

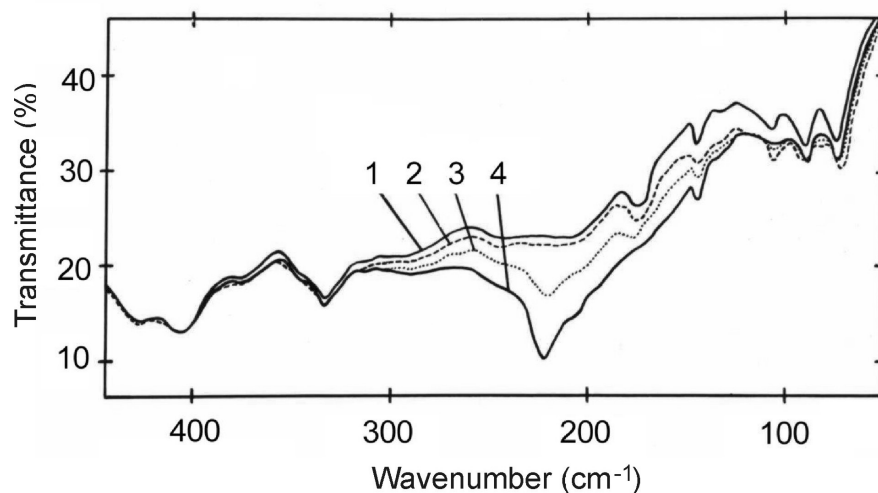
## ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭДИНГТОНИТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**Горяйнов С.В.** (Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, 630090),  
**Курносое А.В.** (Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, 630090, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090)  
 svg@uiggm.nsc.ru факс:(3832)33-27-92 тел.:(3832)33-24-06

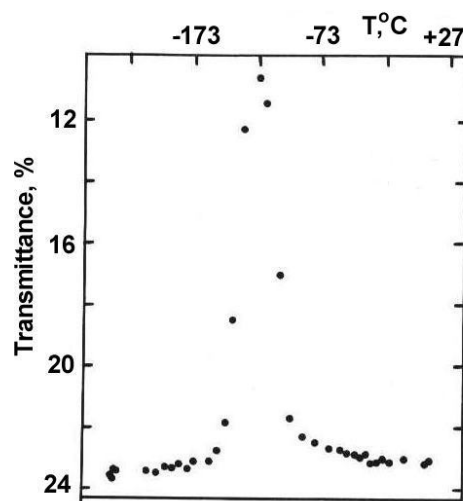
**Ключевые слова:** эдингтонит, цеолит, спектры КР, спектры ИК, генерация второй гармоники, высокие давления, сегнетоэлектрик, фазовый переход

Как правило, молекулы  $H_2O$  изолированы в структурах цеолитов группы натролита (к которой относится эдингтонит), а каналы узкие, что приводит к низкой диффузионной подвижности воды. Исключением является эдингтонит, в котором присутствует связь  $H_2O-H_2O$ . В результате эдингтонит отличается высокой подвижностью  $H_2O$ , сравнимой с таковой в широкопористых цеолитах. Эдингтонит является сегнетоэлектриком ниже температуры парасегнетоэлектрического перехода  $T_{fp}$  (которая зависит от содержания воды в цеолите) и демонстрирует аномалии различных свойств при низких  $T$  [1]. Эдингтонит является аналогом классической сегнетовой соли по пространственной группе  $P2_12_12$  и наличию двух подрешеток  $H_2O$ .

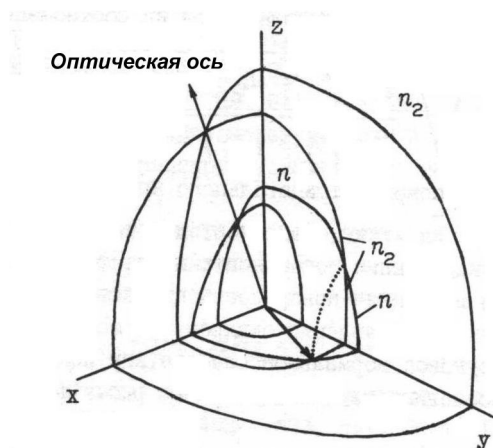
В данной работе мы планировали исследовать низкотемпературный фазовый переход (ФП) в эдингтоните методами ИК- и КР-спектроскопии и генерации второй гармоники (ГВГ), а также найти предполагаемый ФП при высоких давлениях (аналог низкотемпературного сегнетоэлектрического ФП) и исследовать устойчивость структуры эдингтонита вплоть до начала аморфизации, которую ранее наблюдали в других силикатах [2-4].



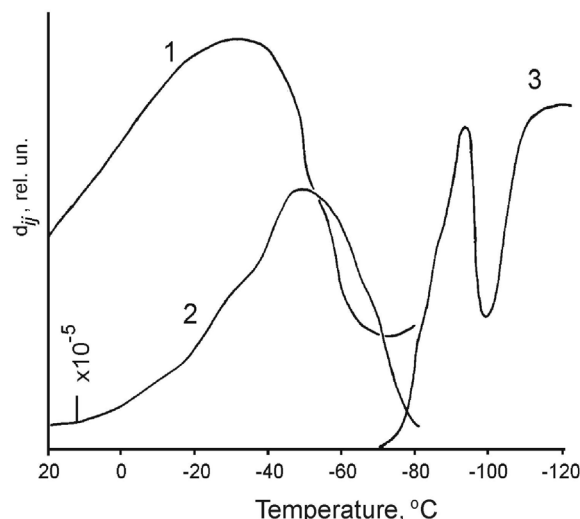
**Рис. 1.** Спектр ИК пропускания эдингтонита при низких температурах: (1)  $-152\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (2)  $-86\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (3)  $-106\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (4)  $-124\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 2.** Температурная зависимость пропускания аномальной ИК полосы эдингтонита при  $220\text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 3.** Направления синхронизма генерации второй оптической гармоники в отрицательном двусосном кристалле. Показаны поверхности оптических индикатрис для возбуждающего луча  $n$  и второй гармоники  $n_2$  и их пересечения, отмеченные пунктирной линией.



**Рис. 4.** Температурная зависимость компонент тензора нелинейной восприимчивости  $d_{ij}$  эдингтонита для различных направлений: (1)  $d_{36}$  вдоль  $[ij0]$ , (2)  $d_{ij}$  вдоль направления синхронизма ГВГ,  $65^\circ$  к направлению  $[110]$  в плоскости  $[001]$ , (3)  $d_{31}$  вдоль  $[ij0]$ .

Эдингтонит ( $\text{Ba}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.04}$ )  $[\text{Al}_{1.98}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{10}] \cdot 3.69\text{H}_2\text{O}$  (Bohlet, Sweden) демонстрирует значительные аномалии ИК-спектров в низкочастотной области при низких температурах (рис. 1, 2). Максимум возгорания аномальных ИК-полос наблюдается в природном эдингтоните при  $-124^\circ\text{C}$ , а в дейтерированном образце при  $-113^\circ\text{C}$ .

Наиболее интенсивная аномальная полоса  $220\text{ см}^{-1}$  с большой шириной не сдвигается при дейтерировании, следовательно, она является каркасной модой. Мягкие моды не обнаружены методами КР и ИК в области свыше  $40\text{ см}^{-1}$ .

Условия для синхронизма ГВГ в двусосном кристалле показаны на рис.3. По данным генерации второй оптической гармоники  $0.52\text{ мкм}$ , возбужденной неодимовым лазером, аномалии в эдингтоните начинаются с пара-сегнето-электрического перехода  $P2_12_12-P112$  и продолжают в низкотемпературную область двумя другими переходами (рис. 4). По данным ГВГ в частично обезвоженном эдингтоните имеются следующие переходы: первый сегнетоэлектрический в диапазоне  $T$  от  $-50$  до  $-70^\circ\text{C}$ , антисегнетоэлектрический при  $-95^\circ\text{C}$ , второй сегнетоэлектрический при  $-105^\circ\text{C}$ .

Найдено направления синхронизма ГВГ с эдингтоните, которое составляет  $65^\circ$  к направлению  $[110]$  в плоскости  $[001]$ , и показано, что преобразование во вторую оптическую гармонику идет с высоким КПД.

Предварительное исследование эдингтонита в аппарате с алмазными наковальнями показало отсутствие кристаллических фазовых переходов и аморфизации при высоких давлениях (от  $0.5$  до  $6.4\text{ ГПа}$ ). Наблюдались линейные зависимости частот КР полос от давления.

Основными результатами данной работы следует считать:

- обнаружение значительной аномалии интенсивности полос ИК в низкочастотной области при сегнетоэлектрическом фазовом переходе,
- определение методом ГВГ пр. гр. эдингтонита  $P112$  при низких температурах,
- регистрацию нескольких последовательных переходов методом ГВГ,
- нахождение направления синхронизма ГВГ с высоким КПД, что делает эдингтонит перспективным для приложений в лазерной физике,
- доказательство методом КР устойчивости структуры эдингтонита вплоть до  $6.4\text{ ГПа}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проектам № 02-05-65313, 01-05-65373) и CRDF (REC-008 grant).

#### Литература

1. I.A. Belitsky *et al.*, Phys. Chem. Minerals 18 (1992) 497.
2. N.N. Ovsyuk, S.V. Goryainov, Phys. Rev. B 60(21) (1999) 14481.
3. Ph. Gillet, J.-M. Malezieux, J.-P. Itie, Am. Miner. 81 (1996) 651.
4. S.V. Goryainov, M.B. Smirnov, Eur. J. Mineralogy 13 (2001) 507.

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1\\_2003/term-8.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1_2003/term-8.pdf)

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна