

**Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова**

**Факультет наук о материалах**

**Кафедра неорганической химии**

**Лаборатория направленного неорганического синтеза**

**Синтез и диагностика разнокатионных  
галогенпентаборатов с хильгардитной  
структурой**

Выполнила:

студентка 3 курса ФНМ

Егорова Б. В.

Руководитель:

д. х. н., проф. Долгих В. А.

**Москва**

**2007**

## **Введение.**

После создания источников лазерного излучения были открыты явления взаимодействия лазерного излучения с кристаллическими веществами. В частности, было обнаружено, что при прохождении лазерного луча через некоторые кристаллы (например, кварца) в выходящем потоке наряду с начальным наблюдается поток света с удвоенной частотой. С тех пор это явление (именуемое генерацией второй гармоники – ГВГ) нашло широкое применение в различных областях техники.

В настоящее время с ним связывают возможность решения одной из острых проблем фотоники - создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра. Ввиду крайне невысокого времени жизни оптически активной среды и необходимости интенсивного возбуждения электронов, прямое генерирование лазера рассматриваемого частотного диапазона в кристаллической среде представляется нереализуемой задачей. Основной путь создания твердотельного УФ источника на сегодняшний день связывают с использованием эффекта ГВГ, чтобы с его помощью конвертировать излучение стандартного лазерного источника в УФ излучение. Поэтому поиск кристаллов, пригодных в качестве материалов для таких конверторов, составляет одну из актуальных проблем фундаментального материаловедения.

В качестве ключевого материала для таких конверторов рассматриваются бораты, ввиду очень широкого интервала их спектральной прозрачности и высокой лучевой стойкости, однако большинство из них обладает низкой нелинейно-оптической восприимчивостью.

Недавно было обнаружено, что одним из перспективных в этом отношении соединений является бромборат свинца  $Pb_2B_5O_9Br$ , обладающий уникальным сочетанием параметров с точки зрения использования его в качестве материала обсуждаемых конверторов. Интенсивности сигнала ГВГ, измеренные на образцах аналогичных соединений кальция, стронция, бария, европия, оказались на порядок ниже по сравнению с наблюдаемыми у свинцовых производных (табл. 1). Полагают, что отмеченная аномалия связана с наличием у свинца неподеленной электронной пары. Тогда существенное воздействие на НЛО свойства должна оказать частичная замена  $Pb^{2+}$  каким-либо другим катионом без неподеленной пары.

Таблица 1

Кристаллографические и НЛО параметры соединений с хильгардитной структурой.

Соединение	Пр гр	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$I_{2\theta}/I_{2\theta}(\text{SiO}_2)$
$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11.26	11.13	6.300	4
		11.257(8)	11.138(7)	6.12(9)	
$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.39(7)	11.25(3)	6.29(3)	5
$\text{Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	P4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2	11.35	11.35	6.50	-
$\text{Sr}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.50	11.38	6.48	-
$\text{Ba}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	P4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2	11.58	11.58	6.69	-
$\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnn2	11.364	11.301	6.504	-
$\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.503	11.382	6.484	-
$\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.59	11.68	6.64	32
$\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pnmm	11.38	11.31	6.498	7
		11.401(6)	11.323(4)	6.504(6)	
$\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$	Pmm2	11.32	11.32	6.536	20
		11.414(9)	11.410(3)	6.583(6)	
$\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}$	Pnn2	11.524	11.431	6.5399	80
		11.510(1)	11.419(1)	6.530(4)	

В соответствии с этим постулатом, в данной работе была предпринята попытка синтеза, рентгенографической и ГВГ диагностики катионсмешанных галогенборатов состава  $\text{Pb}_{2-x}\text{M}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{L}$ , где  $\text{M} = \text{Eu}, \text{Sr}$ ;  $\text{L} = \text{Cl}$ .

### Экспериментальная часть.

#### 1. Синтез однокатионных хильгардитов.

##### 1.1. Синтез $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ .

Описанные в литературе методы синтеза указанного в подзаголовке соединения включают в свой цикл трудоемкие процессы обезвоживания кристаллогидрата трихлорида европия (III) с последующим восстановлением водородом для получения  $\text{EuCl}_2$  (чрезвычайно гигроскопического продукта). Мы в основу нашей методики положили другую схему:  $4\text{Eu} + \text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{EuOCl} + 15\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow 6\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  (1)

В качестве исходных веществ использовали  $\text{EuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , металлический Eu. Все реактивы ХЧ.

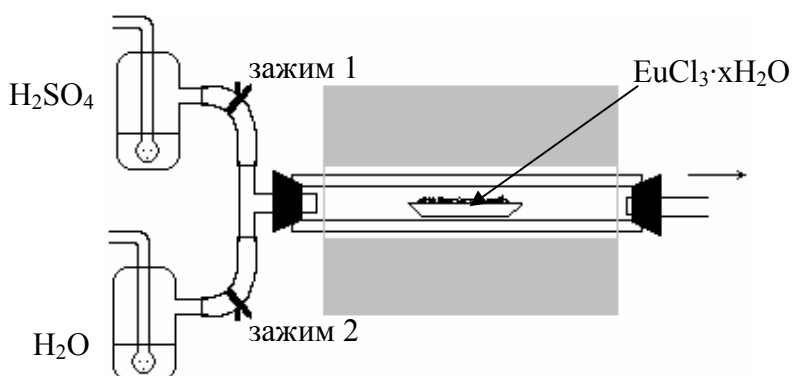
Перечисленные выше заводские реактивы подвергали предварительной обработке:

- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  перед проведением основного синтеза прокаливали для его декарбонизации при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 24 часов.

- $V_2O_3$  получали непосредственно перед взятием навесок прокаливанием на газовой горелке  $H_3BO_3$  в алундовом тигле. В результате дегидратации кислоты получали расплавленный оксид, который вытягивали металлическим шпателем в виде тонких стеклообразных нитей и перетирали их в алундовой ступке.

- Металлический Eu, хранившийся в керосине, промывали в гептане, высушивали (с помощью фильтровальной бумаги), переносили в камеру, продуваемую аргоном, и измельчали в атмосфере аргона необходимое количество европия.

Необходимый в соответствии со схемой (1)  $EuOCl$  готовили следующим образом: трихлорид-кристаллогидрат  $EuCl_3 \cdot xH_2O$  насыпали в алундовую лодочку, которую размещали далее в горизонтальном кварцевом реакторе, находящемся в электрической высокотемпературной камерной печи ПВК 1, 4-8 (рис. 1). Через реактор продували поток влажного воздуха (через промывалку с  $H_2O$  – рис.1), нагревали (за 0,5 часа) реактор до температуры  $500^\circ C$  и выдерживали его при этих условиях в течение 4,5 часов. Затем ток воздуха через нижнюю промывалку (рис. 1) перекрывали и проводили охлаждение в режиме остывающей печи в токе сухого воздуха (поток воздуха переключен на промывалку с  $H_2SO_4$  – рис.1).



**Рис. 1. Схема установки для синтеза  $EuOCl$ .**

РФА показал, что конечный продукт представлял собой искомую фазу  $EuOCl$ .

Подготовленные описанным образом исходные вещества, взятые в стехиометрическом соотношении в соответствии с уравнением 1, перемешивали, перетирали в агатовой ступке и переносили в тигель, запаянный в вакуумированную кварцевую ампулу. В связи с тем, что европиевый хильгардит имеет высокую температуру плавления, синтез проводили при  $1000^\circ C$  с последующим медленным охлаждением со скоростью 3,5 град/ч (табл.2), чтобы избежать стеклообразования, характерного для боратных систем.

Таблица 2

Режим отжига шихты номинального состава  $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 

T°С	25-1000	1000	1000-900	900-850	850-800	800-770	770-720	720	720-650	650-600	600-550
вр, ч	10	5	17	17	17	17	17	17	17	17	17

Согласно данным РФА конечного продукта, образец представлял собой практически монофазный  $\text{Eu}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  (из 26 линий остались непроиндексированными лишь 3 слабые).

### 1.2. Синтез $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ .

В основу получения свинцового хильгардита положили иную схему:



При таком варианте все операции по приготовлению шихты могли проводить на воздухе. Учитывая относительно низкую температуру плавления целевого соединения ( $<800^\circ\text{C}$ ), температуру твердофазного отжига следовало ограничить  $\sim 700^\circ\text{C}$ . При этих условиях можно пренебречь возможностью изменения шихты за счет улетучивания какого-либо компонента и вести синтез в открытом сосуде на воздухе. Однако отсутствие процесса частичного окисления  $\text{Pb(II)}$  в  $\text{Pb(IV)}$  в таком случае целесообразно было подтвердить эмпирически.

В качестве исходных веществ использовали  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{PbO}$  (желтая модификация). Все реактивы ХЧ.

Необходимый по схеме (2) прекурсор  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  получали из оксида свинца и борной кислоты:  $\text{PbO} + 4\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{PbB}_4\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  (3)

Смесь стехиометрических (по уравнению 3) количеств исходных компонентов загружали в алундовый тигель и ожигали в печи «Снол» по ступенчатому режиму (табл. 3). Первая ступень соответствовала температуре плавления  $\text{B}_2\text{O}_3$ , при которой оксид бора,

Таблица 3

Режим отжига шихты ( $\text{PbO} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$ )

T°С	25-455	455	Образец охлажден, перетерт и поставлен вновь на отжиг	25-680	680	680-25
Время, ч	2	59		3.3	58.3	Режим остывающей печи

реагируя с оксидом свинца, формирует твердофазные прекурсоры. Этому предшествует этап дегидратации борной кислоты, сопровождающейся «вспениванием» образца, обуславливающим неоднородное распределение частиц по массе продукта. Поэтому в качестве необходимого шага в режиме обработки шихты предусматривали промежуточное перетирание образца.

РФА подтвердил соответствие конечного продукта искомому соединению.

Из полученного описанным способом  $PbB_4O_7$  и охарактеризованных выше  $PbO$  и  $PbCl_2$  приготовили две идентичные стехиометрические (по уравнению 2) смеси. Одну из них поместили в открытый алундовый тигель, другую - в тигель, запаянный в кварцевую ампулу. Последнюю вакуумировали ( $10^{-2}$  мм рт ст) и отпаяли пламенем кислородной горелки. Режим отжига (табл. 4) подбирали так, чтобы обеспечить твердофазный синтез. Температура первой ступени была выбрана

**Таблица 4**

Режим отжига шихты номинального состава  $Pb_2B_5O_9Cl$

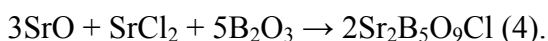
Т°С	25-450	450	450-600	600-700	700	700-450
время, ч	2	4	2	2	72	24

близкой к температуре плавления  $PbCl_2$  ( $501^\circ C$ ), при которой скорости твердофазных реакций с участием хлорида максимальны, а улетучивание этого компонента практически отсутствует. Далее температуру поднимали ( $600^\circ C$ ) выше точки плавления хлорида и после непродолжительной выдержки, выходили на конечную температуру  $700^\circ C$ .

Рентгенограммы конечных продуктов отжига в открытом тигле и в тигле в вакуумированной кварцевой ампуле были совершенно идентичны и соответствовали искомой хильгардитной фазе. Отсюда следовал также вывод об отсутствии при использованных температурах процесса окисления свинца и, тем самым, возможности получения фаз с участием свинцового хильгардита в открытых реакторах.

### *1.3. Синтез $Sr_2B_5O_9Cl$ .*

Синтез указанного соединения осуществляли в соответствии со схемой:



В качестве исходных веществ использовали  $SrCO_3$ ,  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $H_3BO_3$ . Все реактивы ХЧ.

- $SrO$  получали прокаливанием при  $1100^\circ C$  карбоната стронция в течение 24 часов.
- $SrCl_2$  получали дегидратацией  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$  путем прокалывания кристаллогидрата на газовой горелке непосредственно перед взятием навесок.
- $B_2O_3$  получали аналогично тому, как это проводили при синтезе европиевого хильгардита (1.1).

Из охарактеризованных выше веществ готовили стехиометрическую смесь исходных продуктов согласно уравнению 4 и смесь с (20%) избытком хлорида. Последний добавляли из соображений о возможности испарения этого компонента при планируемых достаточно высоких температурах и легкости отмывки излишка из конечного продукта водой.

Обе навески взяты в сухой камере, перетерты в алундовой ступке, каждая помещена в тигель, запаянный в кварцевую ампулу. Эти ампулы вакуумированы ( $p=10^{-2}$  мм рт. ст.) и отпаяны пламенем кислородной горелки. Отжиг обеих смесей проводили в одной печи по режиму, представленному в таблице 5, который предусматривал медленное охлаждение образцов до температуры  $700^{\circ}\text{C}$ , при которой в стехиометрической смеси должны присутствовать только твердофазные продукты, а в другой шихте наряду с ними - расплав хлорида. Эти условия, на наш взгляд, были достаточными, чтобы избежать процесса стеклообразования.

**Таблица 5**

Режим отжига смесей номинального состава  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  и  $(\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}+\text{SrCl}_2)$

Т°С	25- 950	950	950- 945	945- 940	940- 935	935- 920	920- 910	910- 900	900- 800	800- 700
время, ч	10	59	12	15	24	40	9	12	24	24

По окончании отжига стехиометрическую смесь перетерли и отобрали пробу на РФА, а другой продукт после перетирания отмывали водой для удаления остатков  $\text{SrCl}_2$ , высушивали, после чего отобрали пробу на РФА. Рентгенограммы обоих описанных образцов оказались идентичными друг другу и соответствующими искомой фазе.

## 2. Синтез смешаннокатионных хильгардитных соединений.

### 2.1. Поиск соединений с общим составом $\text{PbMB}_5\text{O}_9\text{Cl}$ ( $M = \text{Eu}, \text{Sr}$ ).

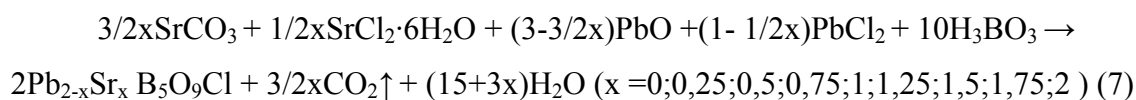
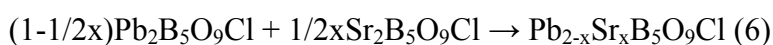
Хильгардитные соединения, получение которых описано выше, использовали как компоненты смесей для поискового синтеза смешаннокатионных соединений, в соответствии со схемой:  $\text{Pb}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} + \text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} \rightarrow 2\text{PbMB}_5\text{O}_9\text{Cl}$  ( $M = \text{Eu}, \text{Sr}$ ) (5)

Стехиометрические смеси (согласно уравнению 5) перетерли в агатовой ступке и помещали в алундовые тигли, запаянные в кварцевые ампулы. Отжиг проводили по программе, которая включала два шага: 1) выйти на  $700^{\circ}\text{C}$  за 6 часов; 2) держать  $700^{\circ}\text{C}$  в течение 60 часов, после чего охлаждение в режиме выключенной печи.

Рентгенограммы обоих конечных продуктов практически полностью проиндцированы в предположении хильгардитной ромбической ячейки, что свидетельствует о том, что нам удалось получить новые хильгардитные фазы с двумя типами катионов. Слабые примесные линии на двух обсуждаемых рентгенограммах не совпадают между собой, и могут быть соотнесены в одном случае с европиевым, в другом – со стронциевым пентаборатхлоридом.

### 2.2. Поиск соединений с общим составом $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ ( $x=0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75$ ).

Далее в рамках свинец-стронциевой системы попробовали получить смешаннокатионные соединения с шагом 0,25 по приведенным ниже общим схемам 6,7:



Синтезы, отвечающие схеме 6, проводили в условиях, аналогичных п. 2.1.

Реакции, соответствующие общему уравнению 7, в одном случае проводили в открытых алундовых тиглях на воздухе, отжигали в 3 этапа: нагревали до 700°C, выдерживали 700°C 120 часов, затем охлаждали, перетирали и опять отжигали. В другом случае также выдерживали 120 часов при 700°C, а затем закаляли на воздухе.

Идентификация конечных продуктов, проведенная методом РФА, подтвердила их принадлежность к структуре хильгардита и указала на незначительное присутствие примесей боратов металлов.

### 3. Тестирование новых соединений методом ГВГ

Все исходные хильгардитные пентаборатхлориды и полученные нами новые разнокатионные соединения тестировали методом ГВГ (измерения проведены Плачиндой П.А и Стефановичем С.Ю.). Следует подчеркнуть, что при измерении интенсивности сигнала ГВГ на порошке конечный результат будет зависеть еще и от степени дисперсности образца. Поэтому количественное сопоставление параметров ГВГ требует стандартизации всех условий съемки, в том числе и монодисперсности образцов, что вызывает трудности сопоставления информации, полученной из разных источников. В связи с изложенным, мы провели тестирование наших фаз (табл. 6) на стандартизированных в каждой серии образцах, что дает нам основание количественного сравнения интенсивностей сигнала в рядах Pb-PbEu-Eu и Pb-PbSr-Sr хильгардитных соединений.

Из табл. 6 следует, что замена свинца на европий в хильгардитном кристалле «подавила» эффективность ГВГ исходного свинцового соединения, в то время как в стронциевой системе смешаннокатионное соединение обладает приблизительно средней величиной сигнала ГВГ по сравнению с исходными хильгардитными фазами.

**Таблица 6**

Интенсивность ( $I_{2\omega}$ ) сигнала второй гармоники (в отн. ед. по кварцу  $I_{2\omega(\text{SiO}_2)}$ ), генерируемого поликристаллическими образцами  $\text{Pb}_{2-x}\text{M}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  ( $\text{M}=\text{Eu}, \text{Sr}$ )

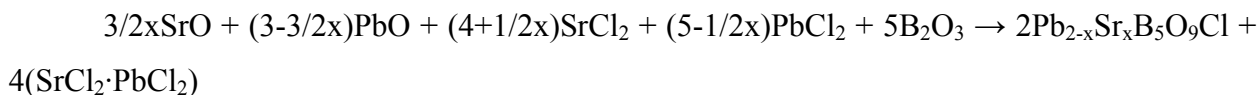
x	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2
$I_{2\omega}/I_{2\omega(\text{SiO}_2)}, \text{M}=\text{Eu}$	27	-	-	-	2,5	-	-	-	2,3
$I_{2\omega}/I_{2\omega(\text{SiO}_2)}, \text{M}=\text{Sr}$	60	55	48	42	32	27	18	12	8



#### 4. Попытка получения кристаллов $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl(x=0; 1; 2)$ .

Для получения кристаллов указанных в подзаголовке воспользовались методом «из раствора в расплаве». В качестве флюса применяли избыток эквимольной смеси хлоридов свинца и стронция.

Состав шихты определяли в соответствии со следующей схемой процесса:



Все навески взяты в сухой камере, продуваемой аргоном, перетерты в алундовой ступке и помещены в алундовые тигли, запаянные в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали ( $p=10^{-2}$  мм рт. ст.) и отпаяли. Режимы отжига (табл. 7, 8, 9) обеспечивал охлаждение расплава со скоростью  $\sim 2 - 3$  град/ч.

**Таблица 7**

Режим отжига образца номинального состава  $PbSrB_5O_9Cl + n(SrCl_2 \cdot PbCl_2)$ .

Т°С	25-1000	1000	1000-950	950-900	900-850	850-800	800-750	750-700
время, ч	14	1.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5

**Таблица 8**

Режим отжига шихты номинального состава  $Pb_2B_5O_9Cl + PbCl_2$

Т°С	25-900	900	900-825	825-750	750-675	675-600	600-525	525-450
время, ч	10	1.5	16	16	16	16	16	16

**Таблица 9**

Режим отжига шихты номинального состава  $Sr_2B_5O_9Cl + SrCl_2$

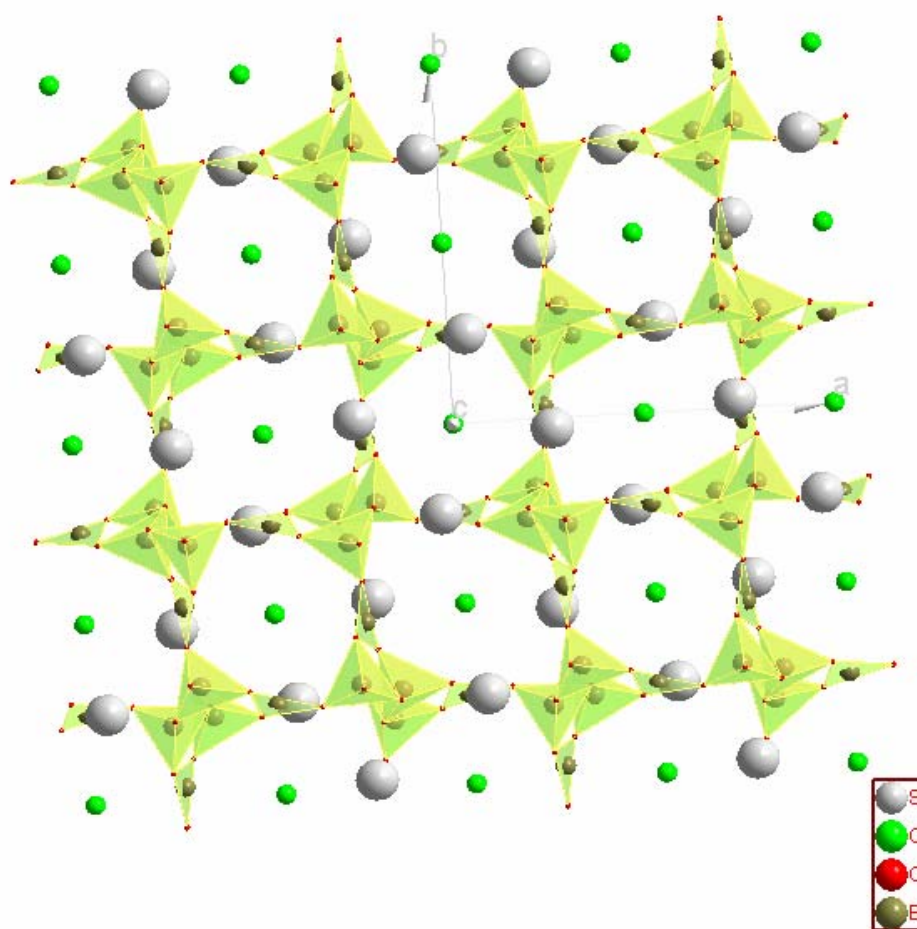
Т°С	25-1100	1100	1100-1060	1060-1027	1027-994	994-961	961-928	928-895
время, ч	10	1.5	16	16	16	16	16	16

Конечные продукты представляли собой серые массы, на поверхности которых сформировалось много прозрачных пластинчатых кристаллов. Из них удалось отобрать кристаллы, пригодные для структурного анализа. Рентгеновскую съемку осуществили на дифрактометре CAD-4. Съемка и расшифровка структур проведены Оленевым А.В. Кристаллы, выращенные из раствора в расплаве смеси хлоридов стронция свинца, диагностировали на содержание тяжелых элементов методом EDX анализа. Все они характеризовались очень низким содержанием свинца ( $Pb/Sr=1/30; 1/40$ ). Поэтому установить характер распределения разных катионов в решетке хильгардита на основе монокристалльных рентгеновских данных не представлялось возможным.

Полное решение структуры  $M_2B_5O_9Cl$  ( $M = Pb, Sr$ ) показало, что эти соединения являются типичными представителями класса хильгардита. Структура их построена из

боркислородного каркаса, содержащего сквозные каналы, в которых размещены атомы хлора и металла (рис. 2). Структура содержит две кристаллографически независимые катионные позиции.

Структура синтезированных нами фаз ранее не была описана, поэтому эта информация – пополнение банка структурных данных хильгардитного семейства. Однако она не проливает свет на характер распределения металлов в решетке двухкатионных кристаллов.



**Рис. 2 Кристаллическая структура  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$**

#### **5. Рентгеноструктурный анализ смешаннокатионных фаз на поликристаллических образцах.**

Так как получить кристалл смешаннокатионного соединения не удалось, мы подвергли рентгеноструктурному анализу по Ритвельду поликристаллические образцы  $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$  ( $x=1; 1,5; 1,75$ ). Уточненные при этом параметры элементарной ячейки приведены в табл. 10. Анализ распределения металлов по катионным позициям

Таблица 10

Уточнение параметров элементарной ячейки некоторых поликристаллических образцов.

Соединение	пр. гр.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	wRp	Rp
Pb <sub>0,5</sub> Sr <sub>1,5</sub> B <sub>5</sub> O <sub>9</sub> Cl	Pnn2	11,38386(15)	11,33300(15)	6,51147(8)	6,47	4,57
Pb <sub>0,25</sub> Sr <sub>1,75</sub> B <sub>5</sub> O <sub>9</sub> Cl	Pnn2	11,38173(13)	11,32688(13)	6,50288(8)	6,18	4,72
PbSrB <sub>5</sub> O <sub>9</sub> Cl	Pnn2	11,3513(3)	11,3664(4)	6,5271(1)	10,85	7,78

показал, что для соединений с  $x=1,5$  и  $1,75$  реализуется их статистическое распределение по двум кристаллографически независимым позициям, в то время как для соединения с  $x=1$  наблюдается тенденция к упорядочению: каждая позиция преимущественно заселяется определенным катионом.

### Обсуждение результатов.

В ходе выполнения работы нами получены первые смешаннокатионные хильгардитные соединения  $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$  ( $M=Sr$   $x=0,25;0,5;0,75;1;1,25;1,5;1,75$ ;  $M=Eu$   $x=1$ ). В литературе высказывалась мысль о том, что какой-либо конкретный боратный анион стабилизируется лишь определенным набором катионов, усредненный радиус и сила льюисовских кислот которых попадают в заданный интервал значений. Поскольку каждый из использованных нами катионов попадает в перечень пригодных для стабилизации хильгардитных радикалов, то, очевидно, и усредненные величины упомянутых параметров для каждой пары этих катионов удовлетворяют требованию. С этих позиций полученный нами результат является закономерным.

Однако характер изменения параметров элементарных ячеек в рядах хильгардитных пентаборатхлоридов Pb-PbEu-Eu и Pb-PbSr-Sr не тривиален (рис. 3). Если

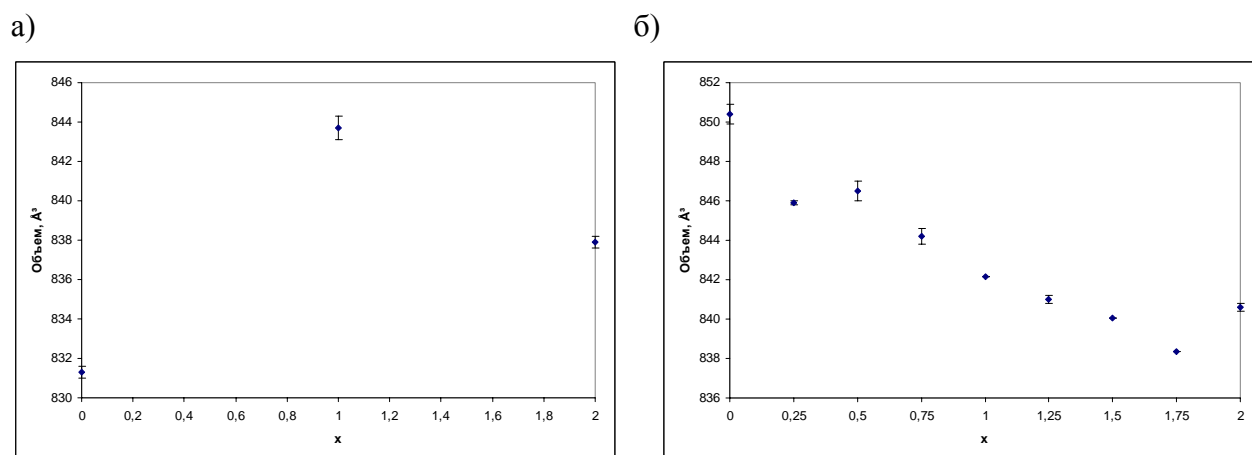


Рис.3. Объемы элементарных ячеек фаз  $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$  ( а)  $M=Eu$ ; б)  $M=Sr$ )

предположить образование непрерывных твердых растворов между двумя изоструктурными соединениями, то значения параметров элементарных ячеек

двухкатионных соединений должны лежать на прямой, соединяющей точки соответствующих величин исходных компонентов (закон Вегарда). Однако из рисунков следует отклонение параметров от указанной зависимости, особенно резкое в европиевой системе. Положительное отклонение может быть связано с упорядочением разнородных катионов в металлических позициях хильгардитной структуры.

Эту гипотезу косвенно подтверждают результаты тестирования ГВГ наших фаз.

Проявление оптической нелинейности связывают с наличием в структурах сильно асимметричных связей, когда поляризуемая электронная плотность находится большей частью по одну сторону от центрального атома. Двухвалентный свинец, обладающий легко поляризуемой неподеленной парой, является в этом смысле наиболее характерным. Длины связей Pb-O не демонстрируют полярного распределения, однако связи Pb(1) с атомами брома резко асимметричны, и поэтому именно этот атом вносит основной вклад в аномальную величину ГВГ сигнала. Тогда при строго упорядоченном распределении свинца и европия, при котором европий занимает позицию Pb(1), мы должны получить резкое падение эффективности ГВГ (на уровне европиевой фазы), что и наблюдаем в эксперименте.

С этих же позиций может быть истолкована совокупность рентгенографических и ГВГ данных по свинец-стронциевой системе, но в предположении меньшей степени упорядочения разнородных металлов в решетке двухкатионной фазы.

### **Выводы:**

1. Синтезированы и рентгенографически охарактеризованы галогенбораты  $M_2B_5O_9Cl$  ( $M = Pb, Eu, Sr$ ). Выращены монокристаллы для  $M = Pb, Sr$ , на которых решены структуры этих фаз.
2. Получены новые соединения с хильгардитной структурой  $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$  ( $M = Eu, Sr$ ). Высказано предположение об упорядоченном расположении разнородных катионов в позициях металла в хильгардитной структуре, высокая степень упорядочения предполагается в свинец-европиевой системе.
3. Проведено тестирование полученных соединений методом ГВГ. Показано, что интенсивность сигнала второй гармоники, генерируемого свинцовым соединением, в два раза выше, чем генерируемого свинцово-стронциевой фазой, и на порядок выше интенсивности сигнала, генерируемого европиевым и смешаннокатионным (Eu-Pb) соединениями. Последний факт связывается с размещением атомов европия в позиции Pb(1) в структуре хильгардита.