

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Реутова Ольга Валерьевна

Кристаллические структуры новых синтетических иодатов и германат-силикатов с крупными катионами: тополого-симметричный анализ и соотношение структура-свойства

*Специальность 1.6.4.– Минералогия, кристаллография.
Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых
(химические науки)*

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель:

Белоконева Елена Леонидовна - доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кнотько Александр Валерьевич – доктор химических наук, доцент Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, факультет наук о материалах, кафедра междисциплинарного материаловедения, профессор

Аксёнов Сергей Михайлович - доктор химических наук, ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», лаборатория арктической минералогии и материаловедения заведующий лабораторией

Сийдра Олег Иоханнесович – доктор геолого-минералогических наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт наук о Земле, лаборатория кристаллографии, профессор

Защита состоится 13 декабря 2024 года в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, ГЗ МГУ, геологический факультет, аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3157>

Автореферат разослан «7» ноября 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5,
доктор химических наук
профессор



Белоконева Е.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изучение структурных особенностей синтетических соединений и аналогов минералов расширяет общие представления о кристаллохимии и связи с природными процессами минералообразования. Гидротермальный синтез в многокомпонентных системах является одним из наиболее эффективных и технологически доступных способов поиска новых соединений с редкими и рассеянными элементами, такими, как Ge, In, Sc, Rb, Cs, I и др. Вместе с тем, поиск и структурные исследования соединений с функциональными свойствами являются актуальными вопросами материаловедения. Тополого-симметричный подход с применением OD-теории Дорнбергер-Шифф, в дополнение к классическому кристаллохимическому анализу структур, позволяет выявлять тонкие симметричные особенности строения и их влияние на свойства кристаллов, выделять структурные семейства, предсказывать существование новых структурных разновидностей и их возможные свойства.

Силикаты наиболее широко представлены в геологических системах и обладают огромным структурным разнообразием. Введение в силикатные системы Ge, не концентрирующегося в природных условиях, позволяет получать новые германат-силикатные соединения и исследовать влияние изоморфизма на структурные особенности. Одним из актуальных направлений является синтез и исследование филлосиликатов и цеолитоподобных силикатов со смешанными гетерополиэдрическими каркасами, в ряде случаев обладающих ионообменными, ионопроводящими и сорбционными свойствами. При этом тополого-симметричный OD-подход при исследовании структур новых силикатов и германатов-силикатов ранее практически не применялся, что открывает широкие возможности для исследования.

Минералы класса иодатов немногочисленны. Исследование синтетических иодатных соединений позволяет получить более полное представление об их структурных возможностях. В последние годы активно ведутся исследования иодатов с комплексными структурными единицами и дополнительными анионами. Интерес к иодатам связан с проявлением в ряде кристаллов нелинейно-оптического эффекта с генерацией второй гармоники (ГВГ). Это позволяет увеличивать энергию излучения и используется в твердотельных лазерах. Структурное разнообразие и склонность к политипии в некоторых семействах иодатов позволяет применить тополого-симметричный OD-подход для исследования их кристаллических структур, поиска и предсказания структурных разновидностей, а также анализа соотношения структура-свойства.

Все изложенное выше показывает актуальность структурных исследований новых германат-силикатных и иодатных соединений с применением тополого-симметричного подхода.

Цель и задачи работы

Целью работы является определение кристаллических структур новых синтетических иодатов и германат-силикатов, полученных гидротермальным методом в многокомпонентных системах с крупными катионами и редкими элементами, их структурная классификация и кристаллохимическая интерпретация, в том числе с применением тополого-симметричного OD-подхода, определение соотношения структура-свойства и предсказание новых структурных разновидностей. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Поиск и идентификация новых кристаллических фаз среди продуктов гидротермальных реакций в многокомпонентных системах, содержащих Ge, In, Sc, Rb, Cs, I и другие редкие и рассеянные элементы.
2. Исследование структуры и свойств кристаллов найденных новых соединений с помощью рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и тестов на генерацию второй оптической гармоники
3. Сравнительный кристаллохимический анализ и определение места новых соединений в структурной систематике.
4. Тополого-симметричный OD анализ структур новых соединений, прогнозирование возможных структурных вариантов и исследование соотношения структура-свойства с его помощью.

Объекты и предмет исследования, личный вклад автора

Объектами исследования являлись кристаллы германат-силикатов и иодатов с крупными катионами, полученные методом гидротермального синтеза в многокомпонентных системах. Кристаллы для исследований были предоставлены сотрудниками кафедры кристаллографии и кристаллохимии д.г.м.н. Димитровой О.В. и к.х.н. Волковым А.С. Также в качестве объекта в работе использованы литературные данные об Ag-Vi-иодатах, структуры которых анализировались с помощью тополого-симметричного подхода.

Предметом исследования являлись кристаллические структуры новых германат-силикатных и иодатных соединений, их определение и уточнение, кристаллохимическое описание и анализ с применением различных подходов.

Личный вклад автора состоял в отборе и подготовке образцов для исследований, осуществлении структурных расчётов по экспериментальным данным, визуализации структур, их кристаллохимической интерпретации с применением тополого-симметричного подхода, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, написании статей и подготовке материалов исследований к публикации в периодических научных изданиях.

Методы исследования

1. Эксперименты по гидротермальному синтезу осуществлялись с использованием стальных автоклавов с фторопластовой футеровкой при температурах 260-280 °С и давлении 80-90 атм.
2. Рентгеноструктурный эксперимент выполнен на монокристаллах с помощью дифрактометров Xcalibur S при комнатной температуре, Bruker SMART APEX II и Bruker AXS при низких температурах. Обработка и усреднение отражений с введением необходимых поправок осуществлялись в программах CrysAlis, APEX-2 и SAINT соответственно. Структурные расчёты с использованием прямых методов расшифровки и уточнение структурных моделей выполнены в комплексе программ SHELX.
3. Порошковые дифракционные спектры кристаллов получены на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и STOE STADY с использованием CuK α излучения. Теоретические расчёты порошковых спектров выполнены с использованием программ STOE XPow и PowderCell.
4. Химический состав образцов определялся методом рентгеноспектрального анализа с помощью электронно-зондового комплекса на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV и Jeol JSM-IT500 с комбинированной системой рентгеноспектрального микроанализа.
5. Тесты на генерацию второй оптической гармоники (определение нелинейно-оптической активности порошковых образцов) осуществлялось по схеме Куртца и Пэрри с использованием импульсного ИАГ: Nd-лазера.
6. Термогравиметрический анализ выполнен с использованием термоанализатора STA 449 F5 Jupiter в интервале температур 50-1500 °С при скорости нагрева 20 °С/мин в атмосфере аргона.
7. ИК-спектроскопическое исследование проводили на Фурье-спектрометре FSM-1201 в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 400 - 4000 см⁻¹;
8. Для кристаллохимического анализа структур в качестве теоретического метода исследования применялся тополого-симметричный подход в рамках OD-теории Дорбергер-Шифф.

Научная новизна

1. Определены структуры и представлен кристаллохимический анализ 11 новых соединений, включая 7 оригинальных структур и 4 аналога известных соединений.
2. Показано применение тополого-симметричного OD-подхода как метода анализа соотношения структура-свойства на примере семейств нелинейно-оптических иодатов.
3. Определена структура нового германосиликата Cs₂In₂[(Si_{2.1}Ge_{0.9})₂O₁₅](OH)₂ · H₂O, представляющая новый структурный тип с не описанным ранее гофрированным анионным слоем. Установлено структурное сходство с минералами палыгорскитом, сепиолитом и антигоритом. С помощью тополого-симметричного анализа выделены цепочки тетраэдров, формирующие слой, и предсказаны гипотетические новые слоистые радикалы на их основе.

4. Определена структура нового германосиликата $\text{BaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соединение является новым структурным аналогом природного цирконосиликата костылевита и расширяет семейство цеолитоподобных структур с гетерополиэдрическими каркасами.
5. Определена структура нового иодата $\text{Ba}(\text{OH})\text{IO}_3$ и новой моноклинной модификации $\text{PbF}(\text{IO}_3)$, выделено новое структурное семейство $\text{MX}(\text{IO}_3)$ ($M = \text{Bi}, \text{Ba}, \text{Pb}$; $X = \text{O}^{2-}, \text{OH}, \text{F}$), родственное структурам фаз Ауривиллиуса и других слоистых соединений, содержащих тетрагональный флюоритоподобный слой $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$. Впервые проанализирована симметрия слоя $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$ и взаимосвязь структур семейства с использованием тополого-симметричного OD-подхода.
6. Определена структура нового иодата $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$, содержащего изолированные блоки $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]$, проанализирована симметрия и конфигурация блоков, предложено новое структурное семейство иодатов $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$; $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$) с триклинной симметрией.
7. Определена структура двух политипных разновидностей нового нелинейно-оптического иодата $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, кристаллизующихся в пр. гр. *Pc*, установлена их связь со структурами ромбических $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ с пр. гр. *Fdd2* и предложено новое структурное семейство $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$; $M = \text{In}, \text{Sc}$). В структуре политипных разновидностей $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ описаны оригинальные блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с полярной конфигурацией иодатных групп. Для структур семейства выполнен тополого-симметричный анализ с применением расширенной OD-теории, выявлена собственная симметрия блоков и её влияние на свойства кристаллов.
8. С помощью тополого-симметричного анализа установлена не описанная ранее взаимосвязь между структурами иодатов новых предложенных семейств триклинных $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$; $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$) и ромбических $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$; $M = \text{In}, \text{Sc}$) иодатов.
9. Определена структура нового иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ с нелинейно-оптическими свойствами, содержащая послойно расположенные изолированные блоки $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$. С помощью тополого-симметричного OD-анализа установлено влияние симметричных особенностей на свойства кристаллов и предсказано две новых разновидности структуры $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$.
10. Определена структура нового иодата $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$, представляющая новый структурный тип со сложным каркасом из блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$, имеющих различную симметрию и конфигурацию.
11. Обнаружена новая высокосимметричная структурная разновидность иодата $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ с пр. гр. *R-3*, установлена её принадлежность к структурному семейству иодатов с общей формулой $\text{A}_n\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$; $M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$; $n = 1, 1.5, 2$) со структурным типом $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$.
12. Предложена структурная классификация семейств иодатов на основе сравнительного кристаллохимического анализа структур с блоками $[\text{VI}^{\text{M}}(\text{IO}_3)_6]$ различного состава, симметрии и топологии. Установлено их структурное сходство с фосфатами, германатами и силикатами на основе блоков $[\text{VI}^{\text{M}}(\text{VO}_4)_6]$.

Защищаемые положения

1. Новые германат-силикаты $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KBaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (структурный аналог костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) характеризуются смешанными гетерополиэдрическими каркасами. Формирование в структуре $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ оригинальных тетраэдрических слоёв и их гипотетических разновидностей определяется симметрично-топологическими особенностями кремнекислородных цепочек и вариантами их сочленения. Крупные катионы Cs, In, Ge в структурных позициях $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ способствуют изгибу тетраэдрического слоя. Одновременное вхождение в структуру $\text{KBaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ более крупных In и Ge в сравнении с Zr и Si в аналогичных позициях у костылевита позволяет сохранить устойчивость структурного типа.
2. Нелинейно-оптические свойства в кристаллах иодатов, в том числе в предсказанных структурах, в значительной степени определяются расположением иодатных групп IO_3 и полярной симметрией структурных фрагментов (слоев, стержней, блоков) и структур в целом. Тополого-симметричный анализ позволяет провести ревизию результатов в случае пропущенного центра инверсии. Слабость нелинейно-оптического эффекта у $\text{Ba}(\text{OH})\text{IO}_3$ и $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ объясняется небольшим отклонением их структур от centrosymmetrichности.

3. Слоистые иодаты семейства $MXIO_3$ ($M = Ba, Bi, Pb, X = O, OH, F$) структурно родственны фазам Силлена и Ауривиллиуса с флюоритоподобными слоями $[M_2X_2]_{\infty}$. Высокая симметрия слоя $[M_2X_2]_{\infty}$ позволяет реализовать различные способы расположения относительно него полярного иодатного слоя с образованием различных политипов, что определяет структурный беспорядок.

4. Топологическое сходство блоков иодатов $[^VI M(IO_3)_6]$ с блоками $[^VI M(^IV TO_4)_6]$ в структурах силикатов, германатов и фосфатов ($^{IV} T = Si, Ge, P$) определяет структурное родство различных классов. Наличие блоков близкой симметрии и топологии позволяет выделить структурные семейства и сформировать систематику иодатов с общей формулой $A_n M(IO_3)_6$ с различными катионами металлов A - и M - ($A = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl^+, H_3O^+; Ba, Sn^{2+}; M = In, Sc, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{3+}, Ga, Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}; n = 1, 1.5, 2, 3$).

Теоретическая и практическая значимость

Полученные в диссертационной работе результаты исследований вносят вклад в развитие общих представлений о кристаллохимии и систематике силикатных, германат-силикатных и иодатных соединений, влиянии структурных и симметричных особенностей на свойства кристаллов, расширяют представления о возможностях синтеза соединений с крупными катионами в гидротермальных системах и явлений изоморфизма. Тополого-симметричный OD-анализ позволяет выявить тонкие симметричные особенности, обосновывающие минимальные проявления свойств в кристаллах, а также предсказать новые разновидности структур и их свойства, что способствует развитию теоретических методов исследования вещества.

Оценка псевдосимметрии структурных фрагментов и структур в целом определяет возможность проявления кристаллами свойств и их эффективность. Это позволяет в ряде случаев указать на погрешности при выделении фаз, обуславливающих эффект ГВГ. Представленные в работе результаты и новые данные о кристаллах иодатов с нелинейно-оптическим эффектом позволяют рассматривать их в качестве материалов с функциональными свойствами. Новые структурные данные включены в международные базы данных ICSD и CCDC.

Результаты диссертационной работы будут использованы в учебном курсе «Порядок-беспорядок в структурах и политипия минералов» для магистрантов кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ, а также в других курсах кафедры.

Объём и структура работы

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемых источников (202 наименований). Общий объём - 127 страниц, включая 53 рисунка и 34 таблицы.

Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 10 статей (5 – в журнале Кристаллография, 4 – в зарубежном журнале Symmetry, 1 – в зарубежном журнале Crystal Engineering Communications). Результаты работы докладывались на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» ежегодно в 2018-2021, а также в 2024 году, XVII Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2023), Международной научной конференции «Геология в пространстве и времени» (Душанбе, 2024), XI Национальной кристаллохимической конференции (Нальчик, 2024), Всероссийской научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2024).

Благодарности

Автор выражает благодарность своему научному руководителю Белоконовой Е.Л. за внимательное руководство, многочисленные консультации и помощь на всех этапах работы; Димитровой О.В. (Кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ) и Волкову А.С. (Сколковский институт науки и технологий) за техническое осуществление экспериментов по синтезу кристаллов; Зубковой Н.В. (Кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ), Нелюбиной Ю.В. (ИНЭОС РАН) за помощь в получении экспериментальных дифракционных данных; Ксенофонтову Д.А. (Кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ) за съёмку порошковых спектров и расчёт

теоретических дифрактограмм; Мальцеву В.В. (Лаборатория кристаллографии и роста кристаллов Кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ) за термогравиметрический анализ новых фаз; Япаскурту В.О. (Лаборатория локальных методов исследования вещества Кафедры петрологии Геологического факультета МГУ) за помощь в определении химического состава кристаллов; Стефановичу С.Ю. (Кафедра химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ) за измерение сигнала генерации второй гармоники; Вигасиной М.Ф. (Кафедра минералогии Геологического факультета МГУ) за съемку и исследование ИК-спектров образцов, а также коллективу кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ за поддержку и помощь в выполнении работы.

ОСНОВое СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Особенности природных и синтетических силикатов и смешанных германат-силикатных соединений.

В главе даны общие сведения о принципах структурной систематики силикатов. Согласно фундаментальной работе Либау, в её основе лежит выделение различных классов и подклассов по степени конденсации кремнекислородных тетраэдров. Приводится обзор принципов выделения смешанных алюмосиликатных, германат-силикатных, боросиликатных и бериллосиликатных соединений, а также силикатов со смешанными гетерополиэдрическими структурами. Некоторые природные и синтетические цирконосиликаты и титаносиликаты обладают пористыми цеолитопообными гетерополиэдрическими каркасами и могут проявлять сорбционные и ионообменные свойства, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных новых материалов. В главе приводится краткий обзор недавних исследований синтетических германат-силикатных соединений.

1.2. Особенности природных и синтетических иодатов.

Иод является редким и рассеянным элементом, его минералогия в иодатной форме бедна. Генезис иодатных минералов связан со специфическими геохимическими обстановками. Иодатный анион в соединениях, как правило, представлен полярной зонтичной группировкой IO_3^- , обеспечивающей нелинейно-оптические свойства кристаллов иодатов с ацентричными структурами. В главе кратко рассмотрены структурные особенности некоторых природных иодатов, дан краткий обзор исследований синтетических иодатов, определены их кристаллохимические особенности и место в структурной систематике, представлен обзор соединений различных классов, обладающих структурным сходством с некоторыми семействами иодатных соединений. Структуры иодатов, содержащих блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$, можно сопоставить со структурами силикатов, германатов, фосфатов, содержащими сходные по топологии блоки $[\text{M}(\text{TO}_4)_6]$. Структуры семейства слоистых иодатов $\text{MX}(\text{IO}_3)$, родоначальником которого является известный нелинейно-оптический иодат $\text{BiO}(\text{IO}_3)$, имеют топологическое сходство со структурами фаз Силлена, фаз Ауривиллиуса и ряда других соединений, содержащих двумерные флюоритоподобные фрагменты $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty\infty}$.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Гидротермальный синтез кристаллов.

В главе представлен краткий обзор теоретических и технических аспектов гидротермального метода получения кристаллов. Все использованные в работе кристаллы были получены в лаборатории Кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ и предоставлены для исследования Димитровой О.В. и Волковым А.С. Синтез осуществлялся в стальных автоклавах объемом 6-8 см³ при $T \sim 260-280$ °C и $P \sim 80-90$ атм, продолжительность экспериментов не превышала 20 суток. В качестве минерализаторов в растворах присутствовали карбонаты, нитраты и галогениды щелочных металлов. Состав многокомпонентных систем включал крупные катионы Bi, Pb, Ba, Ta, Sc, Rb, Cs, а также Ge, In, I и другие элементы.

2.2. Диагностика фаз и рентгеноструктурный анализ.

Первичная диагностика фаз по морфологическим признакам и отбор образцов для дальнейших исследований осуществлялся с использованием бинокулярного микроскопа. Состав кристаллов определялся рентгеноспектральным методом с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol 6480lv и Jeol JSM-IT500 в Лаборатории локальных методов исследования вещества Кафедры петрологии Геологического факультета МГУ. Рентгенофазовый анализ порошковых образцов осуществлялся на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и STOE STADY кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ (CuK α излучение), данные порошковой рентгенографии подтверждались теоретическими спектрами, рассчитанными в программах STOE XPow и PowderCell. Предварительная оценка параметров элементарной ячейки исследуемых образцов осуществлялась с помощью монокристалльного дифрактометра Xcalibur S (MoK α -излучение).

По полученным данным для исследуемых образцов осуществлялся поиск соответствий в базах данных ICSD и ICDD. Выявлено 11 новых фаз, не обнаруженных в базах данных, для них были отобраны образцы монокристаллов и получены экспериментальные наборы отражений с использованием дифрактометра Xcalibur S (в отдельных случаях Bruker SMART APEX II или Bruker AXS), данные обработаны в программах CrysAlis, APEX-2 или SAINT соответственно. Структурные расшифровки выполнены прямыми методами в программе SHELXS, уточнение моделей – в программе SHELXL. Кристаллографические характеристики, данные экспериментов и результаты уточнения структур исследованных в работе новых фаз приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур кристаллов, предоставленных для исследования.

Формула	Пр. гр.	Параметры ячейки	эл.	Кол-во рефлексов измеренных /независимых с $l \geq 1.96 \sigma(I) / R_{int}$	R_{hkl}
$Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O^*$	<i>Pnma</i>	$a = 13.3159(3),$ $b = 9.2615(2),$ $c = 14.9222(4) \text{ \AA}$		37877/3430/0.0871	0.0534
$Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$	<i>P2₁/n</i>	$a = 6.5548(6),$ $b = 11.695(1),$ $c = 13.020(1) \text{ \AA},$ $\beta = 102.774(1)^\circ$		11493/2347/0.0208	0.0236
$PbBa(IO_3)_4$	<i>P$\bar{1}$</i>	$a = 7.0497(5),$ $b = 7.1434(5),$ $c = 13.3675(8) \text{ \AA},$ $\alpha = 84.821(6),$ $\beta = 85.315(6),$ $\gamma = 63.715(9)^\circ$		6507/5111/0.0603	0.0611
$Ba(OH)IO_3^*$	<i>Cm</i>	$a = 6.0582(4),$ $b = 6.3509(3),$ $c = 10.5825(5) \text{ \AA},$ $\beta = 90.338(7)^\circ$		2983/1176/0.0664	0.0545
$PbFIO_3^*$	<i>Pn</i>	$a = 4.1581(4),$ $b = 4.1548(4),$ $c = 11.0416(5) \text{ \AA},$ $\gamma = 92.470(5)^\circ$		3613/1755/0.0651	0.0504

$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$	$P\bar{1}$	$a = 6.6886(3),$ $b = 6.7756(3),$ $c = 10.1397(6) \text{ \AA},$ $\alpha = 74.6,$ $\beta = 71.7,$ $\gamma = 80.0^\circ$	8537/2498/0.0352	0.0270
$\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (политип 1)*	Pc	$a = 7.1147(1),$ $b = 20.1463(3),$ $c = 7.0991(1) \text{ \AA},$ $\beta = 107.620(2)^\circ$	15521/5453/0.0528	0.0358
$\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (политип 2)*	Pc	$a = 7.1116(2),$ $b = 40.3039(8),$ $c = 7.1009(2) \text{ \AA},$ $\beta = 107.598(3)^\circ$	31125/10905/0.0647	0.0966
$\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$	$R\bar{3}$	$a = 11.8999(4),$ $c = 11.6513(5) \text{ \AA}$	4107/862/0.038	0.0315
$\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8^*$	$P31c$	$a = 8.0774(1),$ $c = 23.4262(3) \text{ \AA}$	21164/2644/0.0481	0.0361
$\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2^*$	$P2_1/c$	$a = 21.4044(3),$ $b = 10.8674(1),$ $c = 17.5707(3) \text{ \AA},$ $\beta = 108.335(2)^\circ$	35370/11043/0.0481	0.0396

*оригинальная структура

2.3. Определение свойств кристаллов.

Для исследованных в работе фаз измерена нелинейно-оптическая активность порошковых образцов по схеме Куртца и Пэрри с использованием импульсного ИАГ: Nd-лазера ($\lambda\omega=1,064$ мкм) относительно эталонного образца α -кварца (SiO_2). Для некоторых образцов исследовались термические свойства методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термоанализатора STA 449 F5 Jupiter в лаборатории роста кристаллов Кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. ИК-спектроскопические исследования проводились с использованием Фурье-спектрометра FSM-1201 (Россия) на Кафедре минералогии Геологического факультета МГУ.

2.4. Основные принципы тополого-симметричного OD подхода при анализе кристаллических структур.

В качестве теоретического метода исследования структур в работе использован тополого-симметричный OD-подход Дорнбергер-Шифф, который был разработан для описания и анализа кристаллических структур, обладающих чертами порядка и беспорядка. В основе метода лежит выделение в структуре локальных операций симметрии фрагмента (двумерного, одномерного или нульмерного) - λ -PO (PO – partial operation), и операций, связывающих соседние фрагменты - σ -PO, а также вывод на их основе потенциально возможных политипов с максимальной степенью порядка (MDO – maximal degree of order). Согласно основной теореме $Z = N/F$ в случае, если кратность N группы симметрии λ -PO превышает кратность F группы симметрии σ -PO в Z раз, то для структуры существует Z возможных MDO-политипов и бесконечное множество политипов с различной степенью упорядочения. Семейства можно описать группоидом симметрии – двустрочной записью, содержащей информацию о λ -PO и σ -PO симметрии. Применение тополого-симметричного OD-подхода позволяет исчерпывающе описывать симметрию структур с долей беспорядка, выявлять тонкие симметричные особенности, а также предсказывать существование новых структурных разновидностей и их возможные свойства, основываясь на симметрии структуры.

ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ НОВЫХ ГЕРМАНАТ-СИЛИКАТОВ

3.1. Кристаллическая структура нового германат-силиката $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$

В новом германат-силикате $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ анионный радикал сформирован тремя независимыми тетраэдрами, которые различаются заполнением позиций атомами Ge и Si. Тетраэдры образуют гофрированные слои, объединённые через общие октаэдры InO_6 в гетерополиэдрический каркас с крупными полостями, в которых содержатся катионы Cs1 и Cs2, а также независимые молекулы воды (Рис. 1а, в). Октаэдры InO_6 формируют изогнутые зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси b (Рис. 1б), при этом общее ребро двух InO_6 -октаэдров образовано ОН-группами.

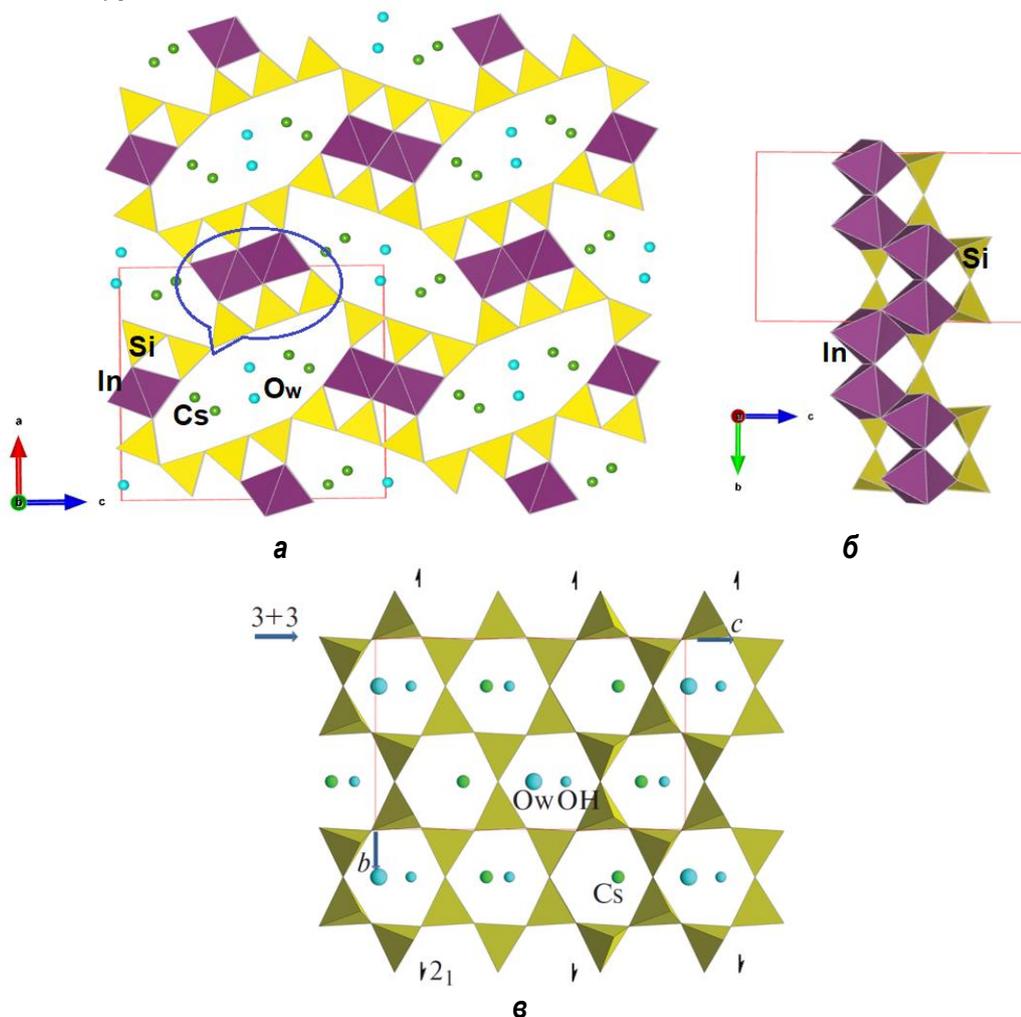


Рис. 1. а – кристаллическая структура $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ в проекции на плоскость ac ; б – выделенный фрагмент структуры, содержащий цепочку октаэдров InO_6 , в проекции на плоскость bc ; в – проекция тетраэдрического слоя на плоскость bc , показаны оси 2_1 , размножающие «тройки» тетраэдров в слое.

3.2. Кристаллохимическое сопоставление и тополого-симметричный анализ нового гофрированного тетраэдрического слоя в структуре $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$, предсказание слоистых анионных радикалов

Найденный в структуре нового Cs,In-германат-силиката слой (Рис. 1в) оригинален, хотя имеет определенное сходство со слоями палыгорскита, сепиолита, антигорита. При выделении в слое простейших цепочек типа пироксеновых, параллельных оси c , видно, что в них чередуются три тетраэдра одной и три тетраэдра другой ориентации. Сочленение таких цепочек происходит в

результате действия оси 2_{1y} , т.е. изменения ориентации тетраэдров относительно плоскости слоя со сдвигом. В то же время можно выделить цепочки чередующихся пар тетраэдров, параллельные оси b (Рис. 1в). Такие цепочки известны в минерале дирите (Рис. 2а), похожие имеются в трубчатых кремнекислородных радикалах в минерале нарсарсуците (Рис. 2б) и синтетическом $K_2Cu[Si_4O_{10}]$. Операция, отвечающая зеркальной плоскости m , как в слюдах, или оси 2 , как в сепиолите и палыгорските, позволяет сконструировать на базе диритовых цепочек гипотетические сложные слои с восьмерными, шестерными и четверными кольцами (Рис. 2в,г). Соединения с предсказанными гипотетическими радикалами могут быть синтезированы или найдены в природе.

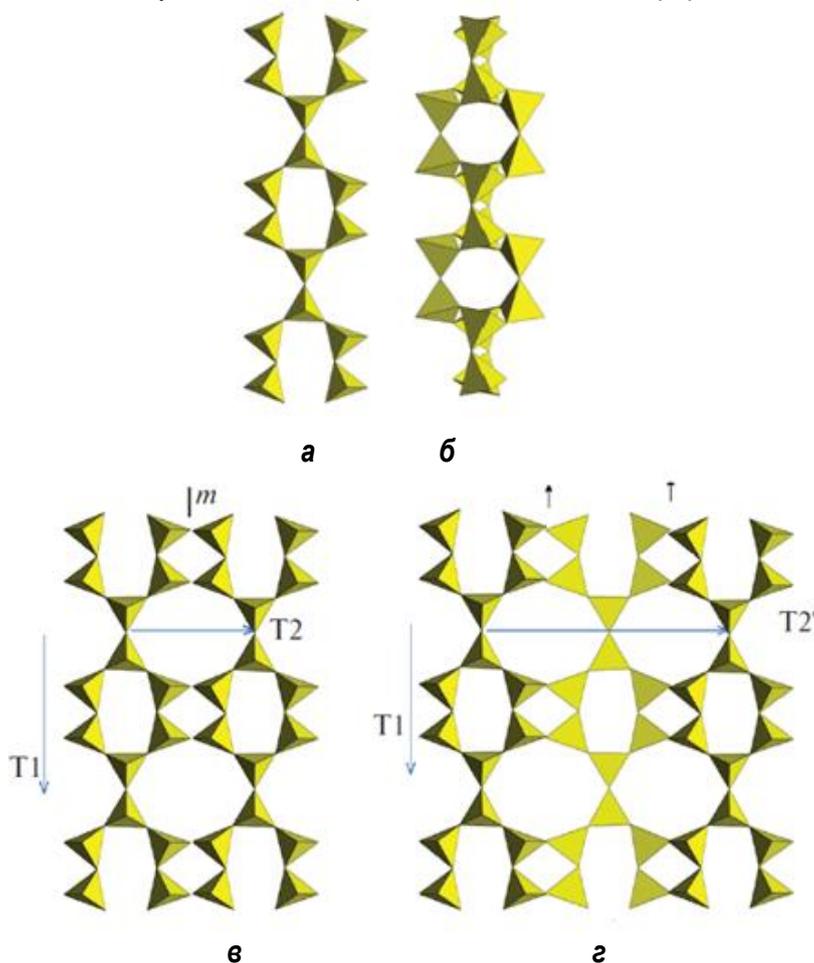


Рис. 2. Цепочка дирита (а), нарсарсуцита (б) и гипотетические слои на основе диритовых цепочек: сочленение зеркальной плоскостью m (в) и осью 2 (г).

3.3. Кристаллическая структура и сравнительный анализ нового германат-силикатного аналога природного цирконосиликата костылевита $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$

Анионный радикал в новом германат-силикате $Ba_2K_2In_2\{(Si_{0.7}Ge_{0.3})(Si_{0.8}Ge_{0.2})(Si_{0.9}Ge_{0.1})_2O_{18}\} \cdot 2H_2O$, как и в его природном аналоге костылевите $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$, представляет собой шестерное кольцо из трёх независимых тетраэдров, которые слегка различаются заполнением позиций атомами Ge и Si (рис. 3а,б). Кольца объединены через вершины изолированных InO_6 -октаэдров в цеолитоподобный гетерополиэдрический каркас. В крупных овальных каналах структуры с поперечными сечениями $\sim 6.0 \times 4.8 \text{ \AA}$, сформированных тетраэдрами и октаэдрами, располагаются катионы Ba и две молекулы воды (рис. 3а). Атомы K находятся на стенках более узких каналов второго типа, обрамленных кремнекислородными кольцами.

В проекции вдоль оси a ячейки хорошо видно, что новый германат-силикат изоструктурен костылевиту $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ с учетом замены Zr на In, изоморфизма в тетраэдрах $(Si,Ge)O_4$, а также заполнения более крупных каналов атомами Ba вместо K. Меньшие каналы заняты атомами K в обеих структурах.

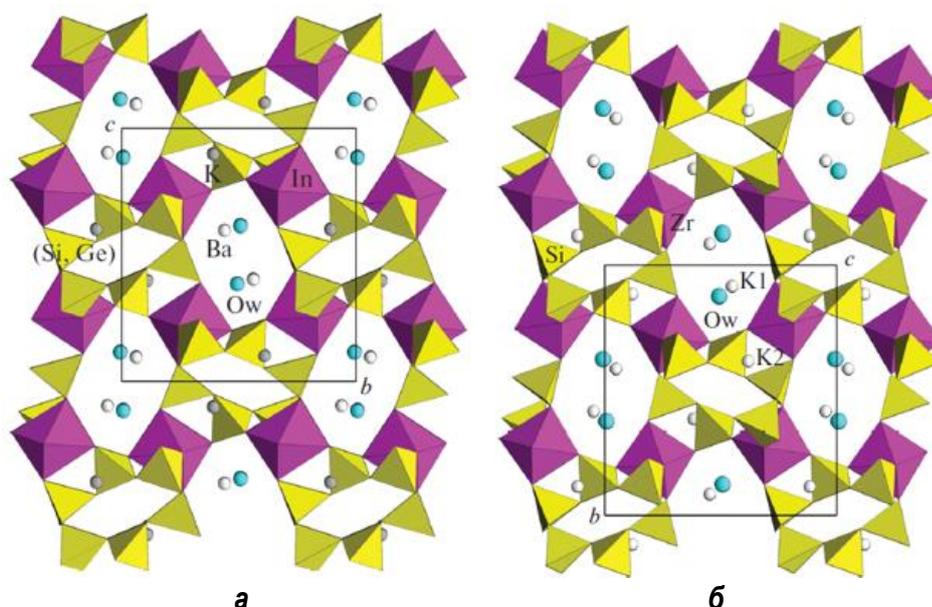


Рис. 3. Кристаллические структуры $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**а**) и костылевита $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**б**) в аналогичных проекциях.

Сопоставление нового $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с близким по составу синтетическим германат-силикатом $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что в его структуре также имеется смешанный каркас, однако он образован InO_6 -октаэдрами и гофрированными тетраэдрическими слоями, а не кольцами, и содержит более крупные по сравнению с новым германат-силикатом каналы, заполненные атомами Cs и молекулами воды.

К костылевиту близок по химической формуле минерал петарасит $\text{Na}_5\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который также имеет в структуре шестерное кольцо $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, соединенное ZrO_6 -октаэдрами в смешанный каркас, однако кольца обладают иной топологией и обладают зеркальной плоскостью m , которой также подчиняется расположение связывающих октаэдров, что меняет структуру и топологию каркаса. В структуре нового германат-силиката более крупный In^{3+} , нежели Zr^{4+} , коррелирует с входением более крупного Ge в SiO_4 -тетраэдр, что позволяет сохранить устойчивость структурного типа костылевита с крупными атомами Ba и K в пустотах.

ГЛАВА 4. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ТОПОЛОГО-СИММЕТРИЙНЫЙ АНАЛИЗ НОВЫХ ИОДАТОВ

4.1. Кристаллическая структура нового иодата $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$

Новый иодат $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})(\text{IO}_3)_4$ изоструктурен иодату стронция $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$. Обе структуры центросимметричны (пр.гр. $P-1$), анионная часть в них представлена идентичными изолированными зонтичными группировками $(\text{IO}_3)^-$ (Рис. 4), расположенными на перпендикулярных оси a уровнях. Между ними в структуре иодата стронция располагаются крупные катионы Sr1 и Sr2 с КЧ = 8 на расстояниях $\sim 2.620 \text{ \AA}$.

В структуре $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$ тяжелые атомы двух сортов по-разному заселяют свои позиции, что согласуется со средними межатомными расстояниями. Средний ионный радиус катионов Ba^{2+} (1.35 \AA) и Pb^{2+} (0.98 \AA) составляет 1.165 \AA , что довольно близко к ионному радиусу Sr^{2+} (1.18 \AA). Таким образом, совместное изоморфное заселение позиций атомами Pb и Ba обеспечивает сохранность структурного типа безводного Sr-иодата.

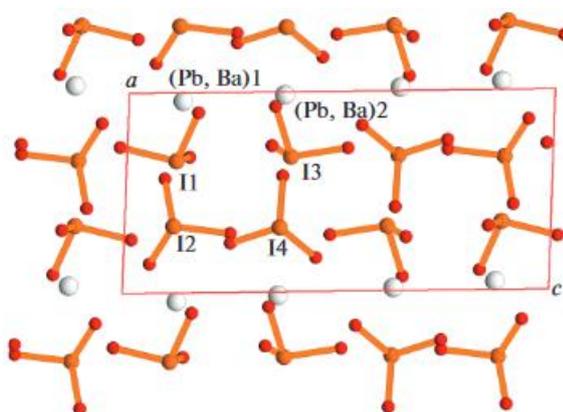


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$ на плоскость ac .

4.2. Тополого-симметричный анализ и соотношение структура-свойства в семействе нелинейно-оптических Ag-Vi-иодатов

Кристаллы известных иодатов $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$, несмотря на сходство их кристаллических структур, проявляют нелинейно-оптическую активность по-разному. С целью выявления связи структура-свойства выполнен тополого-симметричный анализ кристаллических структур данных соединений с применением принципов OD-теории. В обеих структурах можно выделить два типа слоёв, каждый из которых характеризуется собственной локальной симметрией λ -PO (Рис. 5 а,б). Первый тип слоя – полярный L1 с формулой $\{\text{Ag}(\text{IO}_3)\}$ аналогичен в структурах обоих соединений и имеет локальную λ -PO симметрию $P(1)c1$ в $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ или $P(1)11$ в $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$ (в скобках указано направление, перпендикулярное слою). Разница в симметрии определяется наличием плоскости скольжения c в структуре $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$. Второй тип слоя для двух соединений различается по составу и обозначен как L2 в $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ (Рис.6а), и как L2' в $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$ (Рис.5б). Оба слоя L2 и L2' centrosymmetric и имеют нейтральную формулу $\{\text{Bi}(\text{IO}_3)_3\}$ и $\{\text{Bi}(\text{IO}_3)(\text{SO}_4)\}$ соответственно, а их симметрию λ -PO можно описать как $P(1)2_1c1$ и $P(1)-11$.

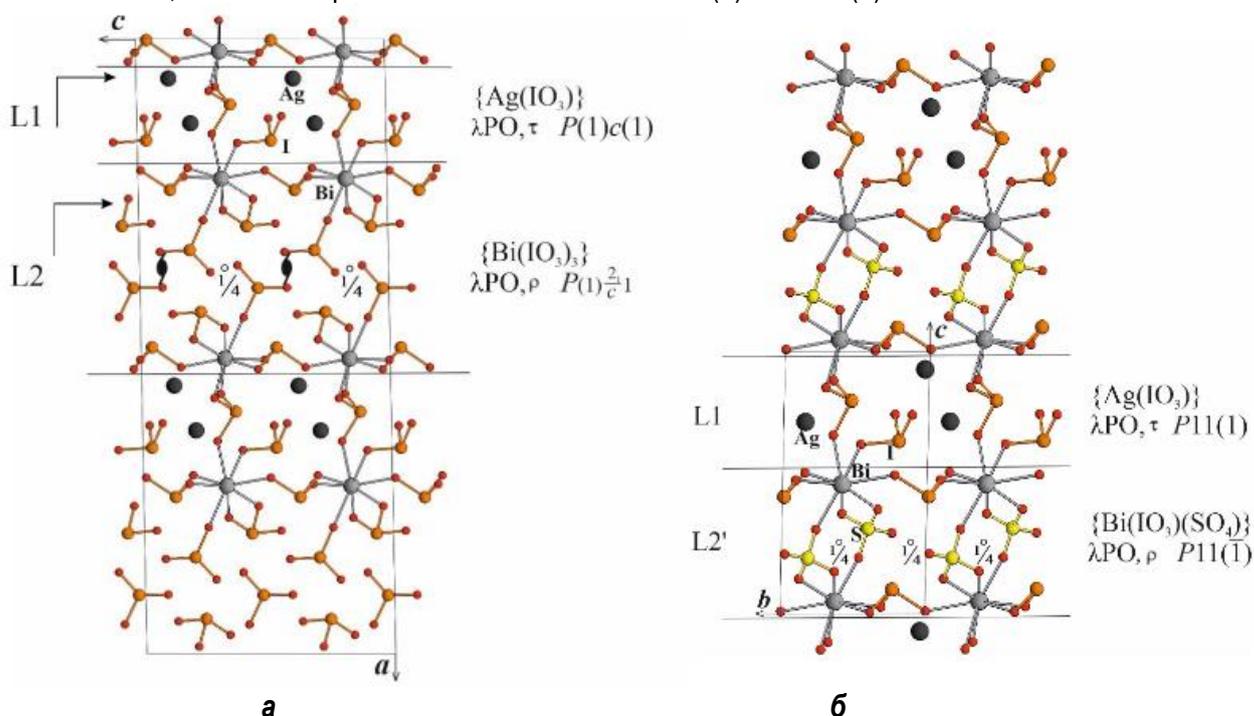
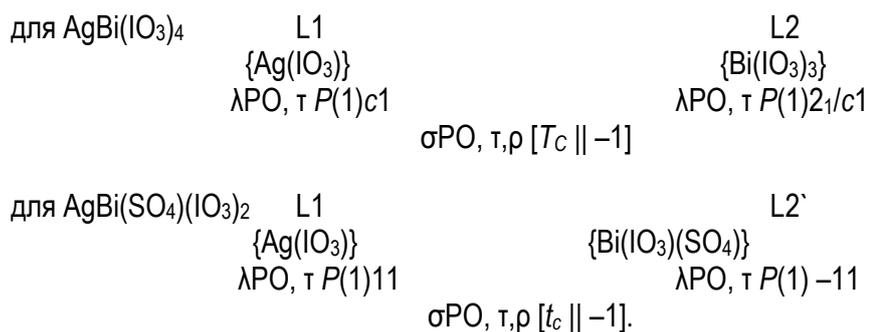


Рис. 5. Кристаллические структуры $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ (а) и $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$ (б) в боковой проекции. Показаны локальные элементы симметрии. Границы слоёв L1, L2, L2' обозначены горизонтальными линиями. Напротив каждого слоя дана его формула и локальная симметрия λ PO, буквы τ и ρ указывают на полярность и неполярность слоя соответственно.

Структуры $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ и $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$ представляют собой ацентричные MDO-политипы и описываются следующими группоидами:



Поскольку в слоях $L2$ или $L2'$ отсутствует полярность, основной вклад в сигнал ГВГ в обеих структурах, определяется полярным слоем $L1$. Отношение долей ацентричного слоя $\{\text{Ag}(\text{IO}_3)\}$ в ячейках сульфата к иодату составляет $0.417 : 0.314 = 1.328$ и коррелирует с отношением их сигналов ГВГ (по KDP), равным $3.9 : 3.0 = 1.3$.

Согласно OD теории, возможно существование разупорядоченных структур, в которых пары слоёв $L1, L2$ или $L1, L2'$ размножены не только трансляционно, но и с помощью центра инверсии слоя $L2$ или $L2'$. Однако более вероятно, что асимметричные связи Bi-O и Ag-O препятствуют подобным вариантам, и в стабильных гидротермальных условиях ацентричные и полярные варианты структур являются предпочтительными. Эти соединения можно представить как крайние члены ряда смешанных иодат-сульфатных соединений с различным чередованием слоёв $L2$ и $L2'$ между слоями $L1$: к примеру, в последовательности $L1, L2, L1, L2' \dots$ или $L1, L2, L1, L2, L1, L2' \dots$ и т.д. Предполагаемая величина сигнала ГВГ в таких соединениях также будет определяться долей centrosymmetricного фрагмента в элементарной ячейке.

4.3. Кристаллическая структура и тополого-симметричный анализ нового нелинейно-оптического иодата $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$

Новый иодат $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ кристаллизуется в полярной пр.гр. Cm и обладает слабой нелинейно-оптической активностью. Его структура имеет слоистый характер и составлена из двух типов слоёв – $L0$, содержащего атомы Ba и OH-группы, и $L1$ ($L1'$) из изолированных иодатных групп. Слои объединены в триплеты с центральным слоем $L0$ (Рис.6а). В слоях $L1$ и $L1'$ слегка различна конфигурация иодатных групп.

Центральный слой $L0$ является флюоритоподобным и состоит из анионоцентрированных тетраэдров $[(\text{OH})\text{Ba}_4]$. Он имеет собственную псевдотетрагональную симметрию $\lambda\text{-PO}$, которая может быть описана пр.гр. $P(4/n)mm$ (Рис.6б,в). Такой тип слоя достаточно распространен и имеется в минералах флюорите CaF_2 , глётте PbO , в синтетическом иодате $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ (Рис.6г) и родственных ему фазах Ауривиллиуса, фазах Силлена и ряде других соединений. На основании структурного и топологического сходства предложено семейство иодатов $\text{AX}(\text{IO}_3)$ ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}; X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$), новым членом которого является $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$.

Согласно принципам тополого-симметричного OD-подхода для структур из двух типов слоёв, размножение иодатного слоя $L1(L1')$ в триплетах может подчиняться одной из подгрупп $\lambda\text{-PO}$ высокосимметричного слоя $L0$ с пр.гр. $P(4/n)mm$. Слои $L1(L1')$ в структурах $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ и $\text{BiO}(\text{IO}_3)$, в отличие от $L0$, обладают полярностью (τ). Для $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ элементом симметрии, размножающим слои в триплеты, является ось 2_{1z} (Рис.6г), и полярность структуры сохраняется, что обеспечивает превосходные нелинейно-оптические свойства. В структуре нового $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ размножающим элементом симметрии является псевдо-ось 2_{1y} (либо псевдо-центр инверсии) (Рис.6в), из-за чего дипольные моменты иодатных зонтиков в слоях $L1$ и $L1'$ направлены (с небольшим отклонением), противоположно друг другу, что многократно снижает нелинейно-оптическую активность в кристаллах.

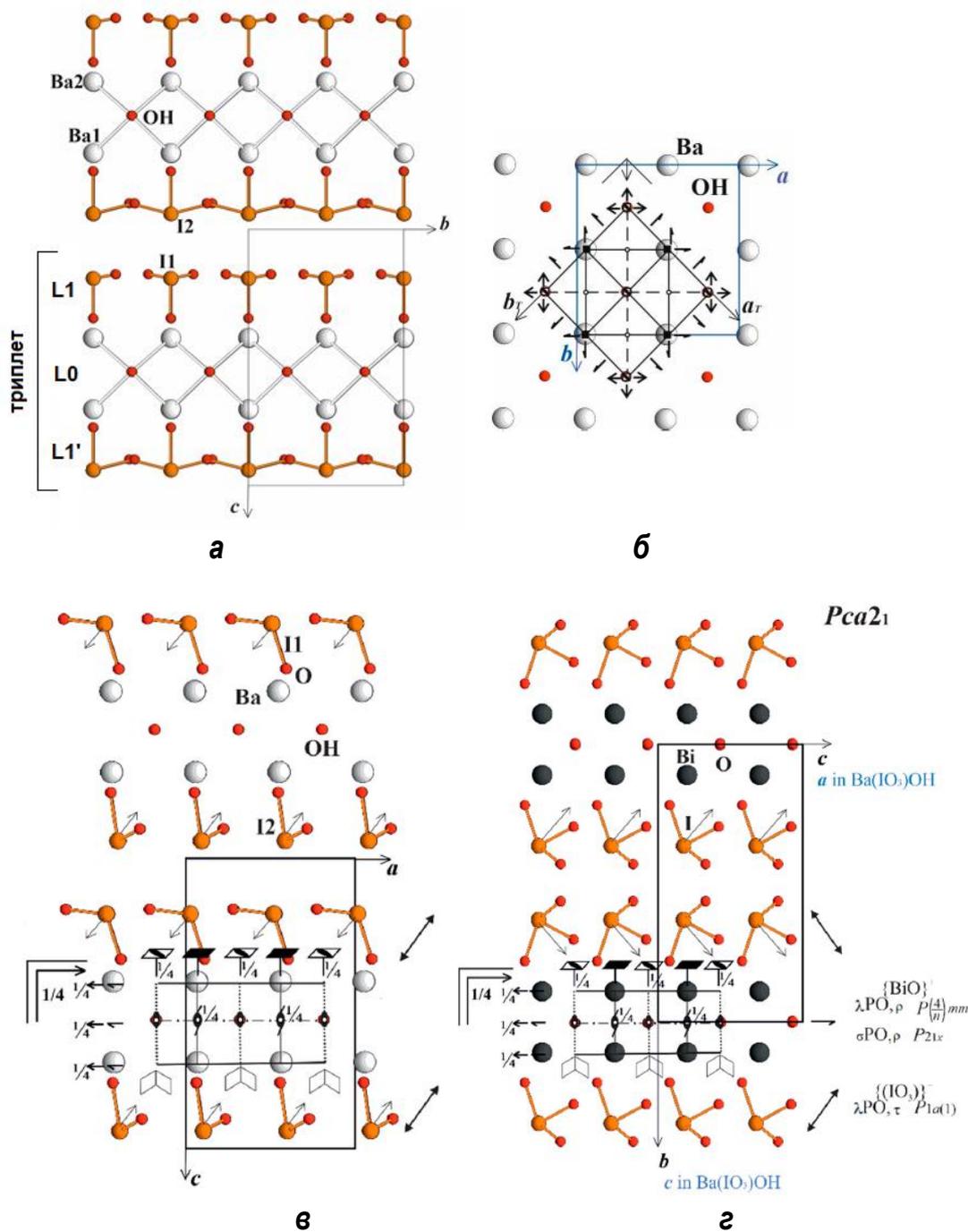
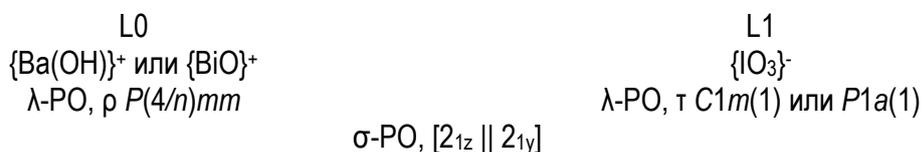


Рис. 6. (а) Структура $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ в проекции bc ; (б) флюоритоподобный слой L0 в структуре $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$, проекция ab , показаны локальные элементы псевдосимметрии слоя; (в) структуры $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ и (г) $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ в аналогичных проекциях, показаны локальные элементы псевдосимметрии слоя L0, направление дипольных моментов иодатных групп (тонкие стрелки) и способ размножения слоев L1(L1') (двойные стрелки).

Структуры $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ и $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ можно представить в качестве MDO-политипов семейств OD-структур, описываемых группоидом:



Таким образом, можно предположить существование периодических и аperiodических структур, в которых в различном порядке чередовались бы разные способы размножения слоёв $L1(L1')$ относительно центрального слоя $L0$. Однако, на практике большую роль в реализации того или иного способа объединения слоёв в триплеты в структурах семейства $AX(IO_3)$ ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}$; $X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$), вероятно, играет центральный катион A .

4.4. Кристаллическая структура новой разновидности нелинейно-оптического иодата $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ и сравнительный анализ структур семейства $AX(\text{IO}_3)$ ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}$; $X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$)

Новая разновидность нелинейно-оптического иодата $\text{PbF}(\text{IO}_3)$, в отличие от известной ромбической с пр.гр. $Iba2$ (Рис.7а), имеет моноклинную ячейку с пр.гр. Pn (Рис.7б). Как и прочие структуры семейства $AX(\text{IO}_3)$ ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}$; $X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$), обе разновидности $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ составлены из триплетов с центральным флюоритоподобным слоем $\{\text{Pb}_2\text{O}_2\}_{\infty}$ с собственной псевдосимметрией $P(4/n)mm$, заключенным между слоями из иодатных групп. В структуре известной разновидности $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ триплеты размножены I -трансляцией, за счёт чего параметр ячейки вдоль длинной оси удвоен по сравнению с новым политипом.

Как и в случае $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ (Рис.6г), размножение полярного иодатного слоя относительно высокосимметричного центрального слоя в $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ происходит за счёт одной из осей 2_1 с сохранением полярности структуры, благодаря чему обе разновидности $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ характеризуются достаточно высокой нелинейно-оптической активностью. В то же время в структуре $\text{BaF}(\text{IO}_3)$ (Рис.8в) – ещё одного члена семейства – реализуется центросимметричный вариант размножения иодатных слоев, как и в $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ (Рис.6а). Но в отличие от $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$, где расположение иодатных групп слегка отклоняется от центра инверсии, в структуре $\text{BaF}(\text{IO}_3)$ с пр.гр. $P2_1/c$ центр является истинным, и нелинейно-оптические свойства в этом соединении отсутствуют.

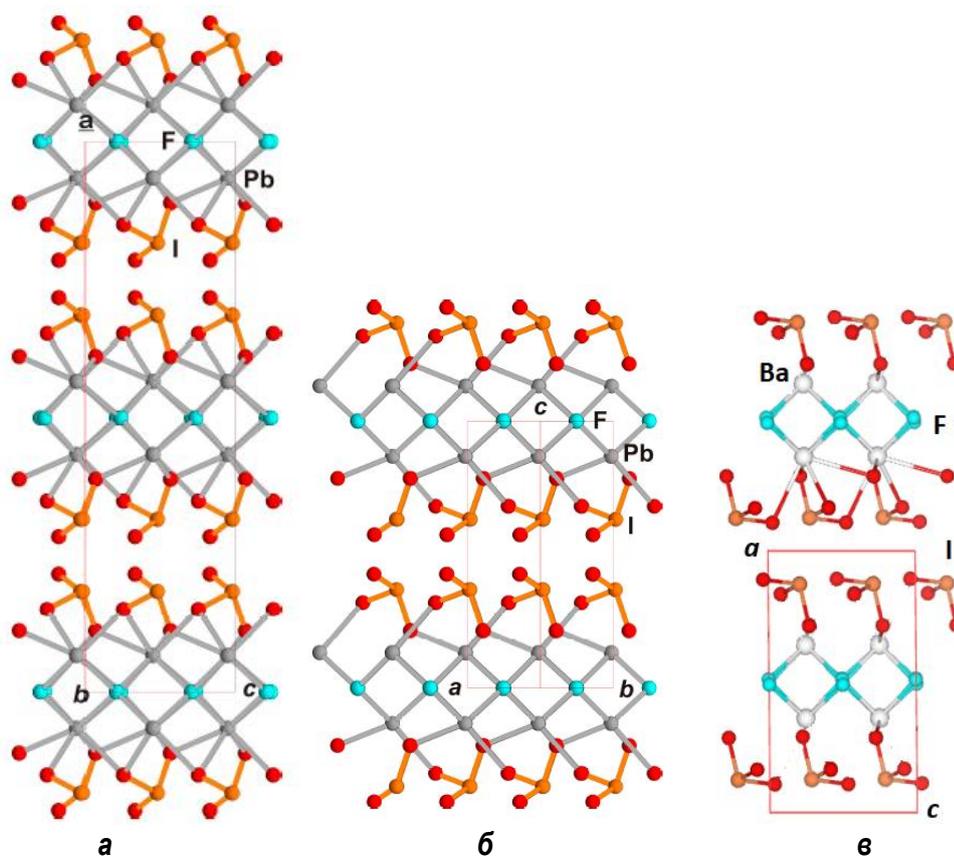


Рис.7. Кристаллическая структура ромбической (а) и новой моноклинной (б) модификации $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ в аналогичных проекциях; структура центросимметричного $\text{BaF}(\text{IO}_3)$ в проекции ac (в).

Наличие флюоритоподобного слоя $\{M_2X_2\}_{\infty}$ в структурах семейства $AX(IO_3)$ ($A = Ba, Pb, Bi; X = O, F, OH$) роднит его с различными классами слоистых соединений, содержащих аналогичный слой. Так, подобное строение имеют фазы Силлена - слоистые оксогоалогениды, к природным представителям которых относятся редкие минералы группы матлокита $PbFCl$ (бисмоклит $BiOCl$, заварицкит $BiOF$ и другие), а также фазы Ауривиллиуса, где вместо иодатного слоя содержатся перовскитоподобные слои. Среди иодатных соединений, флюоритоподобные слои имеются в минералах зеелигерит $Pb_3(IO_3)OCl_3$ и шварцембергит $Pb_5H_2(IO_2)O_4Cl_3$. Некоторые слоистые синтетические иодаты, такие как $Pb(IO_3)_2$, $LiMoO_3(IO_3)$, $ZnIO_3(OH)$, $Co(IO_3)F$, $(NH_4)Bi_2(IO_3)_2F_5$ не содержат флюоритоподобных слоев, но имеют полярные слои из иодатных групп, что также роднит их с семейством $AX(IO_3)$ ($A = Ba, Pb, Bi; X = O, F, OH$).

4.5. Кристаллическая структура нового иодата $Na_3Fe(IO_3)_6$ и семейство $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Ag, Tl^+$; $M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$)

В кристаллической структуре $Na_3Fe(IO_3)_6$ атомы Fe расположены в октаэдре $[FeO_6]$, к каждой из кислородных вершин которого присоединена зонтичная группа $[IO_3]$, формируя, таким образом, изолированные блоки $[Fe(IO_3)_6]^{3-}$ (Рис.8а,б). Блоки располагаются на одном уровне в плоскости ab (Рис. 8а). Между блоками вдоль оси a структуры вытянуты ленты из связанных по ребрам 8-вершинников $Na1$ и $Na2$. Конфигурация блоков $[Fe(IO_3)_6]^{3-}$ подчиняется центру инверсии пр.гр. $P-1$ структуры, однако в проекции вдоль одной из тройных осей октаэдра (Рис.8б) видно, что блоки имеют также локальные элементы псевдосимметрии – зеркальную плоскость m и перпендикулярную ей ось 2 – отсутствующие для всей структуры в целом. Таким образом, отдельный блок имеет точечную группу симметрии $2/m$.

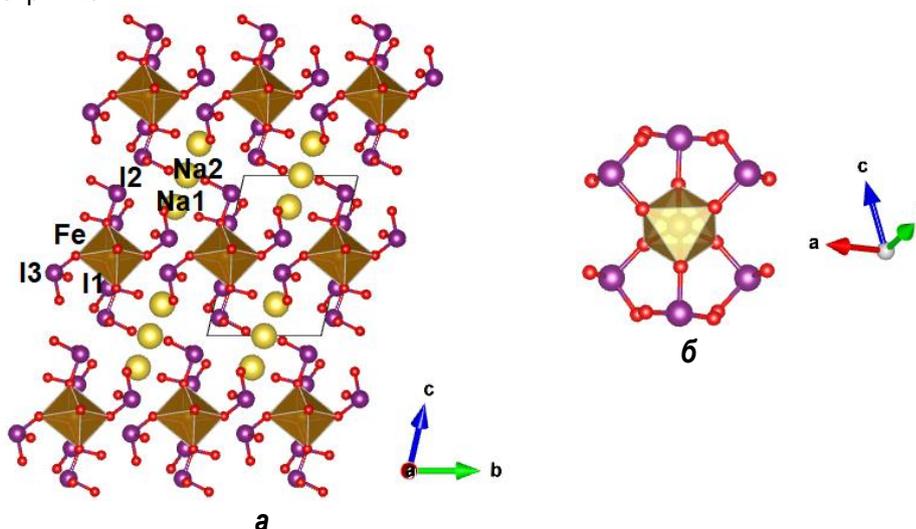


Рис. 8. Кристаллическая структура $Na_3Fe(IO_3)_6$, проекция bc (а); отдельный блок $[Fe(IO_3)_6]^{3-}$ в проекции по одной из граней Fe-октаэдра (б).

Новый иодат $Na_3Fe(IO_3)_6$ изоструктурен $\beta-K_3In(IO_3)_6$ и $Ag_3Mn(IO_3)_6$ и достаточно близок к структурам $Rb_3In(IO_3)_6$, $Tl^+Tl^{3+}(IO_3)_6$ и $Ag_3In(IO_3)_6$. Все они характеризуются пр. гр. $P-1$ с близкими параметрами элементарной ячейки и могут быть объединены в единое семейство с общей формулой $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Ag, Tl^+$; $M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$). Основное различие между структурами семейства заключается в позиции A -катионов: один из них находится в общем положении, а второй занимает позицию в центре инверсии между уровнями из блоков $[M(IO_3)_6]$ в структурах $Na_3Fe(IO_3)_6$, $\beta-K_3In(IO_3)_6$ и $Ag_3Mn(IO_3)_6$, а в структурах $Rb_3In(IO_3)_6$ и $Tl_3Tl(IO_3)_6$ находится на одном уровне с блоками. В структуре $Ag_3In(IO_3)_6$ расположенные на одном уровне блоки $[In(IO_3)_6]$ имеют два различных положения, в связи с чем ячейка выбрана иначе и имеет увеличенные параметры и удвоенное число позиций для каждого атома, однако общий структурный мотив сохраняется и аналогичен $Rb_3In(IO_3)_6$ и $Tl_3Tl(IO_3)_6$.

4.6. Кристаллическая структура двух политипов нового нелинейно-оптического иодата $Rb_3Sc(IO_3)_6$

Для нового иодата $Rb_3Sc(IO_3)_6$ получены две политипные разновидности с различающимися вдвое параметрами по оси b (~ 20 Å и ~ 40 Å). В структуре с $b \sim 20$ Å группы IO_3 совместно с октаэдром ScO_6 формируют изолированные блоки $[Sc(IO_3)_6]$. Блоки лежат на одном уровне в плоскости ac (Рис.9а), на этом же уровне расположены катионы Rb2, а катионы Rb1 и Rb3 занимают положения между уровнями. Координация атомов Rb представлена крупными 8-вершинниками, образующими тройки Rb1-Rb2-Rb3 вдоль оси b . Структура второго политипа $Rb_3Sc(IO_3)_6$ с параметром $b \sim 40$ Å может быть описана теми же полиэдрами, но с большим разбросом межатомных расстояний и искажённым октаэдром Sc2 (Рис.9б). В структуре с $b \sim 20$ Å соседние уровни блоков связаны с-плоскостью, параллельной ac , тогда как в структуре с $b \sim 40$ Å из-за небольших отклонений истинная с-плоскость связывает только соседние пары уровней. Между уровнями в паре с-плоскость присутствует лишь как элемент псевдосимметрии и не является истинной.

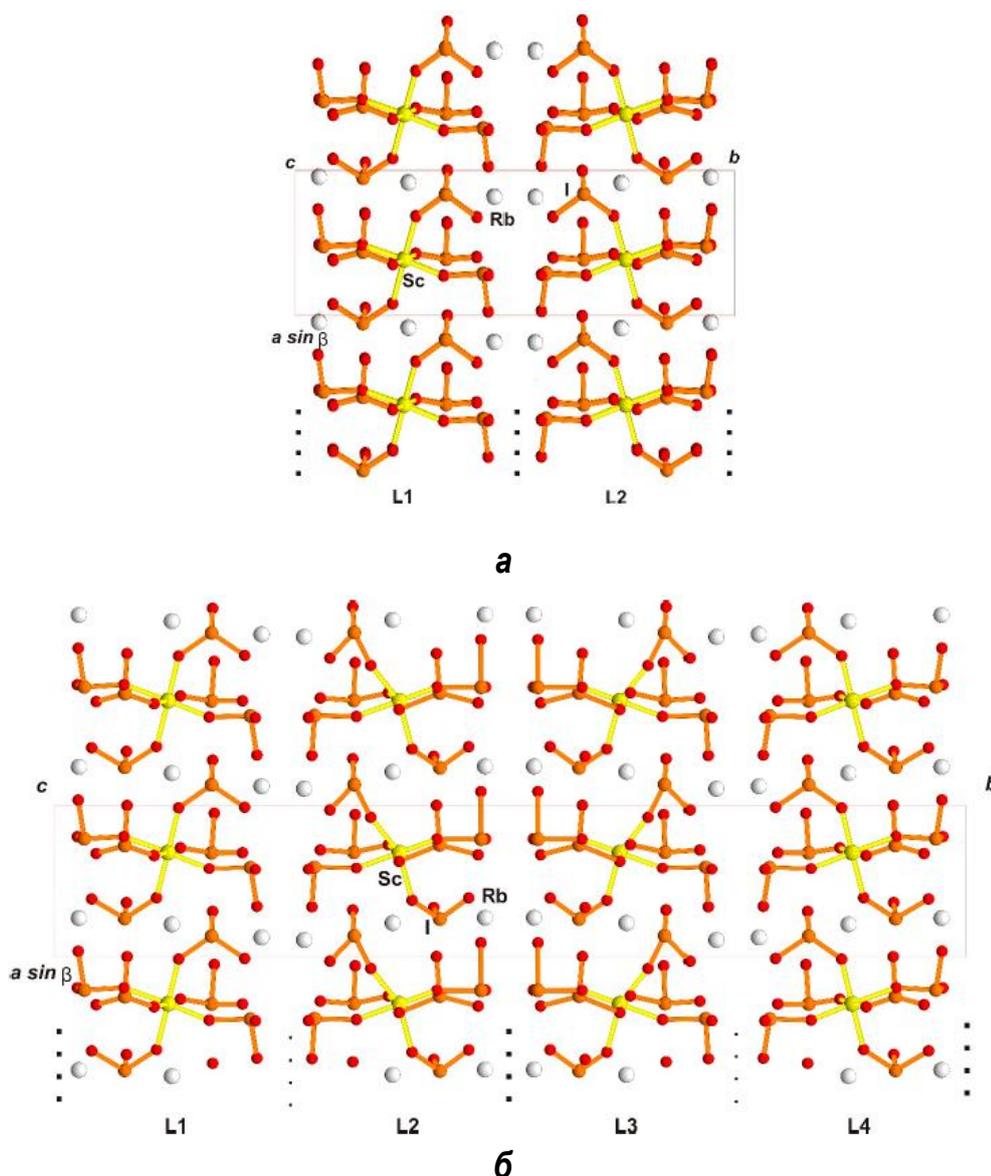


Рис. 9. Кристаллическая структура $Rb_3Sc(IO_3)_6$ в боковой проекции: **(а)** политип с $b \sim 20$ Å; **(б)** политип с $b \sim 40$ Å. Показана истинная (жирные точки) и псевдо- (тонкие точки) плоскость c , размножающая слои в структуре.

4.7. Тополого-симметричный анализ и связь структура-свойство в семействах иодатов $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Ag, Tl^+; M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$)

Структуры политипов $Rb_3Sc(IO_3)_6$ (пр. гр. Pc) близки к структурам ромбических $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$ и $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$ (пр. гр. $Fdd2$). Сходство структур позволяет объединить их в семейство с общей формулой $A_3M(IO_3)_6$ ($A = K, Rb; M = In, Sc$). Все члены семейства характеризуются полярными пространственными группами, а их кристаллы обладают нелинейно-оптическими свойствами, однако в случае ромбических структур сигнал ГВГ ниже, чем в кристаллах нового $Rb_3Sc(IO_3)_6$.

Отдельные блоки $[Sc(IO_3)_6]$ в структурах обоих политипов $Rb_3Sc(IO_3)_6$ (пр. гр. Pc) характеризуются собственной псевдосимметрией, соответствующей точечной группе m (Рис.10а). В ромбических $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$ и $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$ симметрия блока $[M(IO_3)_6]$ ($M = In, Sc$), как и в триклинных структурах семейства $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Ag, Tl^+; M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$), описывается точечной группой $2/m$, где в случае пр. гр. $Fdd2$ элементами псевдосимметрии являются центр инверсии и плоскость m (ось 2 истинная), а в случае пр. гр. $P-1$ – плоскость m и ось 2 (центр инверсии истинный) (Рис.10б). В структуре $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$ блоки $[Sc(IO_3)_6]$ разупорядоченные, со статистической заселённостью позиций I2A, I2B и I3A, I3B (Рис.10в). Если из статистически заселённых позиций выбрать однозначно позиции I2B и I3B, то конфигурация блока будет аналогична псевдоцентросимметричному блоку $[In(IO_3)_6]$ в структуре $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$. Если же однозначно выбрать в этом блоке позиции I2A, I3A по одну сторону от оси 2 и I2B, I3B по другую, то из точечной группы $2/m$ сохранится лишь плоскость m (как элемент псевдосимметрии), и конфигурация блока будет аналогична блоку $[Sc(IO_3)_6]$ в структуре политипов нового $Rb_3Sc(IO_3)_6$.

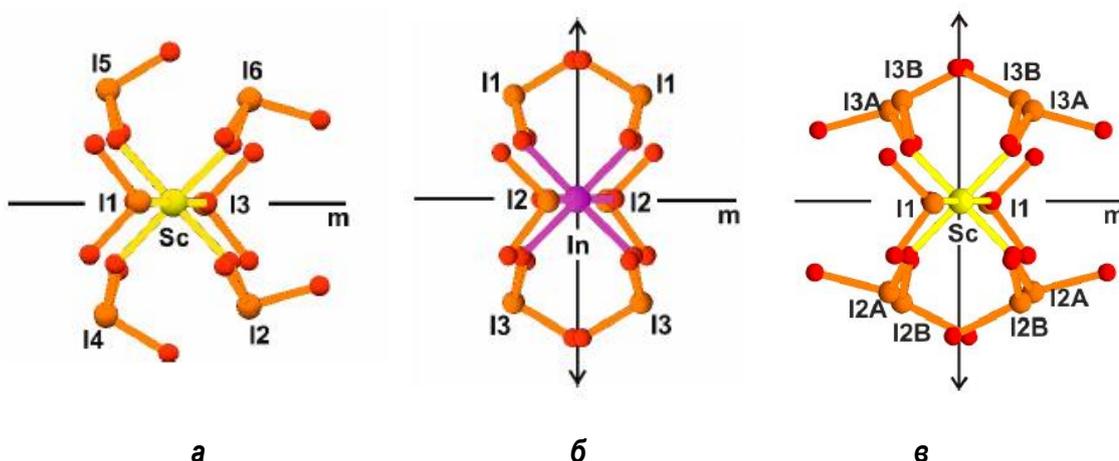


Рис.10. Блок $[Sc(IO_3)_6]$ с локальной псевдосимметрией m в структуре $Rb_3Sc(IO_3)_6$ (**а**); $[M(IO_3)_6]$ с локальной псевдосимметрией $2/m$ в структурах ромбического $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$ и триклинных $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Ag, Tl^+; M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$) (**б**); разупорядоченный блок $[Sc(IO_3)_6]$ с локальной псевдосимметрией $2/m$ в структуре $K_3Sc(IO_3)_6$ (**в**).

Во всех структурах иодатов с общей формулой $A_3M(IO_3)_6$ ($A = Na, K, Ag, Tl^+; M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$), триклинных, ромбических и моноклинных, блоки $[M(IO_3)_6]$ лежат на одном уровне (Рис.11а,б). Данные уровни могут рассматриваться в терминах OD-теории Дорнбергер-Шифф как слои, обладающие собственной локальной симметрией λ -PO.

В случае ромбических структур $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$, $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$ и триклинных $Rb_3In(IO_3)_6$, $Tl_3Tl(IO_3)_6$ слои имеют одинаковую симметрию λ -PO, которая описывается моноклинной пр. гр. $C1(2/m)1$ (Рис.11в,г) и наследует симметрию точечной группы блока $2/m$. Однако симметрия σ -PO пары слоев в структурах различна: в $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$ и $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$ слои размножены d -плоскостью, тогда как в $Rb_3In(IO_3)_6$ и $Tl_3Tl(IO_3)_6$ каждый слой переходит в соседний за счёт косої трансляции и центра инверсии (Рис.12а,б). Таким образом, структуры $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$ с пр. гр. $Fdd2$ и $Rb_3In(IO_3)_6$ (или $Tl_3Tl(IO_3)_6$) с пр. гр. $P-1$ можно представить как MDO политипы единого OD-семейства.

Иная ситуация наблюдается в моноклинных структурах политипов нового $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$: симметрия слоя λ -ПО в них наследует симметрию точечной группы m блока $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ (Рис. 10а) и отвечает моноклинной пр. гр. Cm . Как и отдельный блок, слой $\{\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6\}_\infty$ обладает полярностью, и размножение данного слоя в $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ происходит за счёт с-плоскости (или псевдо- с-плоскости) с сохранением полярной ориентации блоков в структуре, благодаря чему кристаллы обеих разновидностей $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ характеризуются наиболее выраженной нелинейно-оптической активностью среди членов семейства $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$; $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}$). В структуре $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, характеризующейся псевдо-центросимметричными блоками, высокие значения ГВГ связаны, вероятно, с разупорядочением блоков: часть из них может принимать конфигурацию, аналогичную полярным блокам с симметрией m в $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$. В структуре $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ авторы связывали проявление нелинейно-оптической активности с поляризацией катионов К, поскольку псевдо-центросимметричные блоки могут вносить лишь слабый вклад в генерацию второй гармоники за счёт небольших отклонений от центросимметричности.

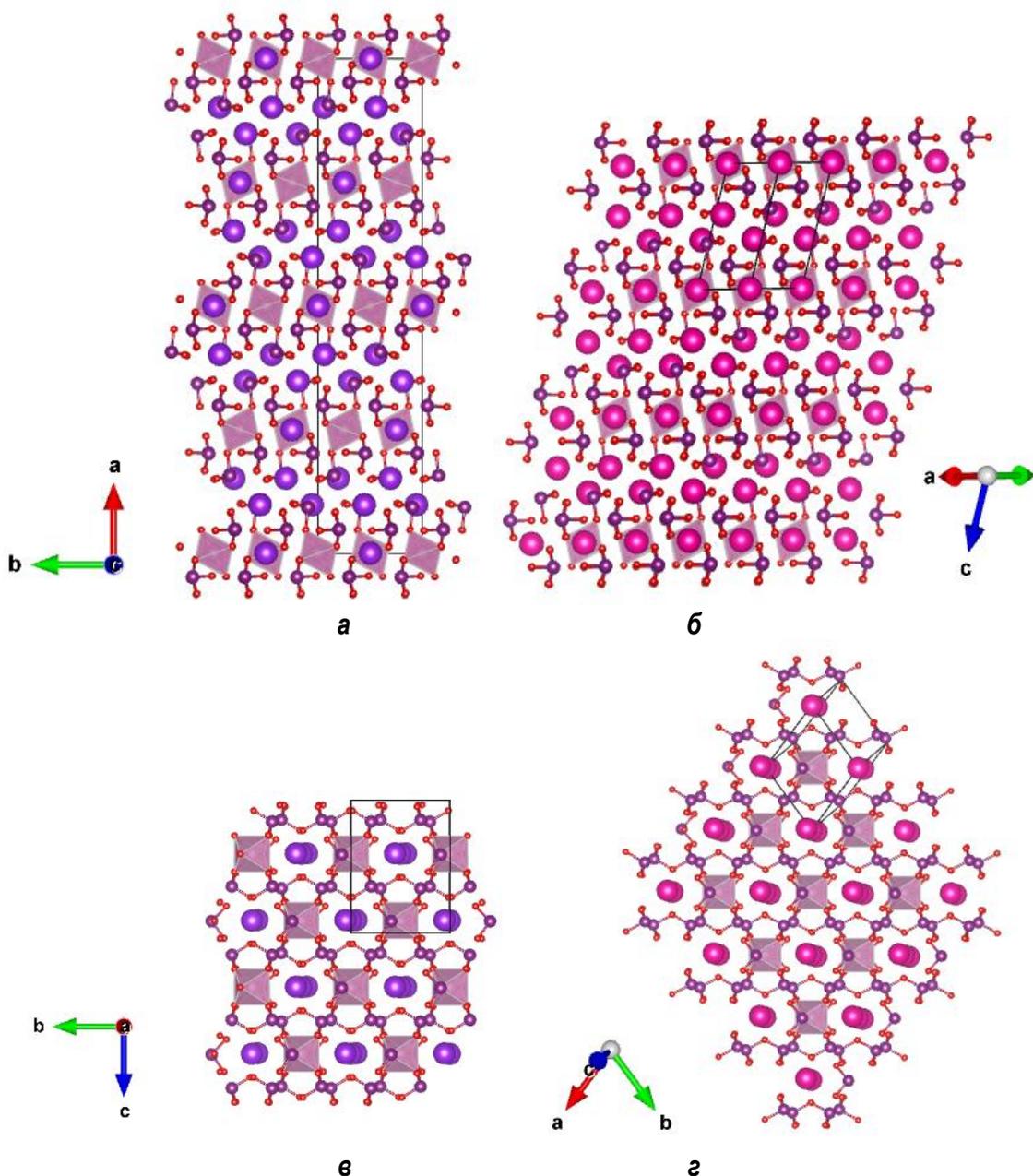


Рис. 11. Кристаллические структуры $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ (**а**) и $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ (**б**) в боковых проекциях; отдельный слой из $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ -блоков в структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ (**в**) и $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ (**г**).

4.8. Кристаллическая структура нового нелинейно-оптического иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, тополого-симметричный анализ и предсказание структурных разновидностей

Новый иодат $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ кристаллизуется в полярной пр.гр. $P31c$ и обладает слабой нелинейно-оптической активностью. Его структура имеет слоистый характер и состоит из двух типов слоев (Рис.12). Первый слой - L1 - состоит из блоков $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$, представляющих собой Ta-октаэдр, к вершинам которого присоединены иодатные группы, и атомов цезия. При детальном рассмотрении данный слой оказывается centrosимметричным: в центре октаэдра и между атомами Cs расположены псевдо-центры инверсии, которые не выполняются для всей структуры в целом. Группу симметрии λ -РО этого слоя можно записать как $P-311$. Второй слой L2 состоит из изолированных иодатных групп и атомов цезия, и тоже псевдо-centrosимметричен, однако положение атомов Cs значительно нарушает один из центров инверсии, поэтому его λ -РО соответствует пр.гр. $P311$. Пары слоёв L1-L2 в структуре размножены скользящей плоскостью c .

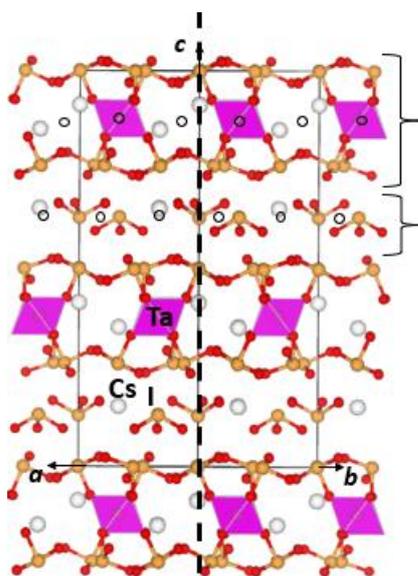
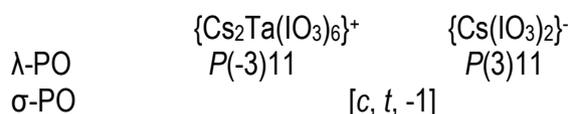


Рис.12. Кристаллическая структура $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, диагональная проекция; показана плоскость c , размножающая пары слоёв L1-L2 и псевдо-центры инверсии в слоях L1 и L2.

Согласно OD-теории, существуют другие потенциальные варианты этой структуры: ацентричная, где слои размножены простой трансляцией t , либо centrosимметричная, где расположение обоих слоёв подчиняется центру инверсии слоя L1 (Рис.13а,б). Вместе с предсказанными разновидностями $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ можно представить как OD-семейство политипов с группоидом:



Слабая нелинейно-оптическая активность кристаллов $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, несмотря на полярную пространственную группу, объясняется присутствием псевдо-центров инверсии в слоях и блоках $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$. Таким образом, предсказанная centrosимметричная разновидность структуры не будет проявлять нелинейно-оптических свойств, а ацентричная разновидность, как и исследованный политип, из-за псевдоцентросимметричности слоя будет проявлять их в незначительной степени.

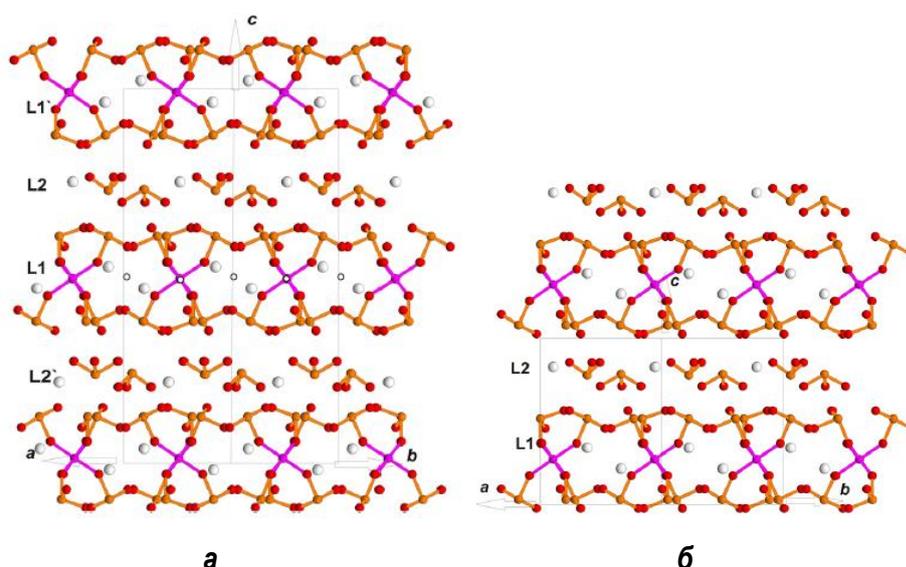


Рис.13. Структура предсказанных политипных разновидностей $Cs_3Ta(IO_3)_8$: центросимметричной, пр.гр. $P\bar{3}$, показаны центры инверсии (а), и ацентричной, пр. гр. $P3$ (б).

В ходе тополого-симметричного и сравнительного анализа структуры $Cs_3Ta(IO_3)_8$ со структурами иодатов, описанных в литературе, обнаружено, что структура $KSc(IO_3)_3Cl$, также содержащая тригональные псевдоцентросимметричные блоки $[Sc(IO_3)_6]$ с симметрией $\bar{3}$, может быть охарактеризована в целом как центросимметричная, что подтверждено расчётами, а высокая нелинейно-оптическая активность кристаллов $KSc(IO_3)_3Cl$ может объясняться примесью KIO_3 при измерении ГВГ. Таким образом, показано применение тополого-симметричного анализа как метода оценки структурных результатов, позволяющего обнаружить пропущенный центр инверсии в структурах.

4.9. Кристаллическая структура нового иодата $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ со смешанным каркасом из блоков $[Sc(IO_3)_6]$

Структура нового иодата $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ образована блоками $[Sc(IO_3)_6]$, состоящими из октаэдра ScO_6 и шести иодатных групп IO_3 , связанных с октаэдром общими кислородными вершинами. Блоки $[Sc(IO_3)_6]$ через общие IO_3 группы объединяются в трёхмерный каркас, в полостях которого расположены катионы Cs и изолированные группы IO_3 . При этом блоки $[Sc(IO_3)_6]$ в структуре нового иодата имеют три различные конфигурации и различаются по симметрии: Sc1 и Sc2 расположены в центрах инверсии и формируют центросимметричные блоки, в то время как Sc3 находится в общем положении, и в образованном им блоке отсутствует центр инверсии (Рис.14). Новый иодат $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ является редким примером конденсации блоков $[M(IO_3)_6]$ в каркас при наличии в структуре крупных щелочных катионов.

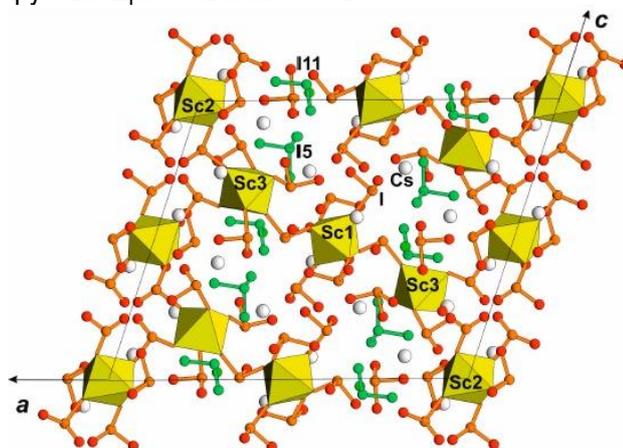


Рис. 14. Структура $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ в проекции ac , зеленым цветом показаны изолированные иодатные группы

4.10. Структура новой тригональной разновидности $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ и сравнительный кристаллохимический анализ структур иодатов на основе фундаментальных строительных блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$

Новая высокосимметричная разновидность $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$, пр.гр. $R\bar{3}$ (Рис.15а), получена при температуре синтеза 270 °С. Исследованная ранее триклинная модификация $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ была получена при 200 °С и имеет более низкую симметрию $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7.873(5)$, $b = 7.918(5)$, $c = 7.938(5)$ Å, $\alpha = 96.877(11)$, $\beta = 98.695(6)$, $\gamma = 98.091(7)^\circ$, близкими к ромбоэдрическим, но не равными. Проекция структур вдоль тройной оси для новой разновидности $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ и вдоль псевдо-тройной оси для триклинной при этом практически совпадают.

Новая разновидность $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ относится к семейству иодатов, которое, с учётом различной валентности катионов, можно представить общей формулой $A_n\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Pb}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$; $M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$; $n = 1, 1.5, 2$). Все члены семейства изоструктурны $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ и составлены из изолированных блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ из центрального M -октаэдра и шести зонтичных IO_3 -групп, связанных с ним общими вершинами (Рис.15б). Блоки $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах семейства имеют локальную симметрию 3 и одинаковую конфигурацию.

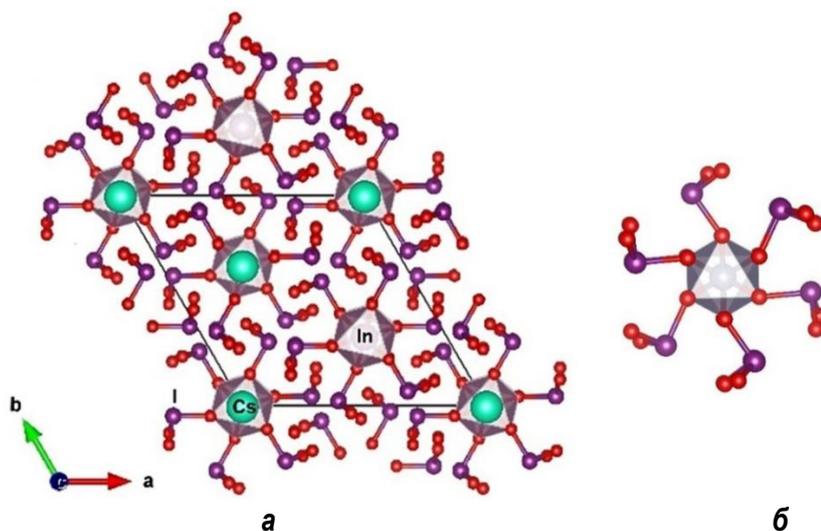


Рис. 15. Структура тригональной разновидности $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ в проекции ab (а) и отдельный блок $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ (б).

К настоящему времени известно множество семейств иодатов с блоками $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ иной симметрии и конфигурации, например, блоки с симметрией 3 в структуре $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3 в $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ или m в $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$. Данные соединения кристаллизуются в полярных пространственных группах и обладают нелинейно-оптическими свойствами. В описанном ранее $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, несмотря на полярную пр.гр. $P31c$, блок $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ имеет centrosymmetric конфигурацию, в связи с чем соединение не обладает сильным нелинейно-оптическим эффектом. Таким образом, симметрия и конфигурация блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ в структурах иодатов может влиять на нелинейно-оптическую активность. Главным фактором, определяющим строение блока, по-видимому, является ионный радиус A -катиона, а также вхождение в структуру дополнительных анионов или молекул воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе оригинальных данных, полученных в ходе рентгеноструктурного эксперимента, определены кристаллические структуры 11 новых соединений, являющихся представителями различных классов – 9 иодатов и 2 германат-силиката. Представлено их подробное кристаллохимическое описание. Среди исследованных объектов новые иодаты $\text{Ba}(\text{OH})\text{IO}_3$ (пр. гр. Cm), PbFIO_3 (пр. гр. Pn), два политипа $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. Pc), $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ (пр. гр. $P2_1/c$) с моноклинными ячейками и $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ (пр.гр. $P31c$) с тригональной ячейкой, а также новый германат-

силикат $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ (пр. гр. *Pnma*) характеризуются оригинальными структурами, тогда как новый германат-силикат $Ba_2In_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18} \cdot H_2O$ (пр. гр. *P2₁/n*) и иодаты $PbBa(IO_3)_4$ (пр. гр. *P-1*), $Na_3Fe(IO_3)_6$ (пр. гр. *P-1*) и $Cs_2Hln(IO_3)_6$ (пр. гр. *R-3*) представляют собой структурные аналоги известных минералов и синтетических фаз.

Для новых германат-силикатов $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$, $Ba_2In_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18} \cdot H_2O$ и иодата $PbBa(IO_3)_4$ установлена связь изоморфных соотношений в катионных позициях с геометрическими и топологическими особенностями структуры. В структуре $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ изоморфное вхождение более крупного Ge (по сравнению с Si) в кремнекислородный тетраэдр, а также крупного Cs в каналы, приводит к формированию гофрированного тетраэдрического слоя, в отличие от родственных минералов группы палыгорскита-сепиолита, для которых изгиб тетраэдрического слоя не характерен. В новом германат-силикате $Ba_2In_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18} \cdot H_2O$ все три катионные позиции заняты более крупными Ba, In и Ge по сравнению с K, Zr и Si в тех же позициях у его структурного аналога – костылевита $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$, что способствует формированию гетерополиэдрического каркаса той же топологии. В структуре $PbBa(IO_3)_4$ одновременное вхождение крупных катионов Ba и Pb в обе позиции, занятые Sr в его структурном аналоге $Sr(IO_3)_2$, позволяет сохранить структурный тип, поскольку средний ионный радиус Ba и Pb сопоставим с ионным радиусом Sr.

В структурах новых германат-силикатов $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$, $Ba_2In_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18} \cdot H_2O$ описаны гетерополиэдрические каркасы различной топологии, в которых каналы заполнены крупными катионами Cs, Ba и H_2O , а каркасы образованы октаэдрами InO_6 и изолированными тетраэдрическими кольцами в случае $Ba_2In_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18} \cdot H_2O$ или гофрированными слоями в случае $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$. Тетраэдрические слои в структуре $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ характеризуются оригинальной топологией и составлены из лент, обнаруженных в минерале дирите. Проанализированы топологические и симметричные особенности сочленения диритовых лент в слое нового силикат-германата $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ и предсказаны гипотетические разновидности слоевых тетраэдрических радикалов на основе различных симметричных способов сочленения диритовых лент.

С помощью тополого-симметричного анализа установлено соотношение структура-свойства для структур описанных в литературе нелинейно-оптических иодатов $AgBi(IO_3)_4$ и $AgBi(SO_4)(IO_3)_2$, предсказана полисоматическая серия структур слоистых иодат-сульфатных соединений на их основе, предложен способ полуколичественной оценки нелинейно-оптической активности в гипотетических структурах.

Выполнен тополого-симметричный анализ слоистых иодатов семейства $MX(IO_3)$ ($M = Bi, Ba, Pb$; $X = O^{2-}, OH, F$), определена и описана в рамках OD-теории симметрия флюоритоподобного слоя $[M_2X_2]$ и иодатных слоёв из изолированных IO_3 -групп, выделенных в структурах семейства. Выявлено влияние псевдосимметрии отдельных слоёв и способов их размножения на нелинейно-оптическую активность в кристаллах, а также на склонность к формированию различных политипов, в том числе разупорядоченных. Установлено, что основной вклад в нелинейно-оптические свойства в структурах иодатов семейства $MX(IO_3)$ ($M = Bi, Ba, Pb$; $X = O^{2-}, OH, F$) определяется полярным расположением иодатных групп, поскольку даже минимальные отклонения от центросимметричности в их расположении способствуют проявлению слабой нелинейно-оптической активности в кристаллах, что показано на примере $Ba(OH)(IO_3)$.

На основе флюоритоподобного слоя $[M_2X_2]$ и иодатных слоёв проведено кристаллохимическое сопоставление и показано структурное сходство, определяющее родство структур семейства $MX(IO_3)$ ($M = Bi, Ba, Pb$; $X = O^{2-}, OH, F$) со структурами слоистых оксогалогенидов и оксохалькогенидов типа фаз Силлена, перовскитоподобных слоистых фаз Ауривиллиуса, а также со структурами различных слоистых иодатов.

В структурах новых иодатов $Na_3Fe(IO_3)_6$, $Cs_2Hln(IO_3)_6$, двух политипов $Rb_3Sc(IO_3)_6$, $Cs_3Ta(IO_3)_8$ и $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ выделены структурные блоки $[M(IO_3)_6]$ ($M = In, Sc, Ta, Fe$), проанализирована их симметрия и топология, определено влияние тополого-симметричных особенностей блоков на свойства кристаллов. Выполнен сравнительный анализ новых структур иодатов, содержащих блоки $[M(IO_3)_6]$, со структурами описанных ранее в литературе иодатов на основе блоков с различными M -

катионами. Выделен ряд семейств и предложена исчерпывающая структурная классификация. Установлено топологическое сходство структур иодатов, содержащих блоки $[M(\text{IO}_3)_6]$, со структурами силикатов, германатов, фосфатов, содержащих блоки $[M(\text{TO}_3)_6]$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$).

В структуре $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ с полярной пр.гр. $P31c$ выявлена псевдоцентросимметричность блоков $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ и слоёв, составленных из данных блоков. Установлено, что псевдоцентросимметричность блоков, слоёв и структуры в целом определяет низкую величину нелинейно-оптической активности в кристаллах $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, несмотря на полярную группу $P31c$. В рамках OD-теории описана симметрия структуры $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$, предсказаны две гипотетические разновидности и их возможные свойства.

Проведено кристаллохимическое сопоставление структур двух политипов нового иодата $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ (пр. гр. Pc) со структурами $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ с (пр. гр. $Fdd2$) и на основании их сходства предложено структурное семейство $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}; M = \text{In}, \text{Sc}$). Описаны полярные блоки $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ с зеркальной симметрией m в структурах политипов $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, и полярные слои, составленные из данных блоков. Установлено, что полярная конфигурация блоков и слоёв является причиной высокой нелинейно-оптической активности в структурах $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, тогда как в структурах $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$, содержащих псевдо-центросимметричные блоки с симметрией $2/m$, нелинейно-оптические свойства можно объяснить разупорядочением в структурах и, как и в случае $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$, возможной примесью KIO_3 , присутствовавшей в шихте при синтезе.

Установлено топологическое сходство ромбических (или псевдо-ромбических) структур семейства $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ($A = \text{K}, \text{Rb}; M = \text{In}, \text{Sc}$) с триклинными структурами $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ и $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$, содержащими идентичные блоки и слои из блоков с одинаковой симметрией (псевдо-симметрией), но различными способами их размножения в структуре.

Таким образом, тополого-симметричный анализ является универсальным методом, позволяющим комплексно охарактеризовать структуры соединений различных классов. В работе продемонстрировано применение тополого-симметричного подхода для решения ряда кристаллохимических задач, включая структурную классификацию и поиск взаимосвязей между структурами различных соединений, предсказание гипотетических разновидностей структур, определение соотношения структура-свойства и прогнозирование возможных свойств в предсказанных разновидностях, поиск возможного пропущенного центра инверсии в ходе структурных расчётов, исчерпывающее описание структур с разупорядоченным строением.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Белоконева Е.Л., Реутова О.В., Димитрова О.В., Волков А.С.** Синтез и кристаллическая структура нового иодата $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$. // Кристаллография, 2019, Т.64, № 4, с.565-568. DOI 10.1134/S1063774519040047 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.36. Доля участия – 0.3
2. **Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.** Синтез и кристаллическая структура нового йодата $\text{Na}_3\text{Fe}[\text{IO}_3]_6$ из структурного семейства $\text{A}_3\text{M}[\text{IO}_3]_6$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$; $\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ge}$). // Кристаллография, 2020, Т.65, № 3, с. 441-445. DOI 10.31857/S0023476120030273 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.41. Доля участия – 0.4.
3. **Белоконева Е.Л., Реутова О.В., Димитрова О.В., Волков А.С.** Силикат-германат $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с новым гофрированным тетраэдрическим слоем: топологосимметричное предсказание анионных радикалов. // Кристаллография, 2020, Т.65, № 4, с. 575-582. DOI 10.31857/S0023476120040037 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.57. Доля участия – 0.3
4. **Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Димитрова О.В., Волков А.С.** Силикат-германат $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - аналог природного цирконосиликата костылевита $\text{K}_2\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. // Кристаллография, 2020, Т.65, № 5, с. 740-744. DOI 10.31857/S0023476120050197 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 0.39. Доля участия – 0.4
5. **Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.** Structure-Properties Relations in Two Iodate Families Studied by Topology-Symmetry Analysis of OD Theory. // Symmetry, 2021, V.13, №8, p. 1477. DOI 10.3390/sym13081477 [SJR 0.485]. Печатных листов 0.96. Доля участия – 0.4
6. **Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O., Stefanovich S.** Two new $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ polytypes in proposed nonlinear optical family $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$; $\text{M}=\text{Sc}, \text{In}$): topology-symmetry analysis, order-disorder and structure-properties relation. // Symmetry, 2022, V.14, №8, p. 1699. DOI 10.3390/sym14081699 [SJR 0.485]. Печатных листов 1.37. Доля участия – 0.3
7. **Belokoneva E., Reutova O., Volkov A., Dimitrova O., Stefanovich S.** New Modification of Polar Nonlinear Optical Iodate Fluoride $\text{PbF}(\text{IO}_3)$, the Family $\text{MX}(\text{IO}_3)$, $\text{M} = \text{Bi}, \text{Ba}, \text{Pb}$, $\text{X} = \text{O}, \text{F}, (\text{OH})$ Related to Aurivillius Phases and Similar Iodates. // Symmetry, 2023, V.15, №1, p. 100. DOI 10.3390/sym15010100 [SJR 0.485]. Печатных листов 1.01. Доля участия – 0.3
8. **Belokoneva E.L., Reutova O.V., Dimitrova O.V., Volkov A.S., Stefanovich S.Yu, Maltsev V.V., Vigasina M.F.** New layered nonlinear optical iodate $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$: topology-symmetry analysis and structure prediction. // CrystEngComm, 2023, V. 25, № 30, p. 4364-4369 DOI 10.1039/d3ce00461a [SJR 0.535]. Печатных листов 0.57. Доля участия – 0.3
9. **Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.** Synthesis and Structure of a New Iodate $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ with a Complex Framework Based on the Condensation of $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ Building Blocks. // Symmetry, 2023, V.15, №9, p. 1777 DOI 10.3390/sym15091777 [SJR 0.485] Печатных листов 0.86. Доля участия – 0.5
10. **Реутова О.В., Белоконева Е.Л., Волков А.С., Димитрова О.В.** Разнообразие структурных блоков $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ в семействах иодатов и новая тригональная разновидность $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$. // Кристаллография, 2024, Т.69, № 4, с. 597-611 DOI 10.31857/S0023476124040052 [РИНЦ 0,839]. Печатных листов 1.09. Доля участия – 0.6