ РЕАЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

Ковалев В.Н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет,  
г. Москва, [kovvn99.msu16@gmail.com](mailto:kovvn99.msu16@gmail.com)

Кинематическая модель роста регенерационных поверхностей предполагает, что предшественником субиндивидов регенерационной поверхности являются присутствующие на поверхности шероховатости, появляющиеся в результате предварительной ее подготовки. На начальном этапе регенерации неровности покрываются гранями как касательные к дугам, и затем в силу вступает геометрический отбор, проявляющийся как в пределах каждого из субиндивида, так и при взаимодействии субиндивидов (рис.1). В первом случае отбор контролируется действием критерия Бергстрема о совместном существовании соседних граней  $a$  и  $b$  (1):

$$(1) \cos(\alpha) \leq V_a/V_b \leq 1/\cos(\alpha),$$

где  $\alpha$  - угол между нормальными к граням  $a$  и  $b$ ,  $V_a$  и  $V_b$  – скорости роста граней  $a$  и  $b$  соответственно.

Движущей силой второго типа отбора являются различия в геометрии неровностей поверхности, ведущей к поглощению соседних субиндивидов. Также считается, что скорости роста параллельных макро- и микрограней равны, и влияние диффузии не учитывается.

Ранее было показано хорошее количественное соответствие данной модели и реального процесса регенерации затравки с индексами Миллера (30.30.19) [Томас, 2012]. Также, на примере кристаллизации шара, позже была продемонстрирована зависимость

степени разрастания плоских участков граней от степени шероховатости поверхности, выражаемой параметром  $Sm/Rz$  [Томас, 2015]. Этот факт будет использоваться в настоящей работе.

Для этого в настоящем исследовании изготавливались ориентированные сегменты сферической поверхности, в зенитном положении которых в ходе регенерации проявлялись плоские участки граней; в нашем случае – грани простых форм диагональной зоны [110] кристаллов алюмокалиевых квасцов. Сегменты шлифовались абразивами различной грубости в среде 96%-го этилового спирта (для каждого значения  $Sm/Rz$  и простой формы

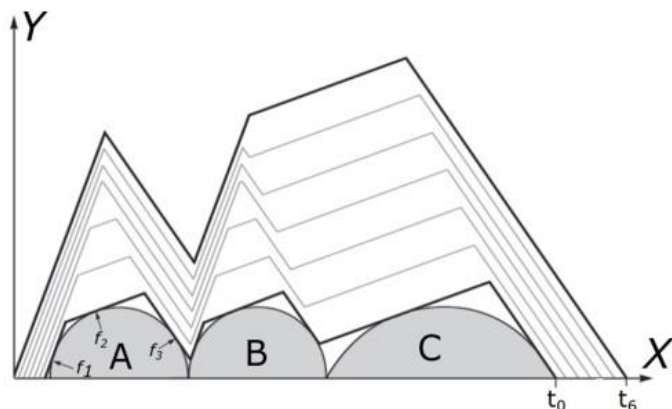


Рис.1. Пояснение сути обоих типов геометрического отбора в двумерном рассмотрении фрагмента регенерационной поверхности, содержащей исходные неровности, аппроксимированные дугами А, В и С.

изготавливалось 8 сегментов), после чего они экспонировались в пересыщенном водном растворе квасцов в течение 100, 200, 400, ..., 12800с. Обработка результатов эксперимента сводилась к определению протяженности плоского участка под микроскопом; результаты измерений, а также полученные  $Sm/Rz$  приведены в [Kovalev, 2019].

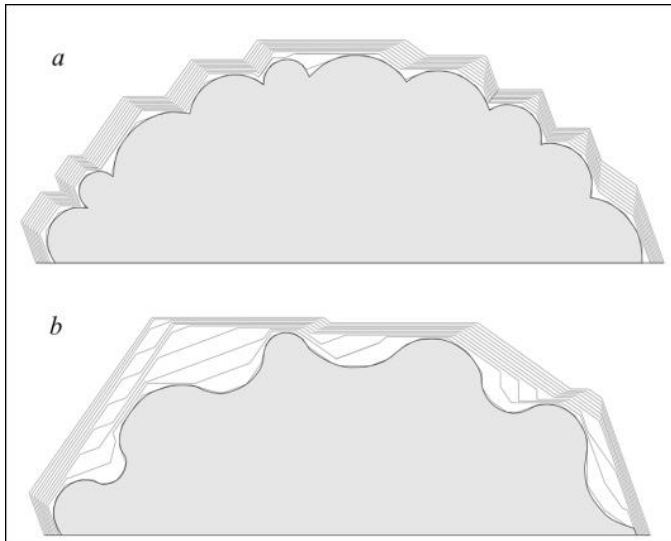


Рис.2. Представление исходных шероховатостей поверхности в виде соприкасающихся дуг (а) и в виде чередующихся дуг выступов и дуг углублений (б) приводит к различному протеканию процесса геометрического отбора между гранями каждого субиндивида.

участков ( $L$ ) от времени экспозиции ( $t$ ) неплохо приближается прямой линией (с коэффициентом детерминации  $R^2 \geq 0.95$ ), т.е. выражается степенным законом  $L = k \cdot t^a$ . Сравнивая коэффициенты  $k$  и  $a$  в соответствующих сериях экспериментов [Kovalev et al., 2019] обнаружено, что большинство серий экспериментов количественно согласуются с результатами моделирования, причем в большинстве случаев наблюдается почти полное соответствие. Расхождение результатов наблюдаются в том случае, когда неровности поверхности представлены чередующимися округлыми выступами и впадинами (рис.2). Такая поверхность может возникнуть, например, при повышенном давлении зерен абразива на поверхность шлифуемого тела [Байкалов, 1978].

Предложенная кинематическая модель роста регенерационных поверхностей количественно соответствует реальным процессам, происходящим при кристаллизации шара. Полученные в ходе работы результаты позволяют считать постулаты модели истинными. Оценено количественное воздействие шероховатости поверхности на эволюцию регенерационной поверхности. Редкие несоответствия результатов объяснены несоответствием геометрии шероховатостей, задаваемых моделью, и исходно присутствующих на регенерирующем шаре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Байкалов А.К. Введение в теорию шлифования материалов. Киев. Наукова Думка, 1978, 207 с.
2. Томас В.Г. и др. // Кристаллография. 2012. 57. №6. С. 962.
3. Томас В.Г. и др. // Кристаллография. 2015. 60, №3. С.511.
4. Kovalev V.N. et al. // Crystal Growth & Design. 2019. 19. 6. P. 3206-3214.

Численное моделирование, проводимое для анализа соответствия, в качестве входных параметров использовались: шероховатость поверхности, задаваемая параметрами  $R_{\min}$  и  $R_{\max}$  ( $R_{\min} \equiv Rz$ ,  $R_{\max} = Sm^2/4Rz$ ), (hkl) зенитных микрограней ( $0 \leq |h| = |k|, |l| \leq 10$ ) и экспериментально определенные скорости роста; для исследуемых направлений они составили:  $V_{\{111\}} : V_{\{110\}} : V_{\{001\}} : V_{\{112\}} : V_{\{221\}} = 1 : 2 : 1.7 : 11 : 9.5$ . Для граней, удовлетворяющих условию ( $|h| = |k|, |l| > 2$ ),  $V_{\{hkl\}}$  принималась 15 мм/сут. Сопоставление результатов моделирования и эксперимента проводилась в двойных логарифмических координатах. Было получено, что в двойных логарифмических координатах зависимость протяженностей плоских



## СИНТЕЗ И ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТАБОРАТОВ $REEAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ ( $REE - La, Ce, Pr$ )

*Копорулина Е.В.<sup>1</sup>, Мальцев В.В.<sup>1</sup>, Леонюк Н.И.<sup>1</sup>, Волкова Е.А.<sup>1</sup>*

1- МГУ имени М.В.Ломоносова, геологический факультет,  
г. Москва, [e koporulina@mail.ru](mailto:koporulina@mail.ru)

Класс природных боратов насчитывает более 170 минеральных видов. Из них около 20% составляют безводные минералы, остальные содержат молекулы воды или гидроксильные группы. Среди этого минерального разнообразия на сегодняшний день известно всего два редкоземельных (р.з.) бората: водосодержащий брайчит  $(Ca,Na_2)_7(Ce,La)_2B_{22}O_{43} \cdot 7H_2O$  [Raup, 1968] и безводный пепроссиит-(Ce)  $(Ce,La)Al_2B_3O_9$  [Venture, 1993], и его Th-содержащая разновидность [Callegari, 2000].

Широкий спектр природных боратов дополняют несколько сотен искусственно синтезированных соединений. Одной из наиболее привлекательных своими перспективными нелинейно-оптическими, акусто-электронными, магнитными свойствами является обширная группа тугоплавких ортоборатов с общей формулой  $REEM_3(BO_3)_4$ , ( $REE - Y, La-Lu$ , а  $M - Al, Cr, Ga, Fe, Sc$ ). Большинство из них изоструктурно малораспространенному карбонатному минералу хантиту  $CaMg_3(CO_3)_4$  [Mills, 1962].

Несколько менее известны соединения семейства синтетических диметаборатов (ДМБ)  $REEAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$  с крупными р.з. катионами Nd, La, Ce, Pr и их твердые растворы, привлекающие внимание своими люминесцентными свойствами [Qiao, 2015; Kononets, 2017]. Впервые пластинчатые кристаллы Nd-ДМБ получены как побочная фаза в экспериментах по раствор-расплавной кристаллизации соответствующих ортоборатов  $NdAl_3(BO_3)_4$ . При расшифровке кристаллической структуры они были отнесены к пространственной группе  $P 62m$ , с параметрами элементарной ячейки  $a=b=4.588(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.298(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 169,5 \text{ \AA}^3$  [Пуцаровский, 1978]. Сравнительный анализ кристаллографических характеристик Nd-ДМБ, с более поздними данными, опубликованными для двух разновидностей пепроссиита, позволяют считать природные и синтетические соединения структурными аналогами (Таблица 1).

Таблица 1. Сравнительные кристаллографические характеристики NdAl-диметабората, пепроссиита (Ce) и Th-пепроссиита (Ce)

Соединение /минерал	Кристаллографические данные
$NdAl_{2.07}[B_4O_{10}]O_{0.6}$	Пр. гр. $P 62m$ , $a=b=4.588(2) \text{ \AA}$ , $c = 9.298(4) \text{ \AA}$ , $V = 169.5 \text{ \AA}^3$ [Пуцаровский, 1978]
Пепроссиит (Ce) $(Ce,La)Al_2B_3O_9$	Пр. гр. $P 62m$ , $a=b=4.610(1) \text{ \AA}$ , $c = 9.358(7) \text{ \AA}$ , $V = 172,2 \text{ \AA}^3$ [Venture, 1993]
Th-пепроссиит-(Ce) $[RE_{1-x-y}(Th,U)_xCa_y](Al_3O_{2/3})[(B_{4-z}Si_z)O]_{10}$ , $x-y+z = 1/3$	Пр. гр. $P 62m$ , $a=b=4.596(3) \text{ \AA}$ , $c = 9.309(2) \text{ \AA}$ , $V = 172.6 \text{ \AA}^3$ [Callegari, 2000]

Несмотря на практически полное структурное соответствие природных и синтетических представителей этой группы боратов, условия их образования сильно различаются. Так, пепроссиит, согласно [Venture, 1993], является вторичным минералом, образовавшимся на поздних стадиях кристаллизации из гидротермальных флюидов в температурном диапазоне от 550 до 100°C и давлении 1 кбар и ассоциирующий с водосодержащими минералами, в том числе брайчитом. Лабораторные же образцы  $REEAl$ -ДМБ были получены при температуре, как правило, несколько выше 1000°C и нормальном давлении.

Для уточнения условий формирования синтетических *REEAl*-ДМБ в безводных условиях и расширения представлений о генезисе природных прототипов проведены эксперименты по кристаллизации смешанных р.з. -алюминиевых ДМБ  $REEAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$  ( $RE = La, Ce, Pr$ ). Широкий спектр изученных составов предполагает также оценку стабильности этого структурного типа при изоморфных замещениях в позиции р.з. катиона. Кроме того, практический интерес представляет и возможность воспроизводимого получения кристаллов заданного состава с определенными люминесцентными характеристиками в зависимости от типа и содержания в них р.з. катионов.

Кристаллы р.з.-алюминиевых ДМБ были получены из растворов расплавов на основе тримолибдата калия  $K_2Mo_3O_{10}$ . Морфология полученных фаз изучались с применением аналитического сканирующего электронного микроскопа (АСЭМ) Leo 1420 VP + INCA 350. Микроморфологические особенности кристаллов исследовались с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре зондами средней жесткости NSG10 (Tips Nano) с золотым отражающим покрытием, резонансной частотой  $\sim 240$  кГц, силовой константой  $\sim 11.8$  Н/м и радиусом закругления иглы  $\sim 10$  нм. Обработка и анализ АСМ-изображений осуществлялся с помощью стандартного программного обеспечения зондовых микроскопов компании NT-MDT.

Экспериментально установлено, что для получения сравнительно крупных кристаллов ДМБ ( $REE_xLa_{1-x}Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$  ( $REE = Ce, Pr, x = 0, 0.003, 0.03, 0.5$  и  $1$ ) наиболее приемлемым представляется состав расплава 50 мас.%  $REEAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$  – 50 мас.%  $K_2Mo_3O_{10}$  при охлаждении в интервале  $1006-800^\circ C$ . Разнообразие и выход побочных фаз в данном случае минимальны по сравнению с экспериментами в других рассмотренных системах.

Цвет полученных кристаллов варьирует от бесцветного до зеленоватого в зависимости от типа и содержания р.з. катиона. Гексагональные индивиды всех изученных кристаллов ДМБ имеют пластинчатый габитус, иногда осложненный ярко выраженным расщеплением. По данным АСЭМ и АСМ на гранях пинакоида  $\{0001\}$  большинства индивидов отмечаются хорошо выраженные слои и полигональные спирали роста, гексагональная форма которых соответствует собственной симметрии этой простой формы. Поверхность пологих террас в пределах выделенных слоев гладкая. Согласно проведенным измерениям высота слоев колеблется в пределах 10-30 нм, а отдельные наиболее крупные ступени достигают 50 нм. Эти значения не зависят от состава кристалла (типа и содержания р.з. катионов) и, по-видимому, определяются идентичными условиями проведения экспериментов, в частности, скоростями охлаждения раствора-расплава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mills A.D. // *Inorg. Chem.* 1962. V. 1. P. 960-961.
2. Raup O.B. et al. // *J. Amer. Mineral.* 1968. V. 53. P. 1081-1094.
3. Venture G.D. et al. // *Eur. J. Miner.* 1993 V. 5. P. 53-58.
4. Callegari A. et al. // *J. Amer. Mineral.* 2000. V. 85. P. 586-593.
5. Qiao X. et al. // *J. Appl. Phys. A.* 2015. V. 118. P. 749-756.
6. Kononets et al. // *Spectroscopy letters.* 2017. V. 50, P. 359-363.
7. Пуцаровский Д.Ю. и др. // *Доклады Академии наук СССР.* 1978 т. 241. С. 91-94.

## РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТЕКОЛ ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

Кориневская Г.Г.

ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН. г. Миасс, [galkor@yandex.ru](mailto:galkor@yandex.ru)

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния света) позволяет получать частоты нормальных колебаний молекулы или кристаллической решётки, т.е. простых гармонических колебаний, на которые могут быть разложены любые сложные движения атомов. Сравнение полученных частот с данными интернет-баз и/или литературы позволяет проводить идентификацию КР спектров анализируемых систем.

Данным методом было исследовано влияние добавок титана (0, 1, 5 масс.%  $\text{TiO}_2$ ) на структуру стекол силикатных систем различных составов, основу которых составляет  $40\text{Me}_2\text{O}-60\text{SiO}_2$  (Me – Li, Na, K). С помощью программы PetroExplorer получены треугольные диаграммы (рис. 1), отражающие состав исследуемых систем [Кориневский, 2015]. Регистрация спектров комбинационного рассеяния стекол проводилась на спектрометре iHR 320 Labram с микроскопом Olympus BX41.

Во всех спектрах исходных бинарных беститановых стекол наблюдается три интенсивных полосы. Для литиевосиликатных стекол состава  $40\text{Li}_2\text{O}-60\text{SiO}_2$  характерны линии с максимумами в области 1080, 965, 615  $\text{см}^{-1}$  и малоинтенсивная линия около 780  $\text{см}^{-1}$ . Для натриевосиликатных стекол состава  $40\text{Na}_2\text{O}-60\text{SiO}_2$  характерны линии с максимумами в области 1090, 950, 600  $\text{см}^{-1}$ . Для калиевосиликатных стекол состава  $40\text{K}_2\text{O}-60\text{SiO}_2$  характерны линии с максимумами в области 1010, 942, 590  $\text{см}^{-1}$  и плечом в области 555  $\text{см}^{-1}$  и малоинтенсивная линия около 300  $\text{см}^{-1}$ .

Рис. 1. Диаграмма химического состава стекол  $(100-x) \cdot (40(\text{Li, Na, K})_2\text{O} - 60\text{SiO}_2) - x\text{TiO}_2$ , где  $x = 0, 1, 5$ .

Таким образом, наблюдается влияние катионов-модификаторов (литий-натрий-калий) на смещение трех интенсивных линий спектров КР исследуемых стекол. С увеличением их радиусов высокочастотная линия смещается вправо от 1080 до 1010  $\text{см}^{-1}$ , а две остальных линии в область низких частот 965–950–942  $\text{см}^{-1}$  и 615–600–590  $\text{см}^{-1}$ .

Вхождение в состав синтезированных стекол до 5%  $\text{TiO}_2$  существенно проявляется в полученных спектрах КР, что хорошо показано на стеклах состава (рис. 2). Спектроскопические исследования литиевотитаносиликатных,

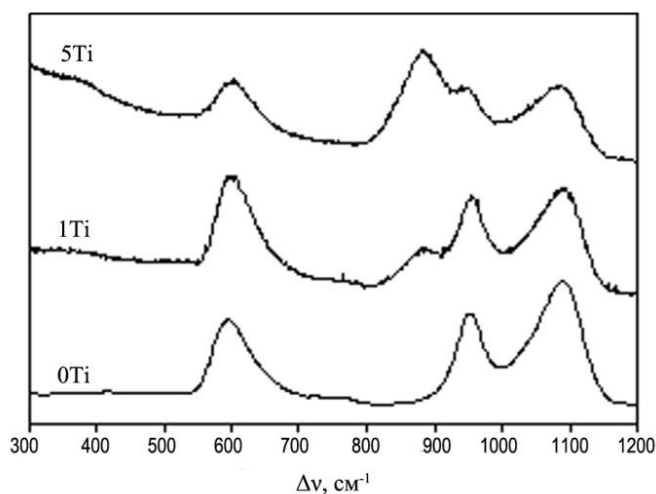
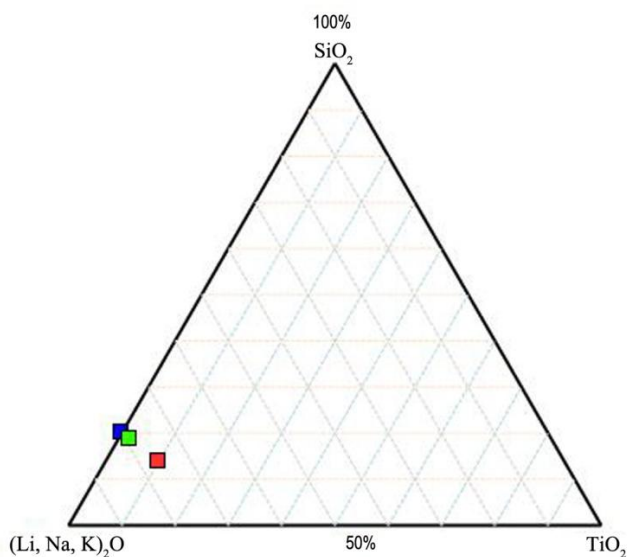


Рис. 2. Спектры КР стекол состава  $(100-x) \cdot (40\text{Na}_2\text{O} - 60\text{SiO}_2) - x\text{TiO}_2$ , где  $x = 0, 1, 5$ .

натриево-титаносиликатных и калиево-титаносиликатных стекол (5 масс.%  $\text{TiO}_2$ ) показали, что в спектрах КР наблюдается доминирующая полоса с максимумом в области  $870\text{--}920\text{ см}^{-1}$ , по сравнению со спектрами исходных беститановых стекол. Появление данной полосы, по мнению авторов [Еремяшев В.Е.; 2015. Osipov A.A. et al., 2012], соответствует скорее одновременному сосуществованию двух типов структурных позиций титана в различных долях. Данные полосы проявляются в пограничной области между пятерной и четверной координацией титана, при этом атом титана может находиться как внутри тетраэдра из атомов кислорода, так и внутри тетрагональной пирамиды с одним немостиковым атомом

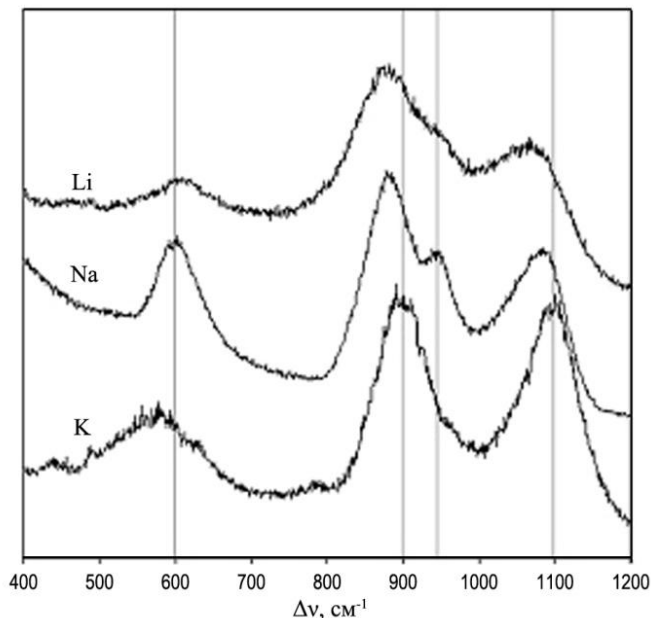


Рис. 3. Спектры КР стекол состава  $95(40(\text{Li, Na, K})_2\text{O} - 60\text{SiO}_2) - 5\text{TiO}_2$

единицы данных составов представляют собой структуру со смешанным тетраэдрически-полуоктаэдрическим каркасом.

кислорода в вершине (двойная титано-кислородная связь) или внутри тригональной бипирамиды.

При сравнении спектров КР данных стекол с различными катионными модификаторами в направлении роста радиуса атома (литий-натрий-калий) наблюдается смещение доминирующей полосы в высокочастотную область спектра от  $870\text{ см}^{-1}$  до  $920\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Поэтому можно говорить об увеличении тетраэдрической доли и соответственно уменьшении «полуоктаэдрической».

Полученные результаты позволяют рассматривать добавление титана в состав щелочно-титаносиликатных стекол (Li-Na-K) как существенный фактор, определяющий структурные особенности данных систем. При этом, вероятно, титансодержащие структурные

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Еремяшев В.Е. и др. // *Стекло и керамика*. 2015. С. 13-16.
2. Кориневский Е.В. // *Геоинформатика*. 2015. № 4. С.48-53.
2. Osipov A.A. et al. // *Glass Physics and Chemistry*, 2012. 8. № 4. P. 357-360.

## СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

*Кочеткова Е.М.<sup>1</sup>, Кирюхина Г.В.<sup>1,2</sup>, Якубович О.В.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>1</sup>, Димитрова О.В.<sup>1</sup>*

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва

2 – Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

E-mail: [g-biralo@yandex.ru](mailto:g-biralo@yandex.ru)

Актуальность исследований по лабораторному синтезу аналогов минералов связана, в первую очередь, с их природной фазовой стабильностью, которая позволяет использовать такие кристаллы в промышленности в соответствии с теми свойствами, которые они проявляют. Так, в зависимости от химического состава и типа кристаллической структуры синтетические минералы используют как сорбенты, ионообменники, катализаторы, оптические и магнитные материалы, магниты, ионные проводники, материалы электродов для батарей и аккумуляторов, молекулярные сита и пр. Важно подчеркнуть, что целенаправленный синтез минеральных аналогов позволяет получить, во-первых, химически «чистые» соединения вместо природных твёрдых растворов, и во-вторых, новые «минералогически вероятные» кристаллические фазы.

Поскольку именно гидротермальные и пегматитовые месторождения демонстрируют наибольшее разнообразие минеральных видов природных фосфатов, для получения их синтетических аналогов был выбран метод гидротермального синтеза, моделирующий природные гидротермы, в том числе при использовании сложных химических систем в присутствии минерализаторов.

Физические условия проведения эксперимента соответствовали преимущественно среднетемпературным гидротермам:  $T = 270-280^\circ\text{C}$  и  $P = 90-100$  атм. В качестве основных компонентов системы использованы щелочные и переходные металлы и фосфор (или ванадий – для исследования ванадатных систем) в различных соотношениях:  $M_2O - MeO/(Me_2O_3) - P_2O_5/V_2O_5 - Z - H_2O$ , где  $M^+$  – это ионы щелочных металлов  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  и аммония  $NH_4^+$ ;  $Me$  – это атомы переходных металлов  $Mn$ ,  $Zn$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Cu$  и алюминия  $Al$ ; и  $Z$  – анионы  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , борный ангидрид  $B_2O_3$ , или кремниевая кислота  $nSiO_4 \cdot mH_2O$ , выполняющие функцию минерализаторов и регулирующие значение pH среды.

В ходе работы были поставлены 40 опытов. Для определения химического состава синтезированных фаз проводился качественный рентгеноспектральный анализ на сканирующем электронном микроскопе. Методом рентгеновской дифракции на порошковых и монокристалльных образцах были определены симметрия и параметры элементарных ячеек соединений. По совокупным результатам этих исследований фазы были идентифицированы с помощью базы структурных данных ICSD.

В результате экспериментов по гидротермальному синтезу получены структурные аналоги минералов пегматитов: литиофилита  $LiMnPO_4$ ,  $LiNiPO_4$  и  $Li(Ni,Cu)PO_4$ , триплоидита  $Mn_2PO_4(OH)$ , аллюодита  $NaMnCo_3(PO_4)_3$  и  $NaMnFe_3(PO_4)_3$ , литиофосфата  $Li_3PO_4$ , берлинита  $AlPO_4$  и псевдомалахита  $Cu_5(PO_4)_3(OH)_4$ . Кроме того идентифицированы аналоги минералов из других химических классов: чемберсита  $Mn_3V_7O_{13}Cl$  и  $Mn_3V_7O_{13}(OH)$ , авогадрита  $KBF_4$ , паратакамита  $Cu_2Cl(OH)_3$  лейцита  $KAlSi_2O_6$ , семейства миларита  $K_2Cu_2Mn_3Si_{12}O_{30}$  и  $K_2Mn_2Mn_3Si_{12}O_{30}$ , манаксита  $K_2Mn[Si_4O_{10}]$ . Синтезированы также фазы, не встреченные на данный момент в природных условиях, но являющиеся «минералогически вероятными»: ванадил-ванадат  $(NH_4)_2(VO)(V_2O_7)$ , ванадил-фосфаты  $Na(VO)PO_4$  и  $(K,NH_4)(VO)PO_4$ , борофосфат  $Cs_2(Ni,Fe)_3(H_2O)_2[B_4P_6O_{24}(OH)_2]$ , ортофосфаты переходных и щелочных металлов  $LiZnPO_4$ ,  $NaZnPO_4$ ,  $KCoPO_4$ ,  $KMnAl_2(PO_4)_3(H_2O)_2$ ,  $\beta-NaCuPO_4$ ,  $Cu_9Na_6(PO_4)_8$ ,  $Li_2Cu_5(PO_4)_4$  и алюмофосфат  $Li_5(Cu,Ni)_2Al(PO_4)_4$  и пирофосфаты  $Mn_2P_2O_7$ ,  $(Mn,Co)_2P_2O_7(H_2O)_2$ ,  $K_2Mn_3(H_2O)_2[P_2O_7]$ . В некоторых системах минерализаторы

прореагировали с основными компонентами шихты и вошли в состав кристаллов  $\text{CuBr}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Pb}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{Br}$ .

Отметим, что в четырёх исследованных системах были получены шесть различных фосфатов меди. Две натрий-содержащие фазы  $\beta\text{-NaCuPO}_4$  и  $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8$  получены при различных температурах: изумрудные игольчатые кристаллы  $\beta\text{-NaCuPO}_4$  со структурой, содержащей одномерные цепочки из полиэдров меди, синтезированы при  $280^\circ\text{C}$ . Трёхмерный каркас из делящих ребра и вершины полиэдров меди является основой кристаллической структуры бирюзовых прозрачных пластинок  $\text{Cu}_9\text{Na}_6(\text{PO}_4)_8$  полученных в условиях высокой температуры ( $450^\circ\text{C}$ ). Все три фосфата лития и меди –  $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Li}_5(\text{Cu,Ni})_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$  и  $\text{Li}(\text{Cu,Ni})\text{PO}_4$  (стр. тип трифилина), – кристаллизовались в одной системе (при  $450^\circ\text{C}$ ), что, очевидно, подтверждает высокую активность ионов  $\text{Li}^+$  в растворах. Интересно, что триклинные голубовато-серые таблички  $\text{Li}_5(\text{Cu,Ni})_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$ , и зелёные крупные призмы  $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$  характеризуются  $3D$  каркасами из полиэдров меди, лития и смешанного  $\text{Cu/Li}$  состава. Синтетический аналог псевдомалахита  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$  был получен в виде голубых тонких призм при невысокой температуре  $280^\circ\text{C}$ ; в его структуре полиэдры меди образуют двумерные октаэдрические слои, которые в третьем направлении связаны  $\text{PO}_4$  тетраэдрами. Анализируя условия фазообразования в медно-фосфатных системах, можно заметить, что размерность кристаллической постройки зависит от температурных условий синтеза и щелочности раствора: при  $280^\circ\text{C}$  и в щелочных условиях ( $\text{pH}=10$ ) кристаллизуются  $\beta\text{-NaCuPO}_4$  и псевдомалахит  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4$ , в структурах которых полиэдры меди формируют  $1D$  цепочки или  $2D$  слои соответственно. При  $450^\circ\text{C}$  и в слабо-кислой среде ( $\text{pH}=4.5$ ) получены два медных фосфата лития  $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$ ,  $\text{Li}_5(\text{Cu,Ni})_2\text{Al}(\text{PO}_4)_4$  и медный фосфат натрия  $\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8$ , основа всех трёх их кристаллических структур – трёхмерный катионный каркас; в том же опыте получены кристаллы Ni-содержащего аналога первичного минерала пегматитов, высокотемпературного трифилина  $\text{Li}(\text{Cu,Ni})\text{PO}_4$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №18-35-00623 (идентификация кристаллических фаз) и 18-29-12076 (кристаллохимическая интерпретация).

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ АРСЕНАТОВ ГРУППЫ АЛЛЮОДИТА

Кошлякова Н.Н.<sup>1</sup>, Пеков И.В.<sup>1</sup>, Зубкова Н.В.<sup>1</sup>1 - МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва), [nkoshlyakova@gmail.com](mailto:nkoshlyakova@gmail.com)

Впервые на материале из отложений активных высокотемпературных fumarol Арсенатной и Ядовитой, находящихся на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения 1975-76 гг (вулкан Толбачик, Камчатка) [Вергасова Л.П., 2016; Pekov et al. 2018], изучены кристаллохимические особенности сложных многокомпонентных твердых растворов арсенатов группы аллюодита.

Таблица 1. Арсенаты группы аллюодита, встречающиеся в fumarольных эксгальциях

Na + Ca + K = 1		
	A	M
Никенихит	[Na□]	[(Mg,Fe) <sub>3</sub> ]
Йохиллерит	[NaCu]	[Mg <sub>3</sub> ]
Брадачекит	[NaCu]	[Cu <sub>3</sub> ]
Цинкобрадачекит	[NaCu]	[CuZn <sub>2</sub> ]
Na + Ca + K = 2		
Бадаловит	[NaNa]	[Mg <sub>2</sub> Fe]
Кальцийохиллерит	[NaCa]	[Mg <sub>3</sub> ]
Na + Ca + K = 3		
Хатергит	[NaNa]	[CaFe <sub>2</sub> ]
Магнезиохатергит	[NaNa]	[CaMgFe]
Параберцелиит	[NaCa]	[CaMg <sub>2</sub> ]
Хреновит	[NaNa]	[NaFe <sub>2</sub> ]

Общая формула аллюодитоподобных соединений может быть записана как  $A(1)A(2)M(1)M(2)_2[TO_4]_3$ . Кристаллическая структура этих соединений состоит из зигзагообразных цепочек октаэдров  $M(1)O_6$  и  $M(2)_2O_{10}$ , которые объединены в каркас тетраэдрами  $TO_4$ . В каркасе выделяются каналы двух типов в каждом из которых находится по три близкорасположенных позиции A [Dorđević et al. 2015]. Нами было установлено, что в арсенатах из fumarольных отложений видообразующими компонентами могут выступать: A = Na, Ca, Cu, вакансии; M = Ca, Mg, Cu<sup>2+</sup>, Zn, Fe<sup>3+</sup>; T = As<sup>5+</sup>, в качестве существенных примесей регистрируются K, Al, P, V<sup>5+</sup>, Mn. В fumarольных отложениях на данный момент описано десять арсенатов этой группы, и все они встречаются в эксгальциях fumarol Арсенатной и Ядовитой (Таблица 1). Эти минералы образуют единую систему твердых растворов, в которой зафиксирован лишь один существенный разрыв смесимости – между членами ряда брадачекит–цинкобрадачекит и остальными восемью минералами.

По данным более чем тысячи оригинальных электронно-зондовых анализов арсенатов этой группы установлено, что химические разновидности минералов, у которых суммарные содержания крупных катионов (Na, Ca и K, в атомах на формулу) близки к целым числам 1, 2 или 3 распространены гораздо шире всех остальных (Рисунок 1).

Существование разрыва смесимости между минералами ряда брадачекита и всеми остальными арсенатами группы аллюодита объясняется существенной деформацией у первых октаэдра  $M(1)O_6$ . Минералы ряда брадачекита – единственные эксгальционные арсенаты группы аллюодита, в которых позиция  $M(1)$  преимущественно заселена Cu<sup>2+</sup>. За счет действия эффекта Яна-Теллера октаэдр  $M(1)CuO_6$  существенно вытянут в направлении *c*, что приводит к увеличению параметра *c* и угла β моноклинной элементарной ячейки у минералов этого ряда по сравнению с остальными членами группы. Отметим, что такое искажение характерно для всех аллюодитоподобных соединений с Cu<sup>2+</sup>-доминантной

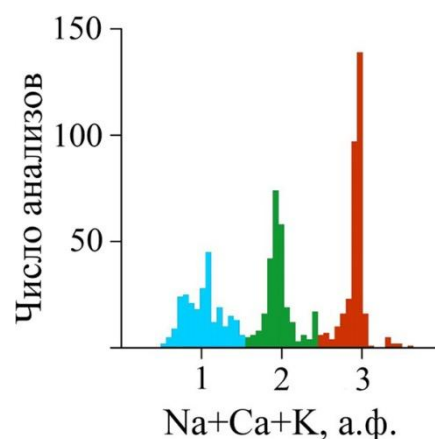


Рисунок 1. Распространённость эксгальционных минералов арсенатов группы аллюодита с разными количествами крупных катионов (Na+Ca+K, а.ф.)

позицией  $M(1)$  относительно любых других соединений этого структурного типа (Таблица 2, Рисунок 2):

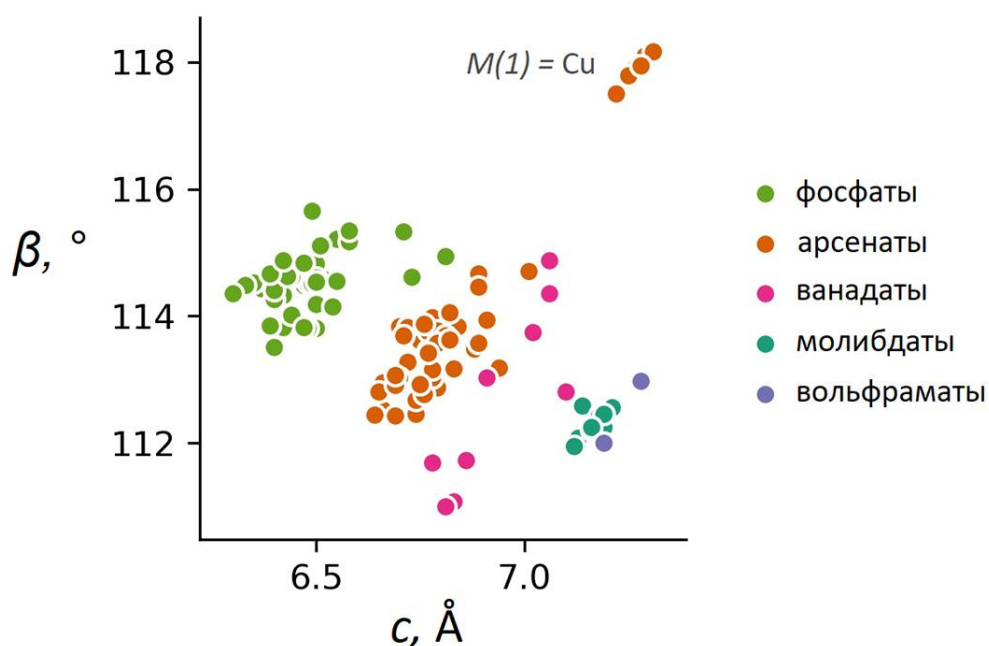


Рисунок 2. Параметры  $\beta$  и  $c$  элементарных ячеек для всех минералов и синтетических соединений, относящихся к структурному типу аллюодита (построено по данным из Crystallography Open Database)

Таблица 2. Аллюодитоподобные арсенаты с октаэдром  $M(1)$ , преимущественно занятым  $\text{Cu}^{2+}$ .

Минерал/соединение	Формула	$M(1)$	$M(2)$
Брадачекит	$\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$	Cu	Cu
Цинкобрадачекит	$\text{NaCu}(\text{CuZn}_2)(\text{AsO}_4)_3$	Cu	Zn
Синтетические соединения:	$\text{KCu}_4(\text{AsO}_4)_3$	Cu	Cu
	$\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$	Cu	Cu
	$\text{AgCu}_4(\text{AsO}_4)_3$	Cu	Cu

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-05-00179.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вергасова Л.П., Филатов С.К. // *Вулканология и сейсмология*. 2016. 2. С. 3-17
2. Đorđević T. et al. // *Eur. J. Mineral.* 2015. 27. P. 559-573.
3. Pekov I.V. et al. // *Eur. J. Mineral.*, 2018. 30(2). P. 305-322.
4. <http://www.crystallography.net/cod/>



ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ  $\text{CsVP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$  И СТРУКТУРНЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ С БОРО- И БЕРИЛЛОФОСФАТАМИ.Крикунова П.В.<sup>1</sup>, Шванская Л.В.<sup>1</sup>1 – МГУ имени М.В.Ломоносова, Геологический ф-т,  
г. Москва, [polinka3158@gmail.com](mailto:polinka3158@gmail.com)

Борофосфаты – редкий класс соединений, в кристаллических структурах которых  $\text{VO}_n$  ( $n=3,4$ ) и  $\text{PO}_4$  полиэдры образуют постройки различной размерности: островные, цепочечные и каркасные. В результате поискового синтеза в системе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4\text{-MnCl}_2\text{-H}_3\text{VO}_3\text{-H}_2\text{O}$  был выделен новый гидратированный борофосфат цезия,  $\text{CsVP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ , кристаллизующийся в пространственной группе  $I2/a$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 13.4002(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.4869(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.5329(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.059^\circ$ ,  $V = 1458.03(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ . Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что его кристаллическая структура

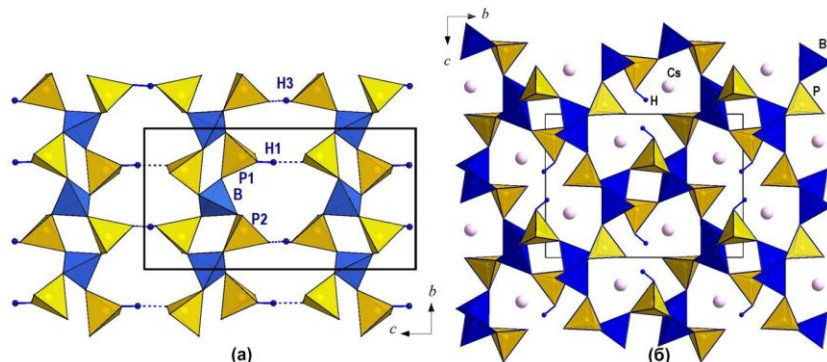


Рис. 1. Кристаллические структуры гидратированных борофосфатов цезия, проекция  $bc$ : (а) цепочечные борофосфатные фрагменты в структуре  $\text{CsVP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ ; (б) борофосфатный анионный каркас в  $\text{CsB}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})$ .

содержит борофосфатные цепочки из чередующихся  $[\text{PO}_4]$  и  $[\text{VO}_4]$  тетраэдров, связанных вершинами и образующих четырехчленные кольца. Такие одномерные фрагменты вытянуты вдоль направления  $[010]$  (рис.1а) и объединены системой водородных связей в каркас (рис.2а). Катионы цезия занимают пространство между цепочками.  $\text{CsVP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$  является

вторым простым борофосфатом цезия. В кристаллической структуре полученного ранее методом гидротермального синтеза соединения с формулой  $\text{CsB}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})$  [Häuf et al; 1997] борные и фосфорные тетраэдры образуют трехмерный каркас из трех- четырех- шести-, девяти- и двенадцатичленных колец. Широкие каналы каркаса, параллельные  $[100]$  содержат атомы цезия (рис.1б).

Сравнительный анализ кристаллических структур борофосфатов с  $1D$  анионными фрагментами показал, что борофосфатные цепочки из четырехчленных колец, идентичные описанным в структуре  $\text{CsVP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ , являются основой кристаллических структур борофосфатов:  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$  [Shi et al; 2003] и  $\text{Na}_3\text{VP}_2\text{O}_8$  [Xiong et al.; 2007], синтезированных низкотемпературным раствор-расплавным методом с использованием ионной жидкости и дигидрофосфата натрия в качестве флюса, соответственно.  $1D$  борофосфатные анионные фрагменты  $[\text{VP}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{2-}$ , образующие структуру первой фазы, содержат вдвое меньшее количество  $\text{OH}$ -групп по сравнению с нашим соединением. Такие  $[\text{VP}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{2-}$  цепочки вытянуты параллельно оси  $a$  кристаллической структуры и связаны друг с другом и с комплексами этилендиамина посредством водородных связей. В отличие от  $\text{CsVP}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ , в структуре которого соседние борофосфатные цепочки параллельны, в структуре  $(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$  цепочки соседних слоев слегка развернуты друг относительно друга (рис. 2а,б). Борофосфатные цепочки кристаллической структуры соединения  $\text{Na}_3\text{VP}_2\text{O}_8$  не протонированы и вытянуты параллельно взаимно пересекающимся диагоналям плоскости  $ab$  (рис. 3в).

Одномерные борофосфатные фрагменты, построенные из четырехчленных колец, можно выделить и в трехмерном каркасе кристаллических структур изотипных борофосфатов цинка  $A\text{ZnVP}_2\text{O}_8$  (где  $A = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [Kniep et al.; 1999], полученных в мягких гидротермальных

условиях. Как показано на рис. 2г, тетраэдрические борфосфатные цепочки вытянуты параллельно [100] и связаны тетраэдрами  $ZnO_4$  с образованием каркаса с топологией *GIS* [Meier et al., 1996]. Параметры элементарной ячейки всех обсуждаемых цинкоборфосфатов варьируют от 7,437 до 7,506 Å. Эти значения сравнимы с  $b = 7,4869$  (2) Å для  $CsBP_2O_6(OH)_2$ , что отражает жесткость 1D борфосфатных фрагментов.

Интересно, что структурной особенностью минералов: франсолетита и парафрансолетита [Kampf, 1992] являются бериллофосфатные

цепочки, близкие по топологии описанным выше борфосфатным фрагментам, состоящим из четырехчленных тетраэдрических колец.

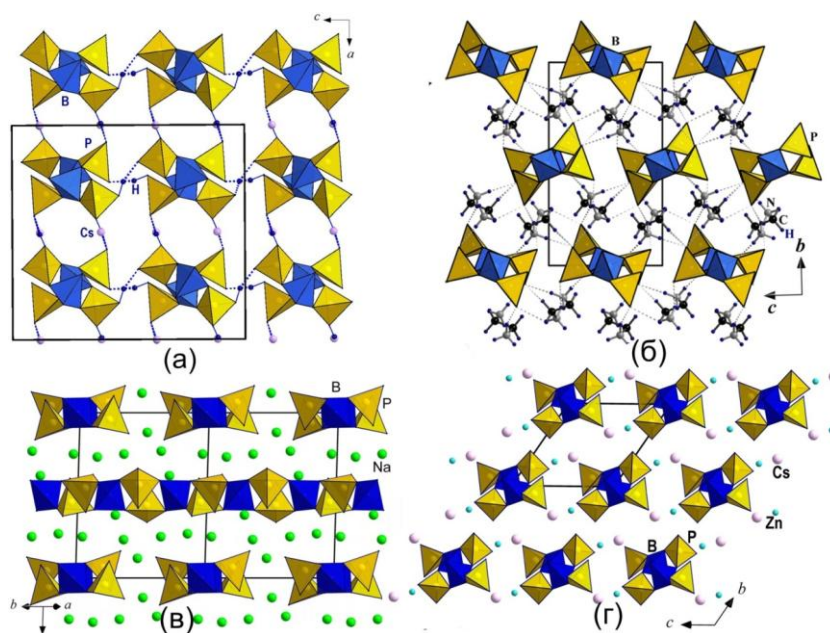


Рис. 2. Кристаллические структуры борфосфатов с цепочечными фрагментами из четырехчленных колец, образованных чередующимися  $BO_4$  и  $PO_4$  тетраэдрами: (а)  $Cs[BP_2O_6(OH)_2]$ , (б)  $(NH_3CH_2CH_2NH_3)_2B_2P_4O_{14}(OH)_2$ ; (в)  $CsZnBP_2O_8$ ; (г)  $Na_3BP_2O_8$ .

Работа осуществлена при поддержке РФФИ (грант №18-03-00908).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Häuf C., Kniep R. // *Z. Naturforsch.* 1997. 52b. P. 1432-1435.
2. Shi H. et al. *J. Solid State Chem.* 2003. 176. P. 33-36.
3. Xiong D. –B. et al. // *J. Solid State Chem.* 2007. 180. P. 233–239.
4. Kniep, R. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1999. 625. P. 1512-1516.
5. Meier W. M. et al. // *Atlas of Zeolite Structure Types, 4th ed.* 1996. London: Elsevier.
6. Kampf A. R. // *Amer. Miner.* 1992. 77. P. 848-856.

## СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРБИЙ-ХРОМОВОГО БОРАТА СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА

*Кузьмин Н.Н.<sup>1,2,3</sup>, Болдырев К.Н.<sup>2,3</sup>, Мальцев В.В.<sup>1</sup>, Леонюк Н.И.<sup>1</sup>, Блудов А.Н.<sup>4</sup>*

1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

2 – Московский Физико-Технический Институт, Московская область, г. Долгопрудный

3 – Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Москва, г. Троицк

4 – Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина, г. Харьков

e-mail: [kolyanflm@gmail.com](mailto:kolyanflm@gmail.com)

Тербий-хромовый борат  $TbCr_3(VO_3)_4$  кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе  $R\bar{3}2$  со структурой минерала хантита – семейства соединений с общей формулой  $RM_3(VO_3)_4$ , где  $R = La-Nd, Sm-Lu$ ,  $M = Sc, Al, Ga, Fe, Cr$  [Леонюк, 1985]. Первые его представители получены более 50 лет тому назад [Ballman, 1962]. Особое внимание с 80-х годов прошлого века они привлекают своими нелинейно-оптическими и генерационными характеристиками. Самым распространенным методом их получения (за исключением некоторых редкоземельно-скандиевых боратов) является раствор-расплавная кристаллизация, что обусловлено инконгруэнтным плавлением. В зависимости от кристаллохимических свойств катионов  $R^{3+}$  и  $M^{3+}$  (ионный радиус, электроотрицательность) и условий синтеза они могут иметь моноклинную (пр. гр.  $C2/c, Cc, C2$ ) либо тригональную (пр. гр.  $R\bar{3}2, P\bar{3}21, P\bar{3}12$ ) симметрию, как centrosymmetric, так и acentric, что существенно усложняет интерпретацию экспериментальных данных.

На данный момент, редкоземельно-железистые бораты являются наиболее изученными представителями хантитоподобных соединений, обладающими магнитными свойствами. Они обладают антиферромагнитным упорядочением ниже  $T_N$  в диапазоне 30-40 К [Hinatsu, 2003], магнитоэлектрическими и магнитоупругими свойствами [Звездин, 2006; Кадомцева, 2010]. Это позволило отнести данные кристаллы к классу мультиферроиков, что предполагает их возможное применение в качестве элементов памяти, в устройствах спинтроники, магнитных переключателях. В значительно меньшей степени исследованы редкоземельно-хромовые бораты, известны лишь отдельные работы [Блудов, 2018; Popova, 2007].

В предлагаемом сообщении представлены результаты экспериментов по изучению фазовых соотношений в псевдотройной системе  $TbCr_3(VO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}-V_2O_5$ . Показано, что оптимальные условия выращивания кристаллов тербий-хромового бората в интервале температур 1130 – 900 °С составляет 40 мас.%  $TbCr_3(VO_3)_4$  и 60 мас.%  $K_2Mo_3O_{10}$ . При содержании  $K_2Mo_3O_{10}$  меньше 35 мас.% в исходной шихте  $TbCr_3(VO_3)_4$  не кристаллизуется. Методом колебательной спектроскопии обнаружена зависимость структурной модификации бората от соотношения компонентов в исходной шихте: с увеличением концентрации  $K_2Mo_3O_{10}$  возрастает доля ромбоэдрической фазы в синтезируемых кристаллах. Температурная зависимость магнитной восприимчивости тербий-хромового бората показала, что он упорядочивается антиферромагнитно ниже  $T_N = 8.8 \pm 0.1$  К. Спектральные характеристики полученных кристаллов измерены на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR при комнатной температуре в спектральном диапазоне 50 – 2000  $cm^{-1}$ . Магнитные исследования выполнены на SQUID магнитометре MPMS-XL5 QD в диапазоне температур 2 – 300 К в магнитных полях до 5 Т.

Исследование фазообразования и синтез кристаллов  $TbCr_3(VO_3)_4$  осуществлялись за счет средств Российского научного фонда (проект № 19-12-00235), изучение магнитных характеристик проводилось при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-12091мк.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Белоконева Е.Л. и др. // Доклады Академии наук. 1980. 255. No 4. С. 854-858.

2. Блудов А.Н. и др. // *Физика Низких Температур*. 2018. 44. No 5. С. 554-560.
3. Звездин А.К. и др. // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. 83. No 11. С. 600-605.
4. Кадомцев А.М. и др. // *Физика Низких Температур*. 2010. 36. P. 511.
5. Леонюк Н.И. // *Дисс. на соиск. ученой ст. док. хим. наук*. 1985.
6. Ballman A.A. // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. 1962. 47. No 11-12. P. 1380.
7. Hinatsu Y. et al. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2003. 172. No 2. P. 438-445.
8. Popova E.A. et al. // *Phys. Rev. B*. 2007. 76. P. 544466.

## СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$

*Лавренов Д.А.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>, Сомов Н.В.<sup>1</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>2</sup>*

1 – Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Химический ф-т, г. Нижний Новгород, Lavrenov\_D.A@mail.ru

2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва, amurr@mail.ru

При конструировании и синтезе фосфатов вида  $\text{RR}'_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R}, \text{R}'$  – элементы в степени окисления +3) со структурой минерала коснарита ( $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [Brownfield, 1993]) были получены монокристаллы  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  – нового для фосфатов, но известного для сульфатов, структурного типа  $\alpha\text{-CaMg}_2(\text{SO}_4)_3$  [Weil, 2007; Krivovichev, 2010].

Работа посвящена синтезу и исследованию кристаллической структуры  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  и твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , изучению их фазообразования, температурной зависимости теплоемкости  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  в области температур от  $T \rightarrow 0$  до 650 К, определению концентрационно-температурного поля устойчивости твердого раствора.

Фосфаты синтезированы путем кристаллизации из растворов, содержащих элементы, которые образуют целевые продукты. Стехиометрические количества Fe или  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , ацетата хрома растворяли в соляной кислоте. Затем при перемешивании приливали раствор фосфорной кислоты, взятый также в соответствии со стехиометрией образцов. При синтезе реакционные смеси подвергали термообработке на воздухе при температурах от 363 до 1473 К. Поэтапный изотермический нагрев образцов чередовали с диспергированием. Для синтеза монокристаллов  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  в качестве шихты использовали предварительно синтезированный поликристаллический фосфат  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Монокристаллы получены при

понижении температуры расплава  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  от 1353 до 1223 К со скоростью 2.5 град/ч. Затем образец охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов.

Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки. Они охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометры XtaLAB Pro, Shimadzu LabX XRD-6000), микрозондового анализа (микроскоп JEOL JSM-7600F

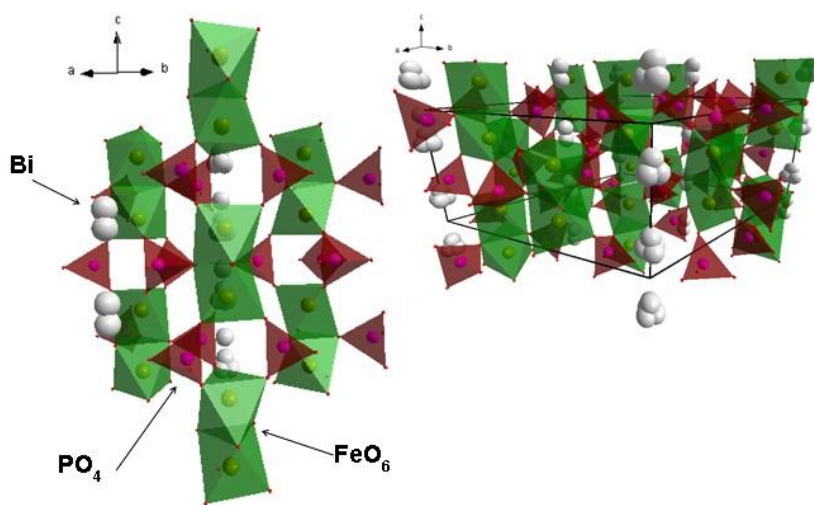


Рис. 1. Фрагмент структуры  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium)) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S).

Структурной основой  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $P6_3/m$ ,  $Z = 6$ ,  $a = 14.3115(4)$ ,  $c = 7.4311(2)$  Å) служит каркас  $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$ , в котором атомы Fe координированы шестью атомами кислорода от шести тетраэдров  $\text{PO}_4$  (рис. 1). Тетраэдры  $\text{PO}_4$  двумя вершинами скрепляют вершины двух сдвоенных граней октаэдров, образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса располагаются атомы Bi.

При изучении температурной зависимости теплоемкости кристаллического  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  (рис. 2) в области температур 12–32 К обнаружен фазовый переход, связанный с магнитным вкладом в теплоемкость. Выше этих температур теплоемкость фосфата  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$  плавно увеличивается с ростом температуры.

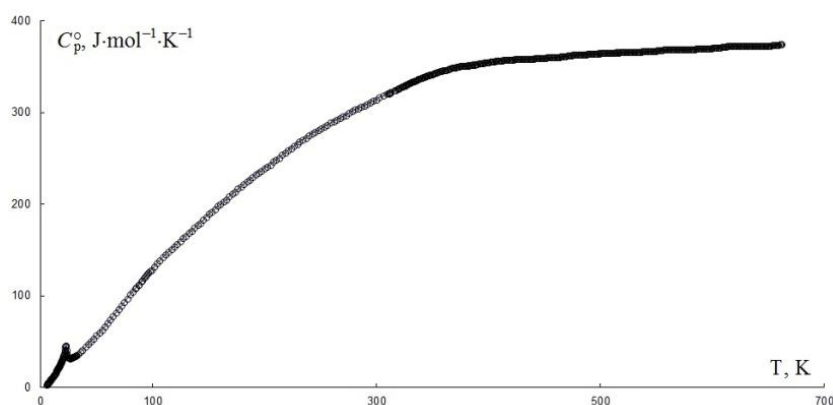


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

В системе  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  наблюдается образование твердого раствора. Отжиг при 1073 К приводил к образованию однофазных продуктов. Целевые продукты устойчивы до 1473 К. Зависимости параметров  $a$  и  $c$  элементарной ячейки твердого раствора  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$  от состава  $x$  описываются уравнениями:  $a = 14.153 + 0.1024x (\pm 0.013 \text{ \AA})$ ,  $c = 7.402 - 0.0439x (\pm 0.012 \text{ \AA})$ .

В ИК-спектрах фосфатов (рис. 3) активными являются  $A_u$  и  $E_{1u}$  колебания. Для каждой из трех независимых позиций фосфора в ИК-спектре можно ожидать 8 полос валентных колебаний ( $\nu_1: A_u + E_{1u}$ ,  $\nu_3: 3A_u + 3E_{1u}$ ) и 10 полос деформационных колебаний ( $\nu_2: 2A_u + 2E_{1u}$ ,  $\nu_4: 3A_u + 3E_{1u}$ ).

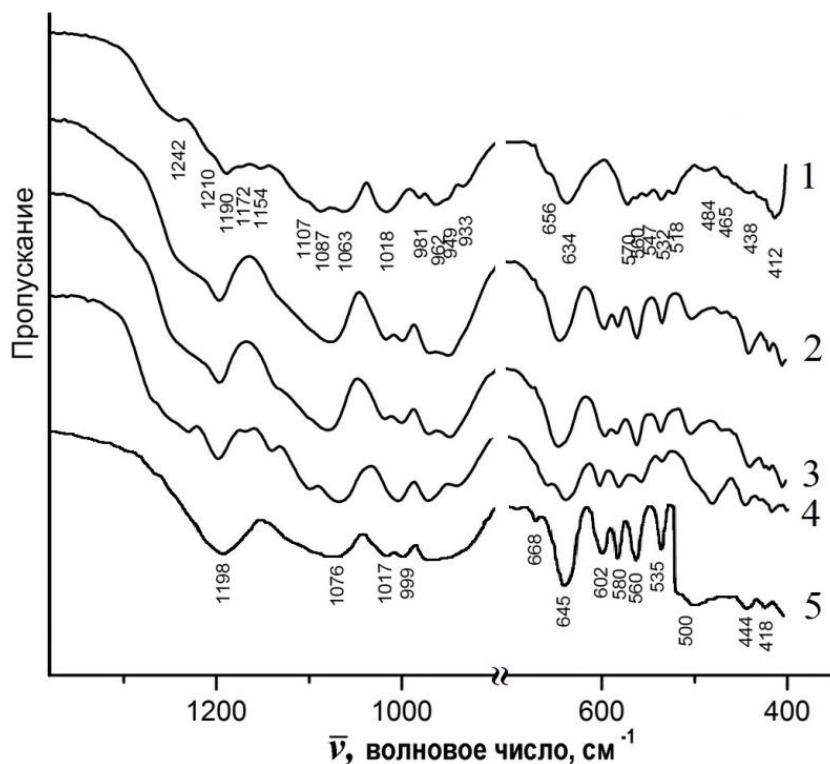


Рис. 3. ИК-спектры фосфатов: 1 –  $\text{BiFe}_2(\text{PO}_4)_3$ , 2 –  $\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 3 –  $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 4 –  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 5 –  $\text{BiCr}_2(\text{PO}_4)_3$ . 12063.

Спектры исследуемых фаз являются типичными для сложных безводных фосфатов. В соответствии с фактор-групповым анализом они представляют собой сложную суперпозицию большого числа колебаний. Число различных максимумов в областях, как валентных ( $1270\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ ), так и деформационных ( $675\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний достигает 12–13, что существенно ниже теоретически предсказанного.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brownfield M.E. et al. // *Amer. Miner.* 1993. 78. P. 653-656.
2. Krivovichev S.V. et al. // *Canadian Miner.* 2010. 48. P. 1469-1475.
3. Weil M. // *Cryst. Res. Technol.* 2007. 42. P. 1058-1062.

## СТРУКТУРА ОБЛАСТЕЙ БЛИЖНЕГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Логинов Д. В.<sup>1</sup>, Логинова С. В.<sup>1</sup>, Пикулев В.Б.<sup>1</sup>*

1 – Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск, Республика Карелия, [logindm@mail.ru](mailto:logindm@mail.ru)

Углеродные нанотрубки, в том числе многослойные (МУНТ), являются уникальными по своим оптическим, электромагнитным и механическим свойствам. Интерес к их изучению связан с постоянно расширяющейся сферой применения МУНТ при разработке композитов с заданными физико-химическими свойствами [De Volder, 2013]. Исследования в этой области могут пролить свет и на особенности строения естественных природных материалов, структура которых формируется в виде слабоупорядоченных массивов нанотрубок.

В данной работе проанализирована возможность применения модели хаотически ориентированных кластеров к описанию сложных по структуре материалов, содержащих МУНТ. Объектом исследований выступают порошки графитизированных углеродных нанотрубок (ГУНТ) диаметром 10-20 нм и длиной 10-30 мкм, полученные методом плазменного химического осаждения из газовой фазы. Для проведения исследований порошки были спрессованы под давлением 0.26 МПа. Измерения спектров комбинационного рассеяния качественно подтвердили, что исследуемый материал содержит смесь однослойных и многослойных нанотрубок.

Рентгенографирование выполнялось на дифрактометре ДРОН-6.0 на MoK $\alpha$ -излучении в интервале углов от 2° до 145° в геометрии на прохождение. Из экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния были рассчитаны  $s$  – взвешенные интерференционные функции  $H(s)$  и функции парного взаимодействия  $D(r)$  для образцов графитизированных углеродных нанотрубок. Из кривой  $D(r)$  были рассчитаны количественные характеристики ближнего порядка (таблица 1): радиусы  $r_i$  и размытия  $\sigma_i$  координационных сфер и координационные числа  $N_i$ . Для расчета в первом приближении были приняты значения радиусов координационных сфер  $r_i$ , рассчитанные для гексагонального графита [Pikulev, 2017].

Таблица 1. Значения количественных характеристик ближнего порядка для образца графитизированных углеродных нанотрубок в сравнении с данными для графита, МУНТ и модели.

№ сф.	Графит Н		МУНТ			Исследуемый образец			Модель	
	$r_i$ , Å	$N_i$ , ат.	$r_i$ , Å	$\sigma_i$ , Å	$N_i$ , ат.	$r_i$ , Å	$\sigma_i$ , Å	$N_i$ , ат.	$r_i$ , Å	$N_i$ , ат.
1	1.42	3	1.4	0.05	2.4±0.1	1.44	0.08	2.7±0.1	1.44	2.9
2	2.46	6	2.46	0.03	5.6±0.2	2.46	0.26	5.2±0.2	2.48	5.1
3	2.84	3	2.81	0.09	3.2±0.1	2.81	0.09	3.0±0.1	2.81	3.4
4	3.35	1	3.26	0.11	0.7±0.0	3.26	0.11	0.6±0.0	3.30	0.5
5	3.68	15	3.74	0.22	13.3±0.6	3.74	0.18	12.5±0.4	3.83	12.5
6	4.27	21	4.28	0.22	15.9±0.7	4.3	0.23	17.8±0.6	4.36	14.3
7	5.01	30	5	0.32	29.1±0.9	5.06	0.3	31.8±0.8	5.03	19.2
8	5.41	6	5.38	0.15	0.7±0.0	5.38	0.15	0.1±0.0	5.34	6.6
9	5.67	3	5.64	0.19	11.5±0.5	5.65	0.16	7.3±0.3	5.67	7.3
10	6.08	30	6.11	0.31	20.1±0.9	6.11	0.31	22.1±0.8	6.10	15.8
$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ \AA}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$										

Поиск оптимальной пространственной модели, описывающей расположение атомов в областях ближнего упорядочения образца осуществлялся в два этапа. На первом этапе были построены 3D-модели, состоящие из разориентированных и смещенных друг относительно

друга графеновых слоев и углеродных нанотрубок. При этом варьировалось число слоев, углы разориентировки слоев, расстояния между слоями, число вложенных друг в друга углеродных нанотрубок, длина и диаметры трубок. Для следующего этапа выбирались все модели, для которых значение фактора недостоверности, вычисленного по экспериментальной и модельной кривым s-взвешенных интерференционных функций, составляло не более 15%. На первом этапе модель представляла собой совокупность многослойной УНТ длиной 50 нм, состоящей из четырех нанотрубок радиусами 10.18 Å, 13.569 Å, 16.958 Å, 20.34 Å, расположенных параллельно друг другу, и пакета слоев графена, образованного 9-ю сетками с размерами 18x18 периодов элементарной ячейки графита. Углы разворота сеток относительно первой 4.7°, 35.2°, 5.72°, 39.7°, 9.8°, 41.7°, 5.3°, 39.7° соответственно. Затем с использованием метода силового поля ММ+ вносились случайные изменения в значения координат атомов модели с целью искажения графеновых слоев, достижения оптимальной геометрии кластера и получения меньших значений факторов недостоверности. Рассчитанные для итоговой модели значения радиусов координационных сфер и координационные числа представлены в таблице 1.

Для первых пяти сфер (таблица 1) наблюдается хорошее согласие значений радиусов и координационных чисел для модели и исследуемого порошка. Для 6, 7 и 8 сфер имеет место перераспределение атомов по сферам.

Анализ результирующего кластера показал, что отклонения в расположении атомов в плоскости графеновых слоев 0.434 Å, в направлении перпендикулярном плоскостям слоев – 0.012 Å. Смещения атомов в углеродных нанотрубках порядка 0.346 Å вдоль оси трубок и 0.072 Å - в направлении, перпендикулярном оси.

Таким образом, модель хаотически ориентированных кластеров может быть применена к анализу структуры областей ближнего порядка углеродных материалов. В рамках данной модели структура образцов графитизированных углеродных нанотрубок представляет собой области с размерами 88.7×58.3×101.3 Å, состоящие из многослойных углеродных нанотрубок с диаметрами 10.18 Å, 13.569 Å, 16.958 Å, 20.34 Å, и длинами 50 нм, и разориентированных друг относительно друга деформированных графеновых слоев с размерами 18x18 периодов элементарной ячейки графита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. De Volder M. et al. // *Science*. 2013. 339. P. 535–539.
2. Pikulev V. B. et al. // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2017. 11. № 4. P. 872-878.



## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КОСНАРИТОПОДОБНЫХ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ

*Майоров П.А.<sup>1</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>*

1 – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, [pavel.mayorov.94@mail.ru](mailto:pavel.mayorov.94@mail.ru)

Фосфаты структурного типа коснарита  $KZr_2(PO_4)_3$  изучаются как основа керамик, обладающих высокой устойчивостью к тепловым ударам и способностью к включению широкого диапазона элементов в нерастворимую стабильную структуру. Структурные особенности рассматриваемых фосфатов позволяют направленно изменять их температуро- и теплопроводность, коэффициент теплового расширения и другие свойства в зависимости от химического состава твердых растворов. Для регулирования теплового расширения важно выявление влияния различных факторов на деформируемость структуры коснарита при нагревании, в том числе, увеличения заселенности внекаркасных M1-позиций внутри колонок полиэдров в конкретных системах фосфатов.

В настоящей работе изучено структурообразование и тепловое расширение сложных фосфатов общей формулы  $M^{II}_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M^{II}$  – Pb, Sr).

Синтез образцов проведен методом совместного осаждения солей из водных растворов с последующей термообработкой. Финальные температуры отжига составляли 750°C. Полученные образцы исследованы методами рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK $\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S, состав изучен методом электронного микронзондового анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-7600F.

Согласно результатам рентгенографии, ИК-спектроскопии и электронного микронзондового анализа, в рядах  $M^{II}_{0.5+x}Cu_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  ( $M^{II}$  – Pb, Sr) получены твердые растворы структурного типа коснарита в интервале  $0 \leq x \leq 0.5$ .

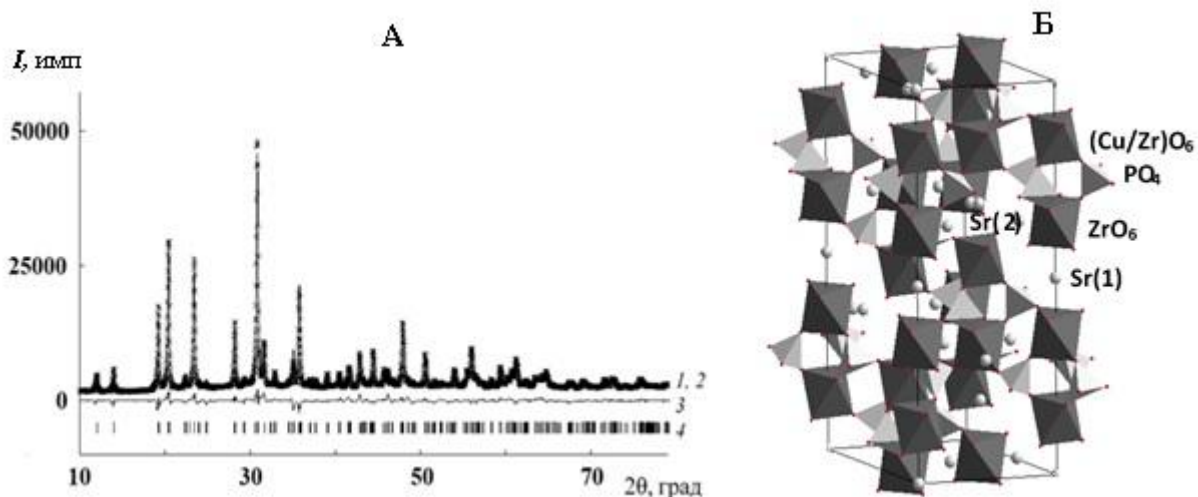


Рис. 1. А – Экспериментальная (1), вычисленная (2) и разностная (3) рентгенограммы  $Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$  и положения Брегговских рефлексов (4), Б - Фрагмент кристаллической структуры фосфата  $Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$ .

Для выяснения особенностей распределения катионов в структурных позициях проведено рентгеноструктурное исследование фосфата  $Sr_{0.9}Cu_{0.4}Zr_{1.6}(PO_4)_3$  методом Ритвельда. В качестве исходной модели использованы структурные данные для фосфата  $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$  [Fisher W., 2004]). Видно (рис. 1А), что по результатам уточнения наблюдалось хорошее совпадение экспериментальной и вычисленной

рентгенограмм ( $R_{wp} = 7.26\%$ ,  $R_p = 5.24\%$ ). Рассчитанные кристаллографические характеристики  $\text{Sr}_{0.9}\text{Cu}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ :  $a = 8.6926(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.3547(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 1528.27(12) \text{ \AA}^3$ .

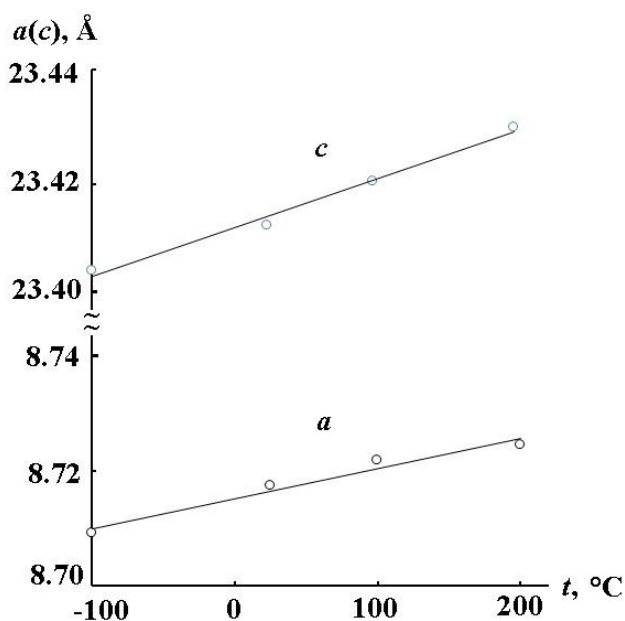


Рис. 2. Зависимость параметров ячеек фосфата  $\text{SrCu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  от температуры  $t$ .

Фосфаты  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Pb}, \text{Sr}$ ) изучены методом низкотемпературной рентгенографии в интервале температур от  $-100$  до  $200^\circ\text{C}$ . Температурные зависимости параметров их ячеек описываются линейными функциями. С ростом температуры наблюдается незначительное увеличение обоих параметров  $a$  и  $c$  (рис. 2). По значению средних коэффициентов теплового расширения изученные фосфаты относятся к классу среднерасширяющихся веществ (Табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты теплового расширения NZP фосфатов состава  $\text{M}^{\text{II}}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}} - \text{Pb}, \text{Sr}$ ).

Соединение	Линейные коэффициенты теплового расширения, $\alpha \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$			Анизотропия, $ \alpha_a - \alpha_c  \cdot 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	Степень анизотропии, $ \alpha_a - \alpha_c  / \alpha_{av}$
	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{av}$		
$\text{SrCu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	6.88	3.41	5.72	3.47	0.6
$\text{PbCu}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	4.93	7.28	5.71	2.87	0.5

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90075).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Fisher W. et al. // Powder Diffraction. 2004. 19. P. 153-156.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ

Марченко Е.И.<sup>1,2</sup>, Фатеев С.А.<sup>2</sup>, Петров А.А.<sup>2</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>, Тарасов А.Б.<sup>2</sup>

1 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет

2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, [marchenko-ekaterina@bk.ru](mailto:marchenko-ekaterina@bk.ru)

Твердые растворы гибридных (органо-неорганических) галогенидных перовскитов рассматриваются в качестве перспективных материалов для солнечной энергетики, демонстрируя впечатляющий рост эффективности преобразования энергии с 3.8% [Kojima et al.; 2009] до более 24% [Best Research-Cell Efficiencies (NREL, accessed Aug 3 2019)] за последнее десятилетие, что превосходит эффективность солнечных элементов на основе поликристаллического кремния. В связи с этим исследование термодинамических свойств и кристаллохимических особенностей этих объектов на сегодняшний день является крайне актуальной задачей.

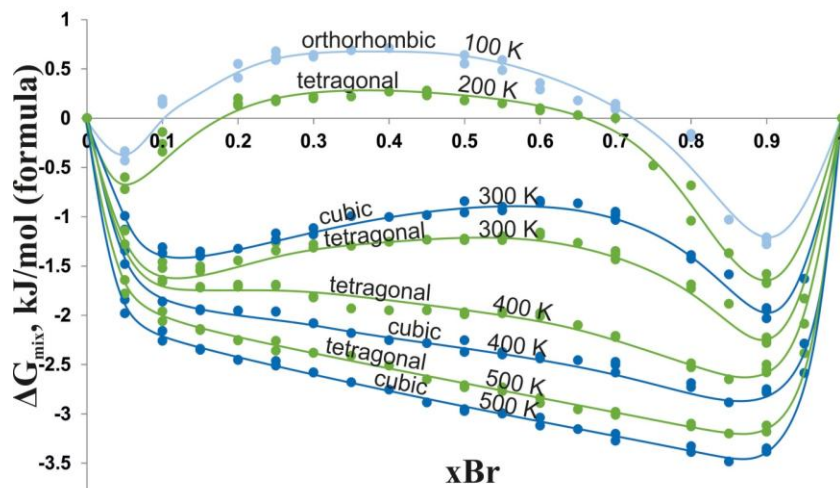


Рисунок 1. Энергия смешения Гиббса в зависимости от состава и температуры для разупорядоченных сверхъячеек твердого раствора.

отличном согласии с экспериментальными данными термодинамические характеристики крайних членов твердого раствора.

При моделировании использовались разупорядоченные конфигурации в галогенидной подрешетке в приближении бесконечного кристалла по методике [Eremin et al.; 2008], которая основана на анализе набора случайных конфигураций на предмет отклонения от идеальной статистической гистограммы частоты встречаемости разнородных соседей в галогенидной подрешетке твердого раствора.

В результате расчетов свойств смешения твердого раствора была выявлена значительная область несмешиваемости (рис.1) при низких температурах вплоть до комнатной при содержании Br ~ 0.2-0.8, что согласуется с имеющейся экспериментальной информацией. В рамках использованного подхода демонстрируется положительное отклонение от правила Вегарда для неупорядоченного  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ , что согласуется с собственными экспериментальными данными для этой системы и может быть объяснено локальной структурой твердого раствора.

В настоящей работе в рамках полуэмпирического подхода в совокупности с эффективным исследованием конфигурационного пространства исследовались термодинамические свойства разупорядоченного твердого раствора  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})_3$ , кристаллизующегося в структурном типе перовскита. Для моделирования этих объектов была разработана собственная

трансферабельная модель потенциалов межатомного взаимодействия, которая в описывает структурные и

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-33-70077. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Best Research-Cell Efficiencies (NREL, accessed Aug 3 2019). Best Research-Cell Efficiencies (NREL, accessed Aug 3, 2019).*
2. *Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions // Glas. Phys. Chem. 2008. Vol. 34, № 1. P. 9–18.*
3. *Kojima A. et al. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 17. P. 6050–6051.*

## НОВЫЕ НЕОБЫЧНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

*Оганов А.Р.<sup>1</sup>*

1 – Сколковский институт науки и технологий, Москва,  
[A.Oganov@skoltech.ru](mailto:A.Oganov@skoltech.ru)

До середины 2000-х гг. задача предсказания кристаллических структур по химическому составу считалась нерешаемой. Эта ситуация кардинально изменилась, и особую роль в этом сыграл наш эволюционный метод/программа USPEX ([uspex-team.org](http://uspex-team.org)), которую я и мои ученики разрабатывали с 2004 г и которая сейчас имеет более 5000 зарегистрированных пользователей. USPEX рутинно предсказывает кристаллические структуры по химическому составу, и даже способен предсказывать составы стабильных соединений заданных элементов. В докладе будет рассказано о нескольких недавних результатах:

1. Новых химических явлениях: открытии прозрачного неметаллического аллотропа натрия, неожиданных новых хлоридов натрия, и соединений гелия под давлением.
2. Предсказание и экспериментальное получение новых высокотемпературных сверхпроводников, приближающихся к комнатной сверхпроводимости.
3. Предсказание новых неожиданных стабильных составов наночастиц и возможное объяснение канцерогенности оксидной пыли.

Особое внимание будет уделено нерешенным проблемам, связанным с пониманием новых классов соединений, а также нынешним ограничениям и будущему методов предсказания структуры вещества.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРЫ ИОННОГО КЛАТРАТНОГО ГИДРАТА  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  И  
ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ГИБРИДНЫХ ФАЗ В СЕМЕЙСТВЕ  
ИОННЫХ КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТОВ ГС 1 – ТС 2**

Паулиш Н. А.<sup>1,2</sup>

1 – Новосибирский Государственный Университет, Физический ф-т, г. Новосибирск

2 – Институт Неорганической Химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

[paulish98@mail.ru](mailto:paulish98@mail.ru)

Ионные клатратные гидраты – соединения, родственные газовым гидратам. Они состоят из водно-анионного каркаса (хозяина), включающего в свои полости ионы гидратообразователя (гостя). Эти соединения имеют структуру каркаса хозяина, родственную газовым гидратам, однако, из-за более сильного взаимодействия между гостем и хозяином они имеют более высокие температуры плавления. В связи с этим они могут использоваться для хранения и транспортировки природного газа в виде смешанных гидратов, а также для контроля нуклеации газовых гидратов.

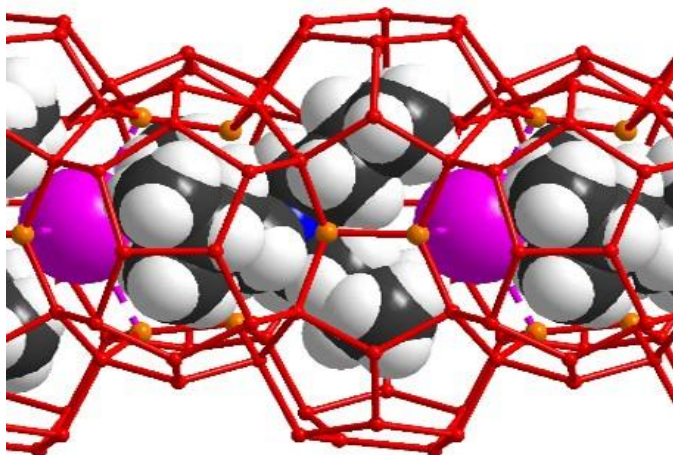


Рис. 1. Ионный клатратный гидрат  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$ . Пример расположения молекулы гостя (анион - розовый, углерод - черный, азот - синий, водород - белый) в водно-анионном каркасе хозяина (показан красным).

Ионные клатратные гидраты представляют собой структуры с широким разнообразием возможных нарушений дальнего порядка. Анализ средней структуры ионного клатратного гидрата  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  (Рис. 1), полученной с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа выявил возможные варианты

нарушения дальнего порядка, связанные как со способами размещения частиц гидратообразователя в каркасе, так и с самим каркасом. Моделирование среднего расположения атомов водорода в каркасе при дальнейшем уточнении позволило уменьшить R-фактор на 1.5%.

Рентгеноструктурное исследование также показало, что исследуемое соединение обладает каркасом хозяина ромбической структуры 5 (РС 5, Рис. 2, номенклатура идеализированных каркасов по [Manakov, 2017]), гибридным по отношению к «классическим» каркасам гексагональной структуры 1 (ГС 1) и тетрагональной структуры 2 (ТС 2), реализующихся в системах  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr} - \text{H}_2\text{O}$  и  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{PBr} - \text{H}_2\text{O}$ . Качественный анализ диффузного

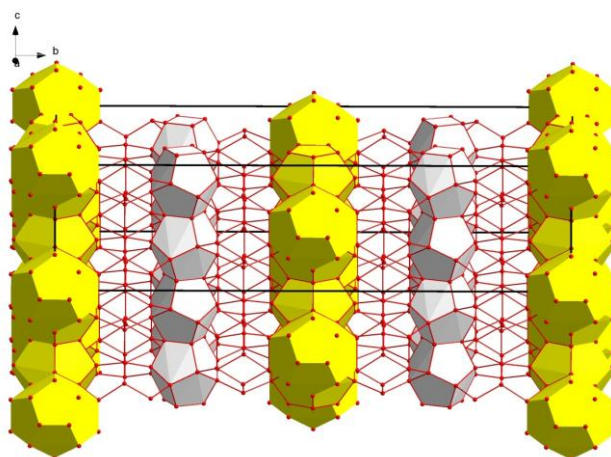


Рис. 2. Гибридный каркас ромбической структуры 5. Размещение частиц гостя происходит в области между вакантными полостями (закрашенные желтым додекаэдры 512 и белым – декаэдры 4258).

рассеяния рентгеновского излучения на ионном клатратном гидрате  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr}\cdot 35\text{H}_2\text{O}$  выявил особенности локального упорядочения в структуре.

В работе проведено исследование возможности образования новых гибридных фаз в системах  $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{NBr} - (n\text{-C}_4\text{H}_9)\text{XBr} - \text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{N}, \text{P}$ ) с использованием метода порошковой дифрактометрии (станции порошковой дифракции высокого разрешения ID 22, ESRF). Показано образование новых фаз и твердых растворов на их основе. Также проведено топологическое моделирование каркасов данного семейства (написаны программы для перечисления структурных типов и генерации структурных моделей).

Автор выражает благодарность В.Ю. Комарову и Т.В. Родионовой за постановку задачи и научное руководство.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Manakov A. Y. et al., *Structural Chemistry of Clathrate Hydrates and Related Compounds* // Chapter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*. 2017. V.7. P.161–206.

## СИНТЕЗ, ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТ-ФОСФАТОВ И ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ЭВЛИТИНА

*Петьков В.И.<sup>1</sup>, Боков А.И.<sup>1</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Дмитриенко А.С.<sup>1</sup>, Боровикова Е.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> – Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Химический ф-т, г. Нижний Новгород, [temabokov@mail.ru](mailto:temabokov@mail.ru)

<sup>2</sup> – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва, [amurr@mail.ru](mailto:amurr@mail.ru)

Семейство соединений минерала эвлитина можно охарактеризовать общей формулой  $E_4T_2$ , где  $E$  – металл(ы) в степенях окисления от +1 до +4, а  $T$  – элемент(ы), образующие тетраэдрические анионы. Использование широкого ряда элементов и их различных вариантов (включая актиниды) в кристаллографических позициях  $E$  и  $T$  позволяет включать в структуру токсичные и радиоактивные отходы на основе механизма изоморфного замещения [Sugantha, 1998]. Этот класс веществ нами расширен за счет получения сульфат-фосфатов. Известно, что температуры синтеза фосфатов весьма высоки (>1073 К), в то время как многие сульфаты являются термически неустойчивыми (>1023 К). Значительная разность в температурах получения фосфатов и термической устойчивости сульфатов приводит к сложностям синтеза сульфат-фосфатов из-за частичного элиминирования серы в виде  $SO_3$  в процессе их получения. Поэтому важен кристаллохимический прогноз состава сульфат-фосфатов, исключающий формирование промежуточных нестойких соединений серы в процессе синтеза или если в реакционной смеси все же присутствует компонент, склонный к образованию нестойкого простого сульфата, серу в целевом продукте можно зафиксировать за счет конкурирующего влияния катионов, образующих термостойкие простые сульфаты.

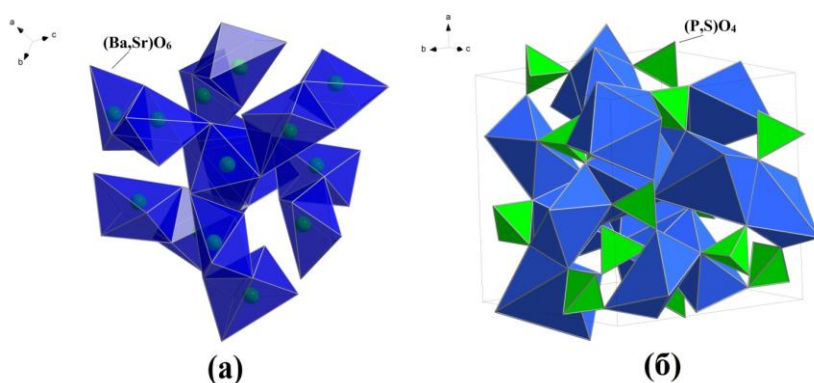


Рис.1. Структурные фрагменты  $Ba_2Sr_2(PO_4)_2SO_4$ .

Нами проведен направленный синтез сульфат-фосфатов  $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$  ( $A = K, Rb, Cs$ ),  $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ ,  $Ba_xSr_{4-x}(PO_4)_2SO_4$  ( $0 \leq x \leq 4$ ),  $Pb_2Sr_2(PO_4)_2SO_4$  и фосфатов  $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$  со структурой минерала эвлитина, изучено их фазообразование и тепловое расширение.

Для получения  $ASr_2Eu(PO_4)_2SO_4$ ,  $NaBa_6Zr(PO_4)_5SO_4$ ,  $Ba_xSr_{4-x}(PO_4)_2SO_4$  и  $Pb_2Sr_2(PO_4)_2SO_4$  стехиометрические количества водных растворов солей металлов сливали при постоянном перемешивании при комнатной температуре, затем добавляли растворы серной и фосфорной кислот, взятые в соответствии со стехиометрией сульфат-фосфатов. Реакционные смеси высушивали и подвергали термообработке на воздухе. Синтез фосфатов аналогичен, кроме добавления серной кислоты. Температуры синтеза сульфат-фосфатов и фосфатов 1123–1423 К.

Сульфат-фосфаты и фосфаты охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), микронзондового анализа (микроскоп JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium)), ИК-спектроскопии (спектрофотометр FTIR-8400 с приставкой ATR). Исследование теплового расширения осуществляли на том же дифрактометре с использованием температурной приставки (Anton Paar ТТК 450) с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 153 до 473 К с шагом 40–50 К [Pet'kov, 2018].



Методом полнопрофильного анализа уточнена структура  $\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$  (рис.1),  $\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ .

ИК-спектры сульфат-фосфатов и фосфатов по положению и форме полос поглощения имеют вид, типичный для соединений со структурой эвлитина с пр. гр. *I-43d*. Поскольку разница в степенях окисления и атомных массах фосфора и серы небольшая, а величины межатомных расстояний P–O и S–O при одинаковых КЧ близки, значения частот колебаний этих связей и положение полос в спектрах сульфат-фосфатов совпадают [Петьков, 2019].

Величины средних коэффициентов теплового линейного расширения (КТЛР) изученных сульфат-фосфатов и фосфатов со структурой эвлитина варьируют от  $5.7 \cdot 10^{-6}$  до  $1.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (табл.1), что позволяет отнести их к классу средне расширяющихся материалов.

Таблица.1 Средние КТЛР сульфат-фосфатов и фосфатов со структурой эвлитина

Соединение	КТЛР $\alpha_a$ , $10^6 \text{ K}^{-1}$
$\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	16.4
$\text{BaSr}_3(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	15.5
$\text{Ba}_2\text{Sr}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	14.6
$\text{Ba}_3\text{Sr}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	16.9
$\text{Ba}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	18.2
$\text{KSr}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	13.1
$\text{RbSr}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	11.8
$\text{CsSr}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	11.3
$\text{NaBa}_6\text{Zr}(\text{PO}_4)_5\text{SO}_4$	13.3
$\text{Pb}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$	11.3
$\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$	9.8
$\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$	9.1
$\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$	5.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-12063.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pet'kov V.I. et al. // *J. Therm. Anal. Cal.* 2018. 133. P. 199-205.
2. Петьков В.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2019. 64. № 11 (в печати)
3. Sugantha M. et al. // *Waste Manag.* 1998. 18. P. 275-279.

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРОТОТИПА ПЛАЗМЫ КРОВИ

*Правильникова Т.И.<sup>1</sup>, Голованова О.А.<sup>1</sup>*

1 — Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского, Химический факультет, г. Омск, [tanyushalev@mail.ru](mailto:tanyushalev@mail.ru)

Процессы кристаллизации малорастворимых соединений в биологических жидкостях всегда привлекали внимание исследователей. Интерес вызван тем, что данные соединения входят в состав патогенных минералов и являются болезнями организма человека [Россева; 2012, Ламанова; 2010].

Важнейшими органическими компонентами в организме человека являются аминокислоты. В первую очередь, аминокислоты необходимы для того, чтобы из них синтезировались белки, входящие в состав органов организма и его тканей. Из белков формируются все органы и железы, связки, мышцы, сухожилия, ногти, волосы и т.д. Каждый белок предназначен для своих целей. Кроме этого, аминокислоты необходимы для полноценной работы головного мозга, являясь предшественниками нейромедиаторов.

Целью работы является изучение влияния альбумина и глутаминовой кислоты на кристаллизацию фосфатов кальция из прототипа плазмы крови.

Для изучения влияния органических компонентов крови из литературы [Титов; 2001, Ларионов; 2015] были выбраны органические добавки альбумина и глутаминовой кислоты. Основная методика эксперимента представлена в нашей статье [Голованова; 2016]. Для образцов с добавкой глутаминовой кислоты концентрация добавки варьировалась от физиологической нормы, до превышающей норму в 3 и 5 раз, и временем синтеза 8 недель. Образцы альбумина содержали физиологическую концентрацию добавки, время синтеза составило от 4 до 10 недель. Инкубация всех синтезов проводилась в приборе БИАТРОН, в котором поддерживается температура 36,6°C, соответствующая организму человека.

По результатам РФА образцов с глутаминовой кислотой установили, что при минимальной концентрации глутаминовой кислоты идентифицируется фаза витлокита, при максимальной смесь фаз, состоящая из карбонатапатита и хлорапатита. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов с добавкой альбумина показал, что при варьировании времени синтеза фазовый состав изменяется незначительно и представляет смесь фаз карбонатапатита и хлорапатита (рис.1).

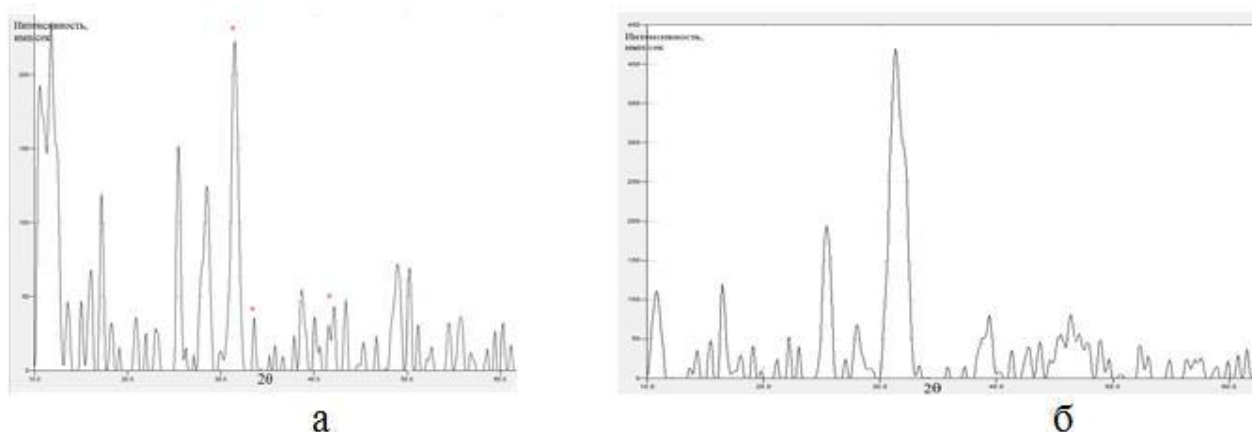


Рис.1 Дифрактограммы образцов с добавками: а- глутаминовой кислоты с физ. нормой и временем синтеза 8 нед., б- альбумина временем синтеза 4 нед.

Для уточнения состава и структуры полученных образцов проведено исследование методом ИК-спектроскопии (рис.2). ИК- спектр образца  $Glu_{\text{физ.норм.}}$  содержат весь набор полос, характерных для карбонатгидроксилапатита В-типа. ИК-спектры образцов с добавкой

$Glu_{\text{физ.}} \times 3$  и  $Glu_{\text{физ.}} \times 5$  содержат весь набор полос, характерных для карбонатгидроксилапатит А-типа. Образцы с добавкой альбумина и временем синтеза от 4 до 8 недель содержат в себе карбонатгидроксилапатит В-типа, после 10 недель карбонатгидроксилапатит А-типа.

Полученные образцы подвергались растворению в 0,9% NaCl, с целью изучения их кинетики и установления влияния добавки на процесс растворения.

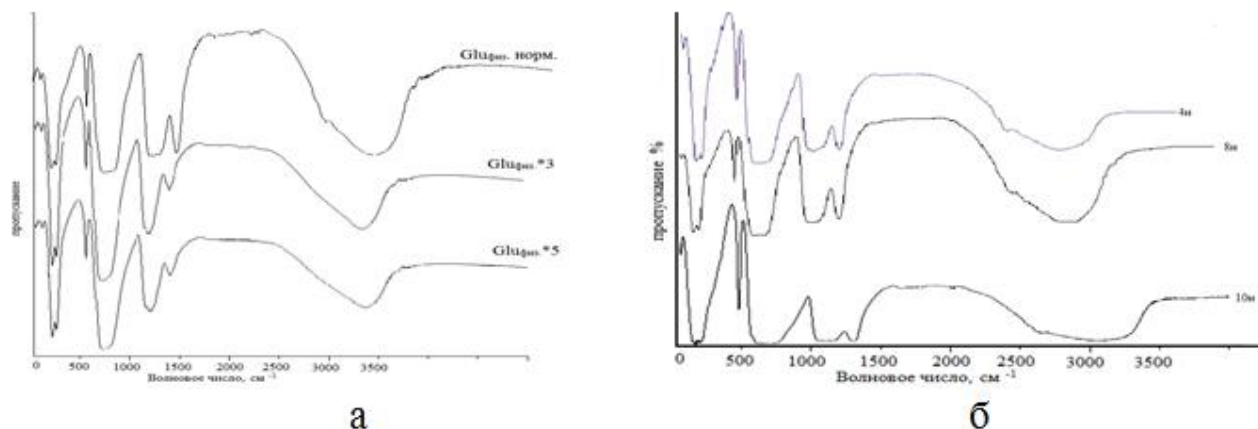


Рис.2 ИК-спектры образцов с добавками: а- глутаминовой кислоты, б- альбумина

Из полученных кинетических кривых  $C(Ca^{2+})=f(\tau)$  (рис.3) видно, что насыщения раствора ионами кальция наблюдается на 5 минуте.

Анализ кинетических кривых показал, что порядок реакций в обоих случаях нулевой, а увеличение концентрации добавки глутаминовой кислоты в составе твердой фазы ведет к снижению скорости растворения. Это связано с уменьшением содержания метастабильной фазы витлокита, что подтверждается данными РФА. Скорость растворения образцов с добавкой альбумина изменяется немонотонно.

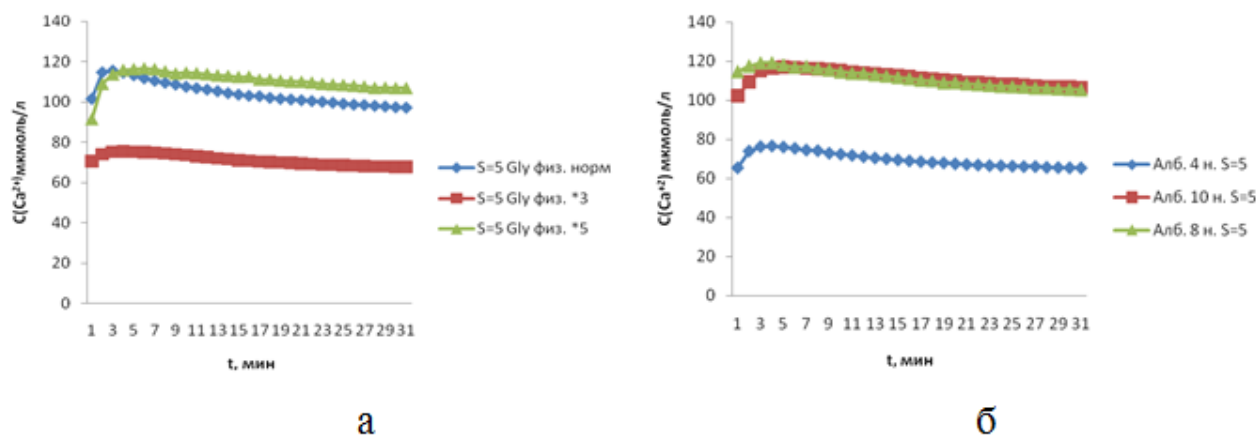


Рис.3 Кинетические кривые растворения  $C(Ca^{2+})=f(\tau)$  образцов с а- глутаминовой кислотой, б- альбумином в 0.9% растворе NaCl.

#### Выводы:

1. Осуществлен синтез фосфатов кальция из прототипа плазмы крови с добавками альбумина и глутаминовой кислоты. Методами РФА и ИК спектроскопии установлено, что образцы с добавками  $Glu_{\text{физ.норм.}}$  и альбумина с временем синтеза до 8 недель содержат карбонатгидроксилапатит В-типа, образцы  $Glu_{\text{физ.}} \times 3$ ,  $Glu_{\text{физ.}} \times 5$  и альбумина после 10 недель карбонатгидроксилапатит А-типа.

2. При изучении кинетики синтезированных образцов установлено, что порядок реакции во всех случаях равен нулю. Скорость растворения образцов, синтезированных в присутствии альбумина изменяется не монотонно. Увеличение концентрации глутаминовой

кислоты приводит к образованию карбонатгидроксилапатита и снижению скорости растворения образцов в 0,9% растворе NaCl.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Голованова О.А., Левченко Т.И., Кутузова Ю.А. Роль неорганических и органических добавок при кристаллизации фосфатов кальция из прототипов плазмы крови. *Вестник Омского университета*. 2016. № 4. С. 60–66. УДК 546.05.544.77
2. Ламанова Л. М. Кристаллические отложения в атеросклеротических бляшках как полиминеральные объекты // IV Международный семинар “Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия”. Сыктывкар 2010. С.42-48
3. Ларионов П.М., Титов А.Т., Зайковский В.И. Бактериальная минерализация клапанов сердца человека. *Ж. "Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований"*. 2015. № 9-4. С.655-660.
4. Росеева Е. В., Николаев А. М., Морозов М. В., Франк-Каменецкая О. В., Ламанова Л. М. Биоапатит кальцификатов сердечных клапанов // *Материалы докладов годовичного собрания РМО и Федоровской сессии*. 2012. С. 306-308.
5. Титов А.Т., Ларионов П.М., Щукин В.С., Зайковский В.И. Механизм минерализации сердечных клапанов. *Поверхность. Ж. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2001. № 3. С. 74-79.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА КОСНАРИТА, ВКЛЮЧАЮЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

*Седов В.А.<sup>1</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>*

1 – Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Химический ф-т, г. Нижний Новгород, [airbox200@gmail.com](mailto:airbox200@gmail.com)

При поиске новых керамических материалов, устойчивых к агрессивным средам, большой интерес вызывают соединения со структурой стабильных в земной коре минералов. Примером могут служить сложные фосфаты каркасного строения структурного типа коснарита  $KZr_2(PO_4)_3$ , обладающие способностью практически не расширяться при нагревании. Кроме того, эти соединения склонны к изоморфизму в широких пределах. Изменение химического состава фосфатов при сохранении структуры дает возможность получать соединения с высокой температурой плавления, радиационной и химической устойчивостью, обладающие большой прочностью и твердостью. Внедрение ионов лантаноидов в структуру каркасных фосфатов открывает перспективы разработки люминофоров.

В настоящей работе проведен синтез, исследование строения и теплового расширения фосфатов  $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$  (R – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Yb).

Фосфаты синтезированы методом Печини [Tai, 1992; Tai, 1992], финальная температура отжига составила 670°C. По данным порошковой рентгенографии (Shimadzu XRD-6000) установлено, что изученные соединения относятся к структурному типу минерала коснарита. Рентгенограммы исследованных образцов проиндексированы в пр. гр.  $R\bar{3}$ .

Проведено структурное исследование фосфатов  $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$  (R – Dy, Tb, Nd) методом Ритвельда (RIETAN [Kim, 1994; Rietveld, 1967], табл. 1).

Таблица 1. Результаты уточнения кристаллических структур фосфатов  $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ .

Характеристика	R		
	Nd	Tb	Dy
$r(R^{3+})_{KЧ6}, \text{Å}$	0.983	0.923	0.912
Пр. гр., Z	$R\bar{3}, 6$		
Параметры ячейки (Å):			
a	8.3127(5)	8.4467(2)	8.3570(7)
c	22.1959(9)	21.9015(14)	21.9823(14)
Факторы достоверности (%):			
$R_{wp}$	4.06	4.36	3.13
$R_p$	3.10	3.05	2.34
Основные средние межатомные расстояния			
R – O	2.586	2.511	2.499
Ti(1) – O	1.955	1.917	1.908
Ti(2) – O	1.831	1.915	1.926
P – O	1.564	1.590	1.576

Основу кристаллических структур изученных веществ (рис. 1) составляет каркас  $\{[Ti_2(PO_4)_3]^{-}\}_{3\infty}$ , в котором атомы Ti скоординированы шестью атомами кислорода от  $PO_4$ -тетраэдров. Тетраэдры  $PO_4$  двумя вершинами скрепляют вершины двух октаэдров, образуя колонку, и двумя другими вершинами присоединяются к соседним колонкам, образуя смешанный каркас. В пустотах каркаса, расположенных вдоль кристаллографической оси c,

в искаженной тригональной антипризме, образованной треугольными гранями двух соседних октаэдров  $TiO_6$ , расположены позиции полостей. Они расщепляются на два типа позиций, одна из которых на две третьих занята атомами лантаноида, а другая остается вакантной. В ряду фосфатов от неодима к диспрозию происходит уменьшение ионного радиуса

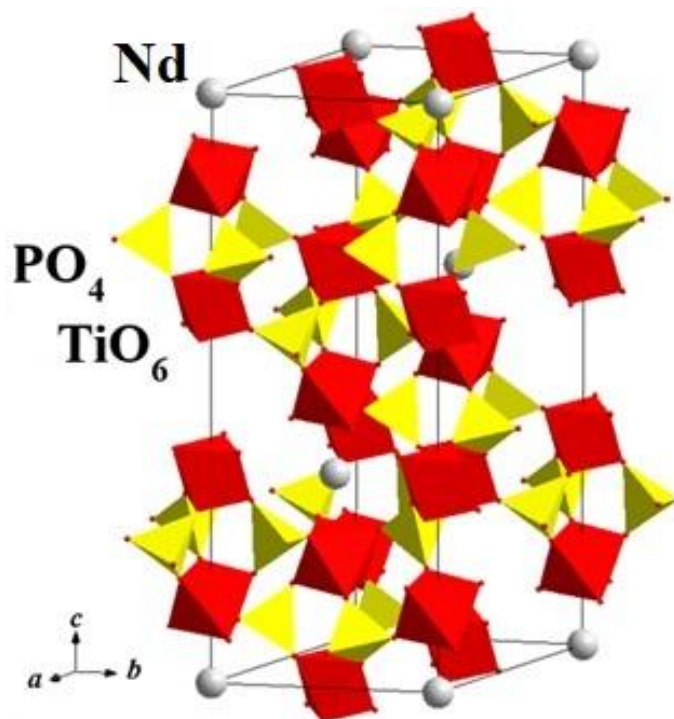


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры фосфата  $Nd_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ .

лантаноида, что приводит к меньшему значению длин связей лантаноид–кислород в полостях (R–O), а также титан–кислород в соседних с ними октаэдрах (Ti(1)–O).

Для оценки теплового расширения и деформации структуры при нагревании фосфаты  $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$  (R – Dy, Nd) исследованы методом терморентгенографии в интервале температур 25–200°C (табл. 2). Прослеживаются тенденции увеличения параметров  $a$  и уменьшения параметров  $c$  ячеек с ростом температуры, что является характерным для фосфатов аналогичного состава. Значения  $\alpha_{av}$  позволяют отнести фосфаты  $Nd_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$  ( $4.9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) и  $Dy_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$  ( $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) к среднерасширяющимся веществам.

Таблица 2. Параметры теплового расширения фосфатов  $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$ .

$\alpha \cdot 10^6, \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	R	
	Nd	Dy
$\alpha_a$	8.1	6.2
$\alpha_c$	-1.4	-1.1
$\alpha_{av}$	4.9	3.8

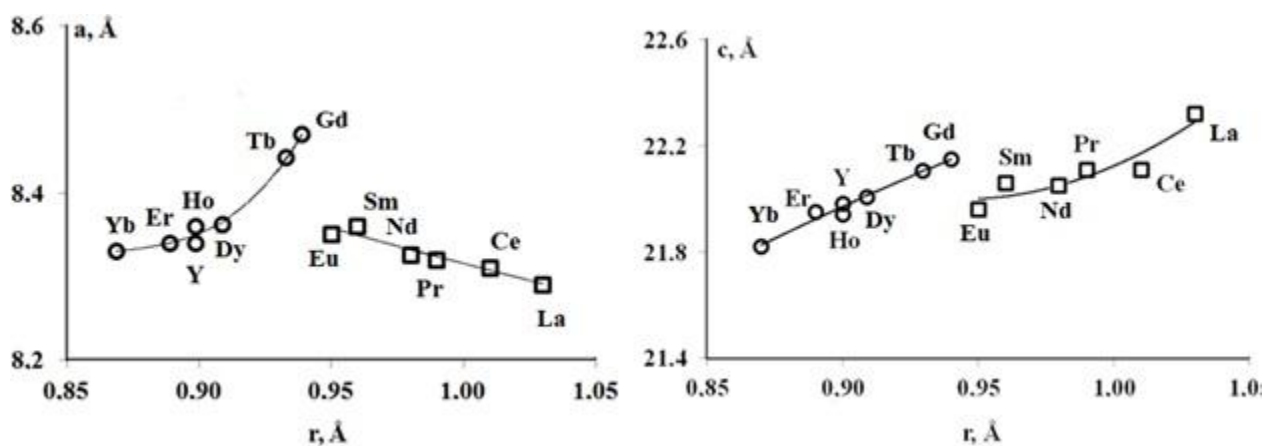


Рис. 2. Зависимость параметров  $a$  и  $c$  элементарных ячеек фосфатов  $R_{1/3}Ti_2(PO_4)_3$  от радиуса катиона  $R^{3+}$ .

По полученным рентгенографическим данным рассчитаны кристаллографические характеристики изученных фосфатов (рис. 2). Видно, что на кривых зависимости параметров

ячеек от радиуса редкоземельного элемента наблюдается экстремум на соединении гадолиния (гадолиниевый излом), у которого  $4f$ -электронная оболочка заполнена наполовину, что определяет проявление в лантаноидсодержащих системах различных закономерностей для элементов цериевой и иттриевой подгрупп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-29-12063, 18-33-00248).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kim Y. I. et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1994. 102. P. 401-404.
2. Rietveld H.M. // *Acta Crystallogr.* 1967. 22. P. 151-152.
3. Tai L.W. et al. // *J. Mater. Res.* 1992. 7. P. 502—510.
4. Tai L.W. et al. // *J. Mater. Res.* 1992. 7. P. 511—519.

СТРУКТУРА НОВЫХ ЖЕЛЕЗО-АЛЮМИНИЕВЫХ БОРАТОВ  $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ 

*Смирнова Е.С.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Артемов В.В.<sup>1</sup>, Хмеленин Д.Н.<sup>1</sup>, Гудим И.А.<sup>2</sup>*

1 – Институт кристаллографии им А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва,

2 – Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Академгородок, г. Красноярск, [esmi@ns.crys.ras.ru](mailto:esmi@ns.crys.ras.ru)

Редкоземельные ферробораты  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и редкоземельные алюмобораты  $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  широко исследуются в последнее время из-за ряда присущих им перспективных магнетoeлектрических свойств. Понимание природы этих свойств будет способствовать общему пониманию явления мультиферроизма. При высоких температурах структура ферроборатов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  принадлежит структурному типу минерала хантита (тригональная пр. гр.  $R32$ ). Для ряда ферроборатов с меньшим ионным радиусом РЗЭ существует структурный фазовый переход в тригональную пр. гр.  $P3_121$  [Kadomtseva, 2010]. Алюмобораты  $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре также принадлежат пр. гр.  $R32$ , но для ряда алюмоборатов были обнаружены и моноклинные модификации с пр. гр.  $C2/c$  и  $C2$  [Cavalli, 2019]. Оба семейства соединений магнитно упорядочиваются при низких температурах. Поскольку в  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  существует две магнитные подрешетки (РЗЭ и Fe), а в алюмоборатах только одна сильная магнитная подрешетка (РЗЭ), важно проследить взаимную зависимость кристаллической структуры и физических свойств данных семейств.

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры монокристаллов смешанных самариевых железо-алюминиевых боратов  $\text{SmFe}_{3-x}\text{Al}_x(\text{BO}_3)_4$ . Монокристаллы с разным соотношением Fe : Al были выращены методом из раствора в расплаве по методике [Gudim, 2010] с использованием в качестве растворителя  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Химический состав монокристаллов был уточнен методом энергодисперсионного элементного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D DualBeam с микроанализатором EDAX и просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris с широкоугловым детектором тёмного поля и блоком рентгеновского энергодисперсионного анализа Bruker SuperX. Было установлено, что в состав соединений из раствора вошли примесные атомы висмута, как и в случае с исследованными ранее образцами  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ ).

Полные массивы рентгеновских дифракционных данных были получены с использованием дифрактометра Rigaku Oxford CCD Xcalibur EOS S2 и уточнены в программе Jana2006.

Установлено, что вошедшие в состав соединения примесные атомы Bi частично замещают атомы Sm, а атомы Al частично входят в позиции атомов Fe. Итоговый состав образцов был уточнен на основе рентгеноструктурных данных:  $\text{Sm}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{Fe}_{2.96}\text{Al}_{0.04}(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{0.92}\text{Bi}_{0.08}\text{Fe}_{2.78}\text{Al}_{0.22}(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{0.91}\text{Bi}_{0.09}\text{Fe}_{2.72}\text{Al}_{0.28}(\text{BO}_3)_4$ . Соотношение заселенности Fe : Al согласуется с соотношением, ожидавшимся на основе условий роста. Параметры элементарной ячейки уменьшаются с ростом содержания Al, в соответствии с разницей ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  (0.645 Å и 0.535 Å для КЧ=6). Параметры элементарной ячейки в образце, не содержащем Al,  $a = 9.5650(2)$  Å,  $c = 7.5869(1)$  Å, а в образце с максимальной концентрацией Al  $x = 0.28$   $a = 9.5329(1)$  Å,  $c = 7.5553(1)$  Å.

При комнатной температуре структура монокристаллов принадлежит тригональной пр. гр.  $R32$  и аналогична структуре ранее исследовавшихся хантитоподобных редкоземельных ферроборатов  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [Ritter, 2012].

Образцы с  $x = 0, 0.28$  являются монокристаллическими, а образцы с  $x = 0.04, 0.22$  мерздрическими двойниками с равным соотношением двойниковых компонент.

В структуре слои, состоящие из атомов (Fe,Al) и (Sm,Bi), чередуются в направлении оси  $c$  со слоями треугольников  $\text{BO}_3$ . Атомы (Fe,Al) находятся в искаженных кислородных



октаэдрах, которые формируют геликоидальные цепочки в направлении оси  $c$ . Атомы (Sm,Bi) находятся в тригональных призмах, образованных атомами кислорода. Среднее расстояние (Fe,Al)–O в октаэдре (Fe,Al)O<sub>6</sub> уменьшается с включением Al в состав соединения (на 0.011 Å при  $x=0.28$ ). Кроме того, наблюдаются заметные искажения октаэдров (Fe,Al)O<sub>6</sub> с добавлением Al, что может свидетельствовать о разупорядочении позиции (Fe,Al) и кислородного окружения. Углы между обменными связями Fe1–O–Fe1 в цепочках железа слабо меняются с добавлением алюминия. Также добавление алюминия практически не влияет на среднее расстояние B–O в треугольниках B1O<sub>3</sub> и B2O<sub>3</sub>, хотя при добавлении Al увеличивается искажение треугольника B2O<sub>3</sub>.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-29-12005 мк.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Cavalli E. et al. // Crystals. 2019. 9. P. 44.*
2. *Gudim I.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 2427–2430.*
3. *Kadomtseva A.M. et al. // Low Temperature Physics. 2010. 36. P. 511–521.*
4. *Ritter C. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. 24. P. 386002.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗО-ГАЛЛИЕВЫХ БОРАТОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

Смирнова Е.С.<sup>1</sup>, Снегурёв Н.И.<sup>1</sup>, Артемов В.В.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Любутин И.С.<sup>1</sup> и Стругацкий М.Б.<sup>2</sup>

1 – Институт кристаллографии им А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

2 – Физико-технический институт, ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И.Вернадского», г. Симферополь, [niksnegir@yandex.ru](mailto:niksnegir@yandex.ru)

Кристаллы железо-галлиевых боратов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ , в которых часть парамагнитных ионов железа изоморфно замещена диамагнитными ионами галлия, обладают магнитными и резонансными свойствами существенно отличающимися от свойств широко известного соединения бората железа  $\text{FeBO}_3$  [Seleznyova, 2019].

Монокристаллы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  имеют значительно больший потенциал для практических приложений, чем «чистый» борат железа  $\text{FeBO}_3$ . Например, возможность управляемого понижения точки Нееля в таких образцах [Seleznyova, 2019] позволяет рассчитывать на оптимизацию параметров их работы при использовании монохроматоров на основе кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  в синхротронном мессбауэровском источнике [Potapkin, 2012]. В этом случае требования к качеству используемых монокристаллов крайне высоки.

Вместе с тем установлено, что диамагнитное разбавление влияет на степень структурного совершенства образцов [Snegirev, 2019]. Таким образом, важным является получение детальной информации о структуре кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ .

Исследованные монокристаллы были синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в Лаборатории роста кристаллов Крымского федерального университета (см. [Yagupov, 2018] и [Yagupov, 2015]).

Фактическое соотношение элементов Fe и Ga в образцах определено методом энергодисперсионного анализа с использованием сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D DualBeam с микроанализатором EDAX.

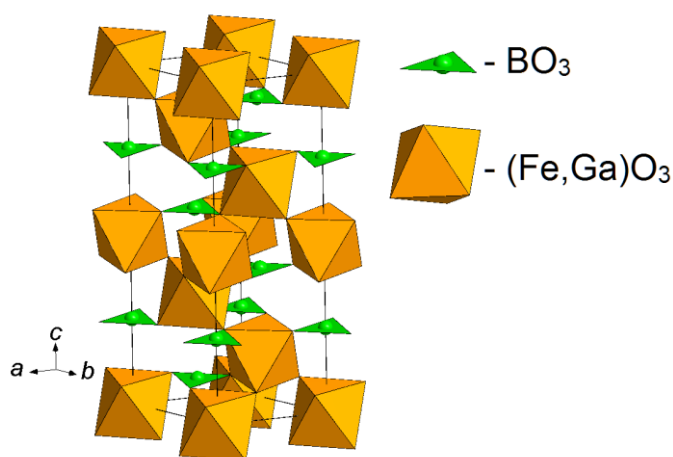


Рис. 1. Общий вид структуры  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$

соответствии с величиной ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  (0.645 Å и 0.62 Å для КЧ=6), что согласуется с данными порошковой дифрактометрии [Yagupov, 2015].

Плотность кристаллов, определенная на основе рентгенодифракционных данных, составляет от 4.266 г/см<sup>3</sup> до 5.004 г/см<sup>3</sup> для  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{GaBO}_3$ , соответственно.

Установлено, что атомы Fe и Ga занимают смешанную позицию *6b*. Структура монокристаллов состоит из чередующихся в направлении оси *c* слоев правильных октаэдров  $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$ , соединенных вершинами, и равносторонних треугольников  $\text{BO}_3$ , параллельных плоскости *ab* (рис. 1). Треугольники бора в соседних слоях имеют противоположную

Атомная структура монокристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  в широком диапазоне  $0 \leq x \leq 1$  была определена и уточнена методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах с использованием дифрактометра CCD Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction).

Структура образцов описывается пространственной группой симметрии  $R\bar{3}c$ ,  $Z=6$  [Diehl R. 1975]. Параметры элементарной ячейки уменьшаются с увеличением концентрации Ga – от  $a = 4.622(1)$  Å,  $c = 14.473(6)$  Å в  $\text{FeBO}_3$  до  $a = 4.565(1)$  Å,  $c = 14.179(6)$  Å в  $\text{GaBO}_3$  в

ориентацию. Каждая вершина октаэдра  $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$  соединяется с вершиной соседнего октаэдра  $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$  и треугольником  $\text{VO}_3$  (рис. 2).

Расстояние  $(\text{Fe,Ga}) - \text{O}$  уменьшается с ростом концентрации Ga от  $2.026(1) \text{ \AA}$  для  $\text{FeVO}_3$  до  $1.988(1) \text{ \AA}$  для  $\text{GaVO}_3$ .

Расстояние  $\text{V} - \text{O}$  не зависит от концентрации Ga и для всех образцов составляет  $1.378(1) \text{ \AA}$ . Углы  $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$  для всех образцов равны  $88.22(4)^\circ$  и  $91.78(4)^\circ$ . Низкие значения заключительных факторов уточнения  $R < 1.9 \%$  и остаточной электронной плотности  $|\rho| < 1$  подтверждают высокое качество кристаллов и низкую степень локального разупорядочения.

Исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части рентгеноструктурных и

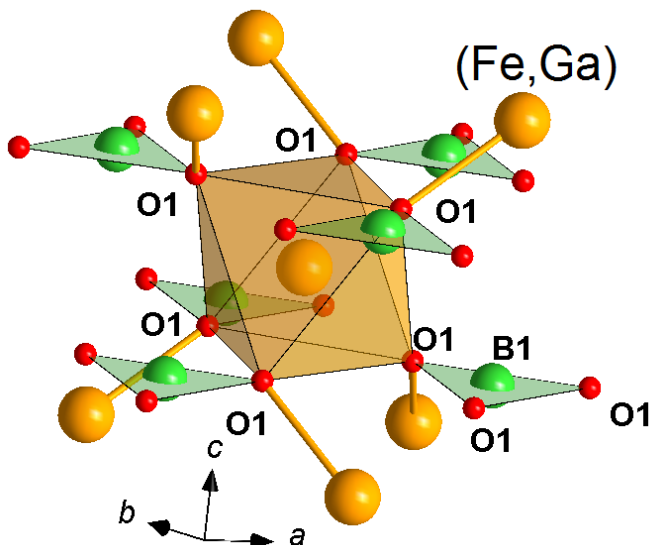


Рис. 2. Октаэдр  $(\text{Fe,Ga})\text{O}_6$  и треугольники  $\text{VO}_3$  в структуре  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$

энергодисперсионных измерений.

Экспериментальные образцы синтезированы при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-32-00210 «мол\_а».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seleznyova K. et al. // *J. Appl. Phys.* 2019. 125. p.223905.
2. Potapkin V. et al. // *J. Synchrotron Rad.* 2012. 19. p.559-569.
3. Snegirev N. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. 525. №. 1. – p. 012048.
4. Yagupov S. et al. // *Cryst. Growth Des.* 2018. 18 p.7435.
5. Yagupov S. et al. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 2015.121. p.179.
6. Diehl R. // *Solid State Communications.* 1975.17. p. 743.

## О КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ ПОДОБИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИЭДРОВ

*Сомов Н.В.<sup>1</sup>, Чупрунов Е.В.<sup>1</sup>*

1 – Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, [somov@phys.unn.ru](mailto:somov@phys.unn.ru)

Для описания атомной структуры кристалла зачастую используют метод координационных полиэдров (КП). Однако геометрически правильные КП в природе встречаются довольно редко. Это порождает проблему количественного описания искажений КП. Сравнение двух КП является сложной задачей, не имеющей однозначного решения, т.к. каждый КП описывается множеством параметров: длины химических связей, валентные углы и т.д. В рамках данной работы предложено два количественных метода оценки степени подобия КП.

В основе обоих методов лежит представление КП в виде многогранника с точкой. Вершины многогранника образованы атомами координационного окружения центрального атома. Центральный атом определяет положение точки в многограннике. Пусть даны два КП, заданные изоморфными друг другу множествами векторов  $T$  и  $S$ . Векторы множеств  $T$  и  $S$  соединяют центральный атом КП и его вершины. Множество  $T$  описывает исследуемый КП, а множество  $S$  – эталонный. В качестве эталонного КП, как правило, выбирается геометрически совершенный многогранник, для которого справедливо . Расчет степени подобия двух КП проводится по следующей формуле

$$\Phi(T, S) = \max_{\alpha, \beta} \left\{ \prod_{i=1}^n p_i \exp(-\lambda \cdot \vartheta_i) \right\}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – некоторое положительное число – «чувствительно» метода,  $\vartheta_i$  – угол между векторами  $\mathbf{b} \cdot \mathbf{s}_i$  и  $\mathbf{v} \cdot \mathbf{t}_i$ ,

$$p_i = \begin{cases} x, & x > 0 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases}, \text{ где } x = \frac{(\mathbf{b} \cdot \mathbf{s}_i, \mathbf{v} \cdot \mathbf{t}_i)}{\max(|\mathbf{b} \cdot \mathbf{s}_i|, |\mathbf{v} \cdot \mathbf{t}_i|)}. \quad (2)$$

Поиск максимума в (1) производится относительно матрицы деформации  $\mathbf{b}$  и матрицы ориентации  $\mathbf{v}$  [Somov N.V, 2018]. На основе матриц  $\mathbf{b}$  и  $\mathbf{v}$ , найденных при оптимизации (1) можно сделать оценку степени подобия функций электронных плотностей КП

$$\eta[\rho_T(\mathbf{r}), \rho_S(\mathbf{r})] = \max_{\alpha, \beta} \left\{ K^{-1} \int_V \rho_T(\mathbf{r}) \cdot \rho_S(\mathbf{r}) dV \right\}, \quad (3)$$

где

$$K = \int_V c_T^2(\mathbf{r}) dV = \int_V c_S^2(\mathbf{r}) dV. \quad (4)$$

Здесь  $c_T(\mathbf{r})$  и  $c_S(\mathbf{r})$  – электронные плотности исследуемого и эталонного полиэдров соответственно.

Предложенные методы реализованы в программе Polyhedron, входящей в состав комплекса программа PseudoSymmetry [Somov N.V, 2014].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Somov N.V., Andreev P.V. *On Quantitative Estimation of the Degree of Similarity of Coordination Polyhedra. Crystallography Reports*, 2018, 63(1), P. 38–42.
2. Somov N.V., Chuprunov E.V. *Pseudosymmetry software for studying the pseudosymmetry of crystal atomic structures. Crystallography Reports*, 2014, 59(1), P. 137–139.

## ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПЛУТОНИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ КСЕНОТИМЫ $TRPO_4$

*Уланова А.С.<sup>1</sup>, Еремин Н.Н.<sup>1</sup>*

1 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, [ulanova-amina@mail.ru](mailto:ulanova-amina@mail.ru)

В рамках полуэмпирического подхода осуществлено атомистическое моделирование кристаллических структур ксенотимов с общей формулой  $TRPO_4$ . Для моделирования редкоземельных фосфатов с различными кристаллическими структурами в работе [Уланова и др.; 2018] была разработана собственная трансферабельная модель потенциалов межатомного взаимодействия в частично ионном приближении, которая в отличном согласии с экспериментальными данными описывает структурные и термодинамические характеристики крайних членов твердого раствора.

При моделировании использовались разупорядоченные конфигурации в галогенидной подрешетке в приближении бесконечного кристалла по методике [Eremin et al.; 2008], которая основана на анализе набора случайных конфигураций на предмет отклонения от идеальной статистической гистограммы частоты встречаемости разнородных соседей в катионной подрешетке твердого раствора. Методом парных дефектов и методом расчёта в больших сверхъячейках была произведена оценка энальпии, энтропии и свободной энергии смешения в системах:  $TRPO_4$ - $PuPO_4$  ( $TR = Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) со структурой ксенотима. Для расчётов была использована сверхъячейка размером  $4 \times 4 \times 4$ , со снятой нетрансляционной симметрией.

Показано, что зависимость свободной энергии смешения от температуры в данных системах может быть представлена в хорошем приближении в качестве линейной функции. Проведено сравнение энергетических параметров вхождения плутония в структуры ксенотимов с аналогичными величинами, полученными ранее для структур монацитов и рабдофанов [Eremin et al.; 2019; Михайлова, Уланова; 2019]. Сделан вывод об эффективности использования ксенотимовых редкоземельных фосфатов в качестве возможных матриц для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова

### ЛИТЕРАТУРА

1. Уланова А.С., Марченко Е.И., Еремин Н.Н. Разработка библиотеки межатомных потенциалов для структурного моделирования монацитов и ксенотимов переменного состава // Сборник материалов IX Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования», 2018, Екатеринбург: Институт геологии и геохимии УрО РАН, стр. 188-190.
2. Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. Choice of the supercell with the optimum atomic configuration in simulation of disordered solid solutions // Glas. Phys. Chem. 2008. Vol. 34, № 1. P. 9–18.
3. Eremin N.N., Marchenko E.I., Petrov V.G., Mitrofanov A.A., Ulanova A.S. Solid solutions of monazites and xenotimes of lanthanides and plutonium: atomistic model of crystal structures, point defects and mixing properties // Comp. Mat. Science, 2019, VOL. 157, P. 43-50.
4. Михайлова П.С., Уланова А.С. Распределение примесей плутония между полиморфными модификациями редкоземельных фосфатов // Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019», ISBN 978-5-317-06100-5, том 1, тезисы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ (РСА) И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4,6-ДИМЕТИЛПИРИДОНА-2.

*Фекличева Е. М.<sup>1</sup>, Рыбаков В.Б.<sup>1</sup>, Бабаев Е.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> – Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, г. Москва

Проведены эксперименты по синтезу 4,6-диметилпиридонов-2 с акцепторными заместителями в 3- или 5-положении (рис.1). Полученные соединения были исследованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В том числе определены и полиморфные структуры.

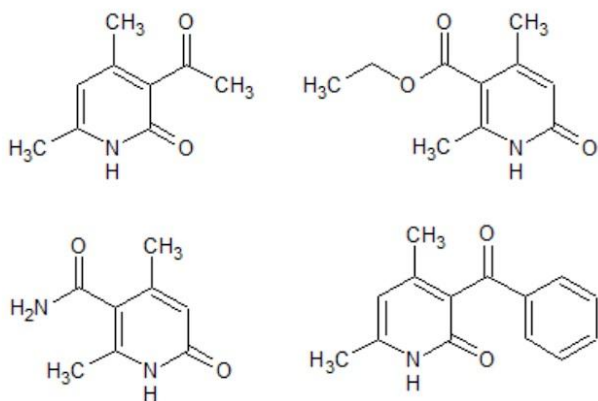


Рис.1 Формулы исследованных в работе 4,6-диметилпиридонов-2.

В данной работе проведено сравнение экспериментально полученных данных с теоретическими моделями, полученными квантово-химическими методами. Проведено моделирование и оптимизация геометрий как одиночных молекул, так и пар молекул из кристаллических структур. В докладе представлено сравнение теоретических и экспериментальных данных по геометрии молекул, рассмотрено влияние межмолекулярных взаимодействий в кристалле на длины связей в молекуле и на положение функциональных групп относительно плоскости молекулы. Как правило, угол поворота функциональной группы для теоретической модели имеет значение близкое к экспериментально полученным данным, а различия объясняются межмолекулярными взаимодействиями в кристалле. Так для пиридонов, имеющих в 5-положении группу сложного эфира наблюдалось нетипичное для других исследуемых пиридонов образование димера. Для каждого из исследуемых пиридонов оптимизация геометрий проведена несколькими наборами функционал-базис, оценена разность между данными РСА и теоретическими расчетами. Теоретические данные хорошо согласовываются с экспериментальными, что позволяет использовать квантово-химические методы для предсказания геометрий молекул, а также оценки влияния межмолекулярных взаимодействий в кристалле на длины связей.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ АЛЛЮОДИТА (НИКЕНИХИТА И КАЛЬЦИОЙОХИЛЛЕРИТА)

Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Вергасова Л.П.<sup>3</sup>, Мельникова Н.А.<sup>2</sup>, Мурин И.В.<sup>2</sup>

1 – Институт химии силикатов РАН, г. Санкт-Петербург

2 – Санкт-Петербургский госуниверситет, г. Санкт-Петербург

3 – ИвиС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский

[shablinskii.andrey@mail.ru](mailto:shablinskii.andrey@mail.ru)

Минералы группы аллюодита проявляют высокую ионную проводимость при повышении температуры [Ennajeh et al., 2015], а соединение  $\text{Na}_2\text{FeCo}_2(\text{PO}_4)_3$  структурного типа аллюодита может рассматриваться как потенциальный катодный материал. Также минералы этой группы перспективны для магнитных свойств [Ennajeh et al., 2015; Dridi, Zid, 2016].

Две пробы минералов группы аллюодита (никенихит и кальцийохиллерит) были отобраны на вулкане Толбачик, полуостров Камчатка, Россия. Кристаллическая структура минералов этой группы состоит из цепочек октаэдров  $\text{MO}_6$ , связанных по ребрам, которые простираются вдоль направления [10-1]. Цепочки соединяются в слои через тетраэдры  $\text{AsO}_4$ , которые объединяются в смешанный каркас, содержащий два типа каналов параллельных [001], в пустотах которых располагаются атомы Са и Na.

Термическое поведение минералов было изучено высокотемпературной порошковой рентгенографией в интервале 25–700°C с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha$ ) с высокотемпературной камерой.

Термическое расширение никенихита и кальцийохиллерита слабо анизотропно: направление максимального термического расширения близко к оси  $a$ , а минимальное к малой диагонали параллелограмма  $ac$ . Главные значения тензора при 25°C:  $\alpha_{11}=13.7(2)$ ,  $\alpha_{22}=9.0(1)$ ,  $\alpha_{33}=3.2(1)\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  для никенихита;  $\alpha_{11}=13.6(3)$ ,  $\alpha_{22}=9.9(2)$ ,  $\alpha_{33}=2.9(1)\times 10^{-6}\text{C}^{-1}$  для кальцийохиллерита. Такой характер термического расширения может быть вызван частичным распрямлением гофрировки слоев. На температурных зависимостях параметров решетки наблюдаются незначительные перегибы при 300 и 400°C и совпадают с предварительными данными по ионной проводимости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-29-12106). Терморентгенография выполнена в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ennajeh I. et al. // RSC Adv. 2015. 5. P. 38918–38925.
2. Dridi W. et al. // Acta Cryst. 2016. E72. P. 1103–1107.

## ТРИДИМИТОПОДОБНЫЙ CsMnPO<sub>4</sub>: СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ПОЛИМОРФИЗМ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

*Шванская Л.В.<sup>1</sup>, Якубович О.В.<sup>1</sup>, Болотина Н.В.<sup>2</sup>, Васильев А.Н.<sup>3</sup>*

1 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, [ishvanskaya@mail.ru](mailto:ishvanskaya@mail.ru)

2 – Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

3 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, г. Москва

В последнее время, привычные для геологов названия минералов, будоражат умы как физиков, обнаруживающих их редкое и экзотическое магнитное поведение [Inosov, 2018], так и кристаллографов, изучающих структурные особенности минеральных фаз с целью выявления взаимосвязей состав-структура-свойства. Однако, часто, природные кристаллы содержат «нежелательные» примеси, усложняющие интерпретацию наблюдаемых магнитных свойств, либо находятся в тесном срастании с другими индивидами и не могут быть выделены в достаточном для измерения физических свойств количестве. Тогда, несомненно, исследование синтетических аналогов минералов позволяет с одной стороны удовлетворить любопытство ученых, с другой способствует созданию новых соединений с топологией структур подобных кристаллическим постройкам природных фаз.

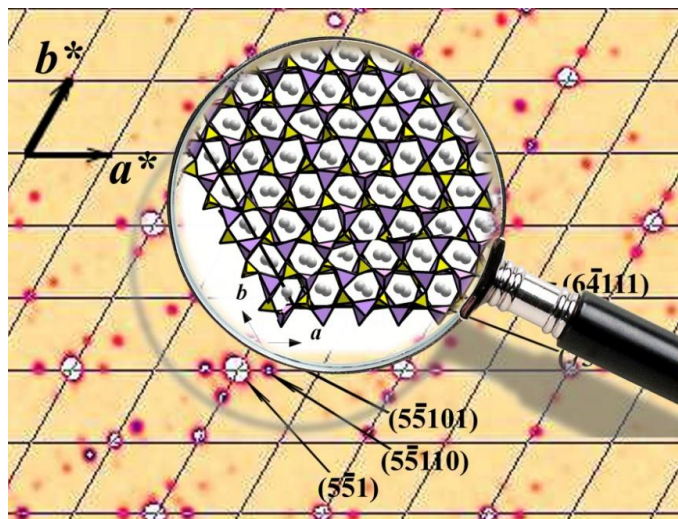


Рис. 1. Фрагменты: слоя обратной кристаллической решетки с индексами основных и сателлитных рефлексов и кристаллической структуры  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> в проекции  $xy$ .

На основании экспериментального материала проанализированы кристаллохимические особенности и исследованы физические свойства новой полиморфной разновидности цезиевого фосфата двухвалентного марганца CsMnPO<sub>4</sub>. Было установлено [Bolotina et al., 2019], что соразмерно модулированная кристаллическая структура  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> является производной от структуры  $\beta$ -тридимита и представляет собой каркас, образованный чередующимися вдоль направления [001] слоями из шестичленных колец MnO<sub>4</sub> и PO<sub>4</sub> тетраэдров, связанных вершинами.

Заметим, что подобный тип каркаса делает возможным движение одновалентных ионов в направлении, перпендикулярном плоскости тетраэдрических сеток. Каналы каркаса, параллельные [110] и [001] включают катионы Cs<sup>+</sup> (Рис.1). Большинство атомов Cs, Mn и P распределены вдоль осей  $a$  и  $b$  элементарной ячейки с псевдопериодами в пять раз меньшими значений параметров  $a$  и  $b$ . Псевдопериод нарушается, главным образом, расположением атомов кислорода, т.е. фактически ориентацией марганцевых и фосфорных тетраэдров. Рис. 2 демонстрирует связь между элементарной ячейкой изученной ранее ромбической  $\alpha$ -CsMnPO<sub>4</sub> модификации [Якубович и др., 1990] и базисной эл. яч. соразмерно модулированной моноклинной  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> фазы. Основное отличие их кристаллических структур связано с характером распределения кислорода в анионной подрешетке. В структуре  $\alpha$  фазы часть позиций атомов кислорода расщеплена, чего не наблюдается в  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub>. Предполагается, что возможен структурный переход второго рода между полиморфами, связанный с разворотом тетраэдров. При этом упорядочение атомов кислорода приводит к пятикратному увеличению параметров  $a$  и  $b$  элементарной ячейки в



случае  $\beta$ -фазы. Наблюдаемая модуляция последней может быть связана со стремлением двухвалентного марганца, находящегося в тетраэдрической координации, достроить полиэдр до наиболее энергетически выгодного кислородного окружения - пятивершинника.

Показано, что  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> является членом морфотропной серии фосфатов марганца AMnPO<sub>4</sub>, где A=Cs, Rb, K и Ag.

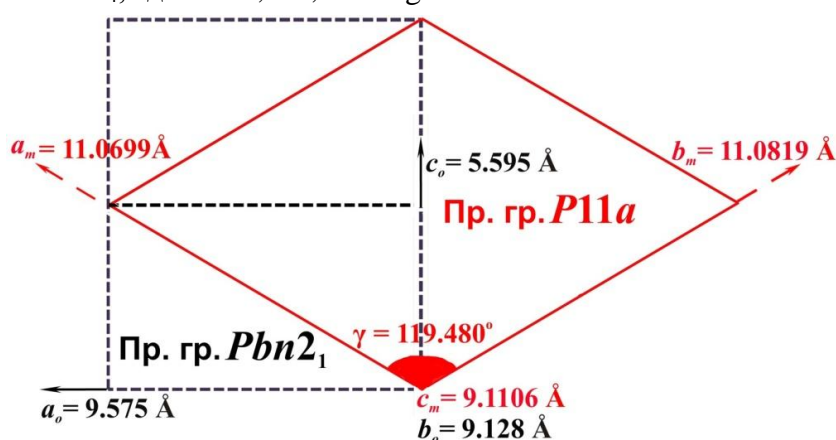


Рис. 2. Связь между элементарной и базисной элементарной ячейками ромбической  $\alpha$ - и моноклинной  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> модификаций, соответственно.

наблюдается расхождение кривых  $\chi(T)$ , полученных в режимах  $ZFC$  и  $FC$ , что может указывать на наличие слабой ферромагнитной компоненты в намагниченности  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> фазы. Об этом свидетельствует и вогнутый характер полевой кривой намагниченности при температуре  $T < T_N$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№18-29-12076, №18-03-00908).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bolotina N.B. et al. // *Acta Cryst.* 2019. В 75, DOI: 10.1107/S2052520619009296.
2. Inosov D.S. // *Advances in Physics.* 2018. 67:3. P. 149-252.
3. Якубович О.В. и др. // *Кристаллография.* 1990. Т. 35, № 1. С. 42–46.

Данные как намагниченности, так и удельной теплоемкости для  $\beta$ -CsMnPO<sub>4</sub> указывают на установление дальнего антиферромагнитного упорядочения при температуре ниже  $T_N = 4,5 \text{ K}$  с постоянной Вейсса  $\Theta = -2 \text{ K}$ , полученной из данных обработки кривой температурной зависимости магнитной восприимчивости. Вблизи температуры магнитного упорядочения

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$ *Шорец О.Ю.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>*1 – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, Санкт-Петербург, Россия,  
[olgayuryevnashorets@gmail.com](mailto:olgayuryevnashorets@gmail.com)

2 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Сульфаты имеют широкое применение при изготовлении различных материалов, в частности,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  используется для изготовления головок детекторов в ультразвуковой дефектоскопии и как компонент люминофоров. В сульфатах  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$  описано несколько фазовых переходов [Nilsson et al., 1980; Schulz et al., 1985], происходящих с изменением температуры.

Для изучения термических фазовых превращений и расширения для  $\text{LiKSO}_4$  использовали механическую смесь  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в соотношении 1:1.

Образцы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LiKSO}_4$  были исследованы методом терморентгенографии при нагревании до  $800^\circ\text{C}$  и охлаждении до  $40^\circ\text{C}$ . Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ( $\text{CuK}\alpha$ , 40кВ/30мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Условия съемки:  $20\text{--}800^\circ\text{C}$ , шаг от  $20^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ , средняя скорость нагревания  $50^\circ/\text{ч}$ ,  $2\theta=5\text{--}80^\circ$ . Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров тензора термического расширения проводили по программе ТТТ [Бубнова и др., 2013].

Сульфат лития при температуре  $500^\circ\text{C}$  переходит в высокотемпературную модификацию с пр.гр. *Fm3m*. Шихта при комнатной температуре и до  $400^\circ\text{C}$  содержит механическую смесь сульфатов лития и калия. Затем происходит фазовый переход низкотемпературной модификации сульфата лития в высокотемпературную. И уже при  $550^\circ\text{C}$  образец гомогенизируется в высокотемпературной модификации  $\text{LiKSO}_4$ . При охлаждении в районе  $450^\circ\text{C}$  происходит полиморфный переход  $\text{LiKSO}_4$  в низкотемпературную модификацию.

В ходе работы для всех исследуемых сульфатов были получены главные значения тензора теплового расширения полиморфов обеих фаз (пример представлен в таблице).

Таблица 1. Главные значения тензора теплового расширения низкотемпературной фазы  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (пр. гр.  $P2_1/c$ ) при некоторых температурах

t, °C	$\alpha_{11} (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_{22} (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_{33} (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_\beta (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_V (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$
30	27(2)	0(4)	12(4)	4(2)	39(1)
200	31(2)	8(4)	18(1)	4(2)	57(2)
500	38(3)	22(2)	27(3)	4.12(6)	87(5)

Значения  $\alpha_V$  для высокотемпературной модификации  $\text{LiKSO}_4$  и низкотемпературной  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  резко возрастает с повышением температуры.

Рентгенографические эксперименты осуществлялись в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12106).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С. и др. // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. С. 505–509.
2. Nilsson N. et. al. // *J. Phys.* 1980. 13. P. 641.
3. Schulz et. al. // *Acta Cryst.* 1985. B41. P. 21-26.

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРОСИЛИКАТА $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$

*Юхно В.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>*

1 – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской Академии Наук, Санкт-Петербург, [yukhno.valentina@gmail.com](mailto:yukhno.valentina@gmail.com)

В работе представлены результаты синтеза, исследования кристаллической структуры и термического расширения боросиликата  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ . Он впервые был обнаружен в [Suzuki; 1970]: приведены параметры элементарной ячейки низкотемпературной ( $\beta$ ) и высокотемпературной ( $\alpha$ ) полиморфов и их порошковые рентгенодифракционные данные; в [Fletcher; 1993] изучено фазообразование  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ , предложены иные элементарные ячейки обоих полиморфов. Однако структура ни одного из полиморфов не была определена.

Поликристаллический образец  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  получен методом твердофазных реакций из стехиометрической смеси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ . При высокотемпературной выдержке ( $1600^\circ\text{C}/3$  часа) зерна в таблетке перекристаллизовались, и были отобраны мелкие монокристаллы для рентгеноструктурного исследования. Боросиликат исследован методами ДСК, порошковой терморентгенографии, монокристалльной дифракции и методом Ритвельда.

Распределение рефлексов демонстрировало ряд особенностей, которые указывали на двойникование образца. Структура определена в пространственной группе  $P2_1/c$  с параметрами моноклинной ячейки  $a=14.059(9)$ ,  $b=6.834(5)$ ,  $c=10.597(7)\text{\AA}$ ,  $\beta=100.735(8)^\circ$ . Полное описание дифракционной картины возможно с использованием шести моноклинных доменов, три из которых связаны поворотом на  $120^\circ$  вокруг оси  $b$ , а три других связаны с ними поворотом вокруг оси  $c$  на  $180^\circ$ . При этом имеются как неперекрывающиеся рефлексы, так и перекрывающиеся. Среди последних одни представляют собой наложение рефлексов от двух доменов, а другие – от шести. Результатом такого псевдо-мероздрического двойникования является гексагональная симметрия дифракционной картины. Корректность структурной модели подтверждена уточнением методом Ритвельда.

Кристаллическая структура подобна структуре минерала сперрита  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{CO}_3$  и состоит из каркаса полиэдров  $[\text{CaO}_5]$  and  $[\text{CaO}_6]$ , в полостях которых расположены изолированные  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{BO}_3]$  группы. Основным отличием  $\beta$ - $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$  от структуры сперрита является наличие дополнительной, наполовину заселенной, позиции кальция, что связано с компенсацией зарядов  $\text{CO}_3^{2-} = \text{BO}_3^{3-} + 0.5\text{Ca}^{2+}$ .

Термическое расширение анизотропно:  $\alpha_{11}=10$ ,  $\alpha_{22}=16$ ,  $\alpha_{33}=12 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  при  $200^\circ\text{C}$ . Анизотропию термического расширения можно объяснить ориентацией жестких  $[\text{BO}_3]$  групп в структуре, в соответствии с основным принципом высокотемпературной кристаллохимии боратов [Бубнова, 2008; Bubnova, 2013]. Термическое расширение минимально в плоскости боратных треугольников, полиэдры  $[\text{BO}_3]$  ориентированы практически параллельно плоскости (010), которая совпадает с направлением минимального термического расширения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00887.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования".

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С. и др. // Наука – Санкт-Петербург, 2008.
2. Bubnova R.S. et al. // Z. Kristallogr. 2013. 228. P. b395.
3. Fletcher J. et al. // J. Mater. Sci. 1993. 28. P. 2677–2686.
4. Suzuki K. et al. // Yogyo Kyokaishi. 1970.78. P.189-195

## МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТА ЖЕЛЕЗА

Ягунов С.В.<sup>1</sup>, Мозиленец Ю.А.<sup>1</sup>, Селезнева К.А.<sup>1</sup>, Снегирёв Н.И.<sup>2</sup>, Стругацкий М.Б.<sup>1</sup>

1 – Физико-технический институт, ФГАОУ ВО «КФУ имени В.И.Вернадского», г.Симферополь

2 – Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, г. Москва

[yagupov@cfuv.ru](mailto:yagupov@cfuv.ru)

Борат железа  $\text{FeBO}_3$  является «прозрачным магнетиком» – кристаллом, обладающим прозрачностью в видимой области спектра и спонтанной намагниченностью при комнатной температуре [Diehl, 1984]. Он имеет структуру кальцита с пространственной симметрией  $R\bar{3}c$ . Благодаря уникальному сочетанию физических свойств [Velikov, 1974; Malakhovskii, 1976; Strugatsky, 2002; Afanasiev 2014], борат железа довольно чувствителен к внешним воздействиям магнитного поля, давления, света. Такие кристаллы представляют интерес с точки зрения возможных практических применений и фундаментальных исследований. Их можно использовать в качестве элементов магнитной памяти, магнитооптических и магнитоакустических преобразователей, датчиков слабых магнитных полей, давления и температуры.

Изоморфное замещение части ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами других металлов дает возможность изменять физические свойства бората железа и формировать новые, тем самым расширяя область возможного применения. Фундаментальные исследования кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$  (Me=Ga, Al, Ni, ...) позволяют более детально изучить магнитные свойства и, что наиболее ценно, этими свойствами управлять.

Целью данной работы является разработка и усовершенствование методики синтеза высокосовершенных изоструктурных борату железа композитных материалов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$  (Me=Ga, Al, Ni).

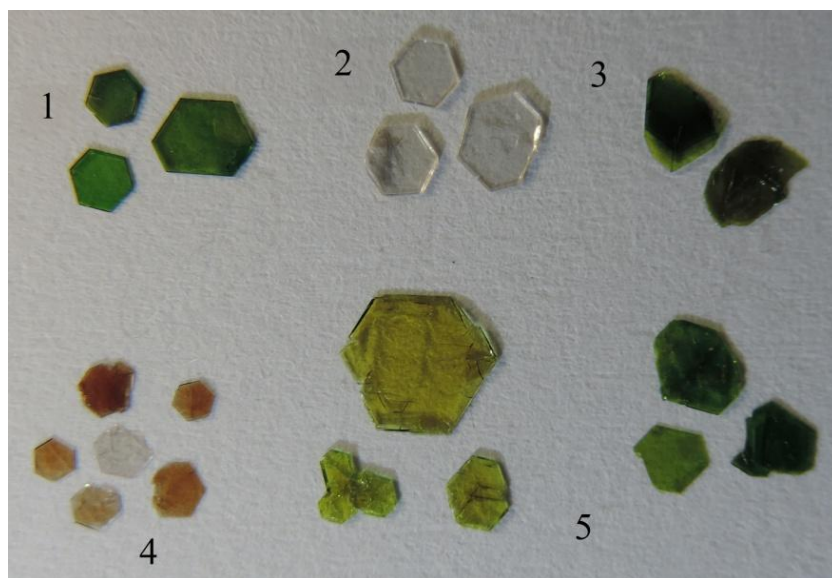


Рис. 1. Синтезированные монокристаллы: 1 –  $\text{FeBO}_3$ , 2 –  $\text{GaBO}_3$ , 3 –  $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{BO}_3$ , 4 –  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ , 5 –  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$ .

ростовой установки представлял собой отдельную технологическую задачу, так как остывающий раствор-расплав оказывает негативное влияние на полученные монокристаллы (возникают механические напряжения, разрушаются особо крупные кристаллы). В результате были разработаны два технологических режима для кристаллизации в открытом и закрытом тиглях.

При кристаллизации в открытом тигле синтез проводился на затравку. В высокотемпературный раствор-расплав опускался затравкодержатель, использование

Для синтеза монокристаллов был применен метод раствор-расплавной кристаллизации. Изменение исходных составов шихты для получения  $\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{BO}_3$  (Me=Ga, Al, Ni) с различными  $x$  потребовало разработки индивидуальных температурных режимов кристаллизации, при которых обеспечивается зародышеобразование и полноценный рост кристаллов. Кроме того, процесс извлечения синтезированных образцов из

которого в качестве перемешивающего устройства позволяет получить гомогенный высокотемпературный раствор-расплав. Равномерная подача кристаллообразующих компонентов к растущему кристаллу достигалась подбором скорости вращения затравкодержателя, который также служит зондом, позволяя контролировать зарождение необходимых кристаллических фаз. Несмотря на спонтанность раствор-расплавной кристаллизации, применение разработанного технологического режима позволяет управлять процессом синтеза.

Предложенная методика синтеза на затравку также дает возможность получить композитные материалы в виде магнитной пленки бората железа на диамагнитной подложке. В этом случае затравочным кристаллом служит диамагнитный кристалл, а тонкая пленка бората железа синтезируется методом жидкофазной эпитаксии.

Возможность слива раствор-расплава в тигель-крышку при высокой температуре является преимуществом синтеза в закрытом тигле. В ходе этого технологического режима, тигель с однородным раствор-расплавом накрывался платиновой фольгой, перфорированной небольшими отверстиями, и другим аналогичным тиглем (тигель-крышкой). При перевороте печи синтезированные образцы остаются на перфорированной фольге, что исключает риск возникновения механических напряжений в кристаллах при их охлаждении в раствор-расплаве. Следует отметить, что состав шихты для закрытого тигля отличается от состава, используемого при кристаллизации в открытом тигле.

В результате работы:

1. Усовершенствована технология синтеза, и получены высокосовершенные изоструктурные борату железа диамагнитно-разбавленные монокристаллы  $Fe_{1-x}Me_xVO_3$  ( $Me=Ga, Al$ ) (см.рис.1). Диамагнитное разбавление дает возможность экспериментально исследовать отдельные механизмы, формирующие магнитные свойства материалов. В зависимости от концентрации магнитных ионов различные внутрикристаллические поля, характеризующие эти механизмы, изменяются по-разному, поэтому существует возможность экспериментального разделения этих полей. Кроме того, изменяя соотношение между концентрациями парамагнитных и диамагнитных ионов, можно детально исследовать переход от магнитоупорядоченного к магнитонеупорядоченному состоянию.

2. Разработана методика получения тонкопленочных монокристаллов бората железа на изоструктурной диамагнитной подложке  $GaVO_3$ . Такая структура позволит, в частности, выполнить фундаментальные исследования природы поверхностного магнетизма [Néel, 1954], имеющего важное прикладное значение.

3. Получены монокристаллы  $Ga_{1-x}Ni_xVO_3$  (см.рис.1) с содержанием никеля 0,04-0,12%. Известно, что в кристаллах  $FeVO_3:Ni$  наблюдаются особые фотомагнитные эффекты – динамическая неустойчивость доменной структуры и фотомагнитная память [Fedorov, 1983]. Микроскопическая природа этих эффектов до сих пор неизвестна. Изоструктурные борату железа монокристаллы  $Ga_{1-x}Ni_xVO_3$ , где ионы никеля находятся в диамагнитной матрице ионов галлия, могут быть использованы для выяснения роли ионов никеля в формировании выше перечисленных эффектов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-32-90054 и №18-32-00210 «мол\_а» (модернизация лабораторной ростовой установки).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Afanasiev D. et all. // *Phys. Rev. Let.* 2014. 112. p.147403
2. Diehl R. et all. // *Current Topics in Materials Science ed. E Kaldis* 1984. 11. p.241
3. Fedorov Yu.M. et all. // *Pis'ma Zn. Eksp.Fiz.* 1983. 37. №3. p.134-136
4. Néel L. // *J. Phys. Radium.* 1954. 15. p.225
5. Malakhovskii A.V. et all. // *Phys. Status Solidi (b)* 1976. 74. K145
6. Strugatsky M.B. et all. // *JMMM* 2002. 241. p.330
7. Velikov L.V. et all. // *Sov. Phys. JETP* 1974. 39. p.909

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ И МОДУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ С ОДНОРОДНЫМИ И ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ КОМПЛЕКСАМИ

Ямнова Н.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва,  
[natalia-yamnova@yandex.ru](mailto:natalia-yamnova@yandex.ru)

Сравнительный кристаллохимический анализ [Ямнова, 2019<sup>1</sup>] исследованных силикатов грумантита  $\text{Na}[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , мегациклита  $\text{Na}_{16}\text{K}_2[\text{Si}_{18}\text{O}_{36}(\text{OH})_{18}]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ , ревдита  $\text{Na}_{16}[\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_5]_2[\text{Si}_8\text{O}_{15}(\text{OH})_6]\cdot(\text{OH})_{10}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ , интерсилита  $(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.75})\text{Na}_5\text{Mn}^{2+}(\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.25})[\text{Si}_{10}\text{O}_{24}(\text{OH})](\text{O},\text{OH})(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и минералов с близкими структурно-химическими характеристиками установил структурное подобие грумантита и уссингита, мегациклита и егоровита, интерсилита и минералов палыгорскитовой группы. Впервые определены возможные кристаллохимические механизмы экспериментально установленного

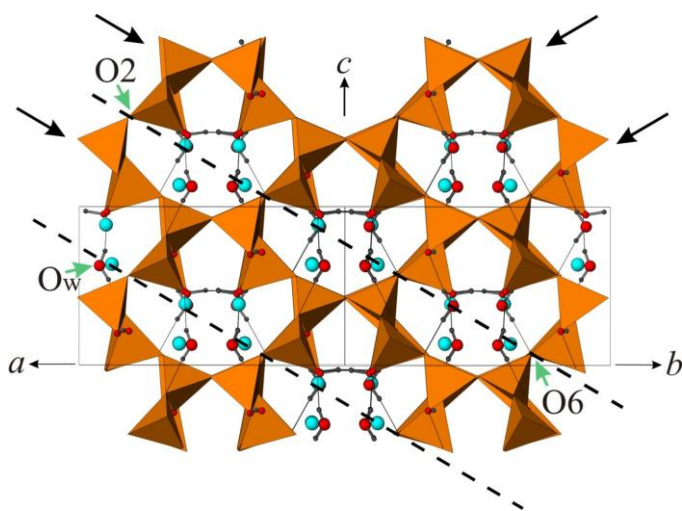


Рис.1. Разорванный каркас в структуре грумантита.

при нагреве до  $600^\circ\text{C}$  и последующей гидратации перехода грумантита в канемит, связанные с разрывом наименее прочных связей Si-O-Si в каркасе (рис.1) и вхождением в образовавшиеся полости дополнительных молекул воды. При данной трансформации сохраняется общий структурный фрагмент для обоих минералов – «батиститовая» цепочка. Однотипное взаимное расположение кольцевых и цепочечных кремнекислородных радикалов и октаэдрических мотивов в структурах мегациклита и егоровита [Зубкова и др., 2009] допускает возможные механизмы структурных трансформаций (рис.2).

В структуре интерсилита установлен новый тип слоя, отличающийся от слоев структур минералов группы палыгорскита присутствием в пироксеновой цепочке слоя дополнительного тетраэдра с полярной ориентацией. В рамках современных терминологий [Krivovichev, 2009; Vlatov et al., 2010] формула слоя  $[\text{Si}^4_6\text{Si}^8_2]$  или  $(5.6^2)(5^2.8)(5.6.8)^2(6^2.8)$ .

Среди силикатов близкие по конфигурации к интерсилиту слои характерны только для синтетического силиката состава  $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$  [Schmidmair et al., 2017]. В структуре интерсилита сохраняется характерный для минералов палыгорскитовой группы гетерополиэдрический каркас, построенный из

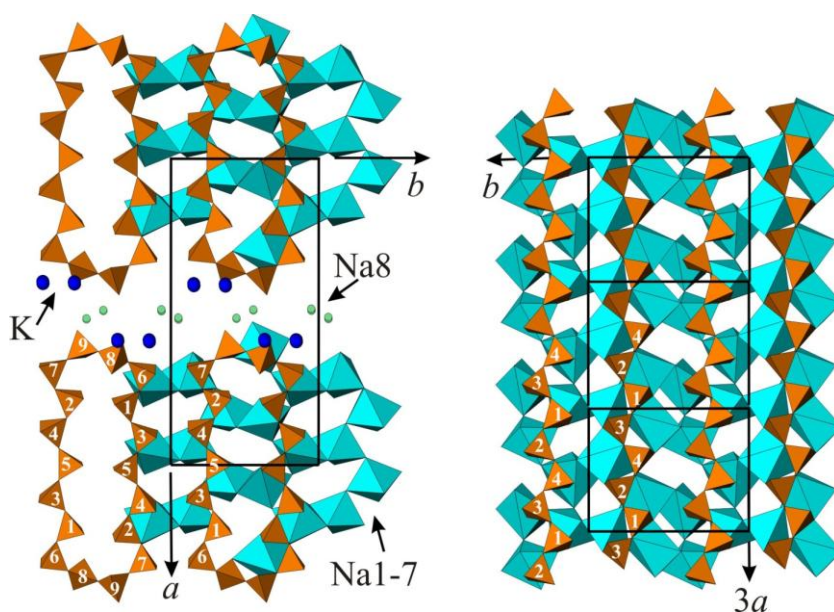


Рис.2. Расположение фрагментов в структурах мегациклита (левый) и егоровита (правый).

модулей  $[T_{\infty\infty}O_{\infty}T_{\infty\infty}]$ , каналы которого заполнены крупными щелочными катионами и молекулами воды.

По особенностям строения перротит

$(Na, Ca)_2(Ba, K)_2(Mn, Fe)_8[(Ti, Nb)_4O_4(OH)_2(Si_2O_7)_4](OH, F)_4$  представляет новый производный от бафертисита структурный тип, доминирующим строительным модулем которого являются трехслойные *НОН*-пакеты, центральная часть которых образована плотноупакованными слоями из связанных по общим ребрам *М*-октаэдров ( $M=Mn, Fe, Mg, Na$ ), а две периферийные – сетками из объединенных в диортогруппы *Si*-тетраэдров и *D*-октаэдров ( $D=Ti, Nb, Zr$ ). Объединение по общим вершинам соседних *НОН*-пакетов приводит к образованию псевдокаркасных структур с взаимно перпендикулярными каналами 2-х типов: большие заполнены  $Ba^+$  и  $K^+$ , меньшие –  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ .

Структуры триклинного  $NaK_2Fe_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2F(OH)_4$  и моноклинного  $K_2NaNa(Fe, Mn)_4Mg_2Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$  астрофиллитов построены из одноподобных с перротитом модулей – трехслойных *НОН*-пакетов, где (*H*)-слои образованы из чередующихся цепочечных радикалов  $[Si_4O_{12}]^{8-}$  и *Ti*-октаэдров (полуоктаэдров). В структуре моноклинного магнезиоастрофиллита впервые зафиксировано вхождение *Na* в одну из октаэдрических позиций. Формирование моноклинной структуры, как показал кристаллохимический анализ [Ямнова, 2019<sup>2</sup>], обусловлено доминированием *Mg*, участвующего в формировании *Mg*-октаэдрических лент, связанных с двумя пироксеновыми цепочками, – устойчивых фрагментов с одномерной периодичностью и наиболее прочными межатомными связями (рис.3). Это создает предпосылки для упорядочения мелких и крупных катионов в октаэдрах, что ограничивает варианты расположения периферийных *H*-слоев из-за необходимости соблюдения принципа соразмерности длин ребер октаэдров центрального *O*-слоя и расстояний между апикальными вершинами *H*-слоев. В триклинном астрофиллите таких ограничений нет из-за близких размеров октаэдров. В результате формируются два типа трехслойных *НОН*-пакетов, различающиеся взаимным расположением периферийных *H*-слоев: в триклинном астрофиллите они смещены друг относительно друга, а в моноклинном связаны поворотом вокруг оси  $2_1$ . Структурный тип триклинного астрофиллита реализован в девяти минеральных видах, различающихся по составу катионов в позициях октаэдрических слоев (*НОН*)-пакетов и каналах межпакетного пространства. Образование моноклинной структуры возможно только при условии повышенного содержания *Na* и *Mg*, поэтому магнезиоастрофиллит (лобановит) является пока единственным моноклинным *Mg*-содержащим минералом группы астрофиллита.

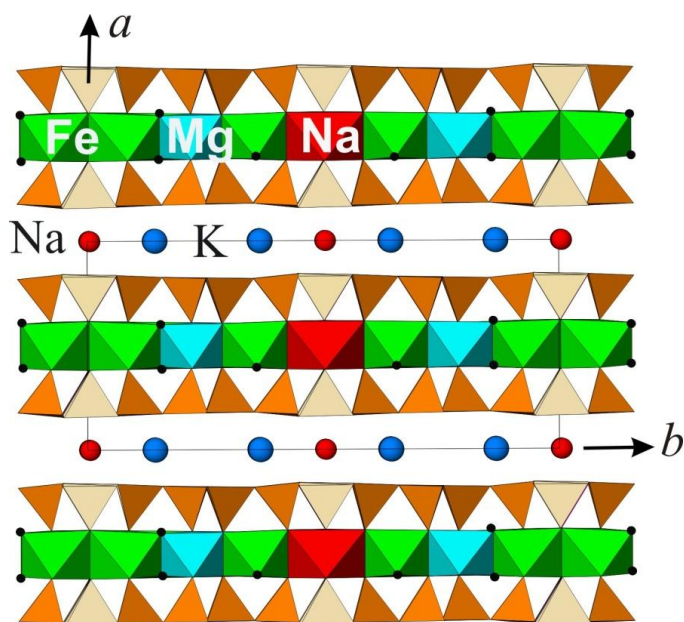


Рис.3. Моноклинная структура магнезиоастрофиллита (лобановита).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зубкова Н.В., Пеков И.В., Пушаровский Д.Ю., Казанцев С.С. // Докл. РАН. 2009. Т. 426(6). С. 797–801.
2. Ямнова Н.А. // в сб. Проблемы кристаллологии. Вып.7. Изд-во М.: ГЕОС. 2019<sup>1</sup>. С.149-170.
3. Ямнова Н.А. Кристаллохимия, кристаллогенезис и трансформации новых минералов и синтетических соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов // Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. геол.-мин. наук. Москва. 2019<sup>2</sup>.
4. Blatov V.A., O’Keeffe M., Proserpio D.M. // Cryst. Eng. Comm. 2010. 12. P. 44–48.
5. Krivovichev S.V. Structural crystallography of inorganic oxysalts: // Oxford University Press. 2009. 326 pp.
6. Schmidmair D., Kahlenberg V., Praxmarer A., Perfler L., Mair Ph. // J. Solid State Chem. 2017. V. 253. P. 336–346.



## СПИСОК АВТОРОВ

Аксенов С.М.	45	Ковалев В.Н.	<u>63</u>
Алексеева О.А.	96, 98	Копорулина Е.В.	<u>65</u>
Антипов Е.В.	<u>9</u>	Кориневская Г.Г.	<u>67</u>
Антонов Д.И.	51	Кочеткова Е.М.	53, <u>69</u>
Артамонова А.А.	<u>31</u> , 53	Кошлякова Н.Н.	<u>71</u>
Артемов В.В.	96, 98	Кржижановская М.Г.	34
Асабина Е.А.	36, 43, 81, 88, 93	Кривовичев С.В.	<u>15</u>
Бабаев Е.В.	102	Крикунова П.В.	<u>73</u>
Бакакин В.В.	<u>18</u> , <u>32</u>	Круглов А.И.	62
Белоконева Е.Л.	12, 26	Ксенофонтов Д.А.	31
Бирюков Я.П.	<u>34</u> , 48	Кузьмин Н.Н.	<u>75</u>
Блатов В.А.	<u>10</u>	Кузьмичева Г.М.	<u>22</u>
Блудов А.Н.	75	Лавренев Д.А.	<u>77</u>
Бойцова О.В.	<u>35</u>	Лазарева Н.Ф.	56
Боков А.И.	88	Леонюк Н.И.	65, 75
Болдырев К.Н.	75	Логинов Д. В.	<u>79</u>
Болотина Н.В.	104	Логинова С. В.	79
Боровикова Е.Ю.	45, 77, 88	Любутин И.С.	58, 98
Босак А.А.	35	Майоров П.А.	<u>81</u>
Бубнова Р.С.	<u>11</u> , 34, 38, 48, 106, 107	Макаревич А.М.	35
Бутрина О.В.	<u>36</u>	Мальцев В.В.	65, 75
Бычков А.Ю.	31	Марченко Е.И.	12, <u>83</u>
Васильев А.Н.	104	Межуева А.А.	53, 60
Вергасова Л.П.	103	Мельникова Н.А.	103
Волков А.С.	45, 49, 69	Миронов В.С.	58
Волков С.Н.	<u>38</u> , 107	Могиленец Ю.А.	<u>108</u>
Волкова Е.А.	65	Мурин И.В.	103
Гаврилюк А.Г.	58	Оганов А.Р.	62, <u>85</u>
Голованова О.А.	<u>39</u> , <u>41</u> , 90	Паулиш Н. А.	<u>86</u>
Гостищева Н.Д.	53	Пеков И.В.	31, 71
Григорьева О.П.	<u>43</u>	Петров А.А.	56, 83
Гудим И.А.	96	Петьков В.И.	36, 43, 77, 81, <u>88</u> , 93
Гурбанова О.А.	<u>45</u>	Пикулев В.Б.	79
Демина С.В.	<u>48</u>	Поволоцкий А.В.	34
Димитрова О.В.	45, <u>49</u> , 69	Правильникова Т.И.	<u>90</u>
Дмитриенко А.С.	88	Пушаровский Д.Ю.	31
Дудникова В.Б.	<u>51</u>	Рабинович А.Л.	24
Евстигнеева Т.Л.	60	Рыбаков В. Б.	102
Еремин Н.Н.	<u>12</u> , 51, <u>53</u> , 83, 101	Седов В.А.	<u>93</u>
Еремина Т.А.	12	Селезнева К.А.	108
Жариков Е.В.	51	Семенов Д.В.	62
Зельбст Э.А.	<u>55</u> , <u>56</u> , 61	Серёткин Ю.В.	32
Золотарев А.А.	60	Смирнова Е.С.	<u>96</u> , 98
Зубкова Н.В.	31, 71	Снегирёв Н.И.	<u>98</u> , 108
Иванова А.Г.	<u>58</u>	Сомов Н.В.	<u>77</u> , <u>100</u>
Иванова Л.А.	61	Старчиков С.С.	58
Каримова О.В.	<u>60</u>	Стругацкий М.Б.	98, 108
Кашаев А.А.	55, <u>61</u>	Талис А.Л.	<u>24</u>
Квашнин А.Г.	<u>62</u>	Тарасов А.Б.	83
Кирюхина Г.В.	<u>20</u> , 69	Топникова А.П.	<u>26</u>

### СПИСОК АВТОРОВ

Троян И.А.	58
Уланова А.С.	<b><u>101</u></b>
Фатеев С.А.	83
Фекличева Е. М.	<b><u>102</u></b>
Филатов С.К.	<b><u>11</u></b> , 34, 48, 103, 106
Хмеленин Д.Н.	96
Чаркин Д.О.	38
Чупрунов Е.В.	<b><u>16</u></b> , 100
Шаблинский А.П.	48, <b><u>103</u></b>
Шванская Л.В.	<b><u>28</u></b> , 73, <b><u>104</u></b>
Шорец О.Ю.	<b><u>106</u></b>
Южно В.А.	<b><u>107</u></b>
Ягупов С.В.	108
Якубович О.В.	20, 69, 104
Ямнова Н.А.	45, <b><u>110</u></b>
Япаскурт В.О.	31