

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*

**Реутова Ольга Валерьевна**

**Кристаллические структуры новых синтетических иодатов и германат-силикатов с крупными катионами: топологосимметричный 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 $\alpha$  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<sup>-1</sup>;
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 Cs<sub>2</sub>In<sub>2</sub>[(Si<sub>2.1</sub>Ge<sub>0.9</sub>)<sub>2</sub>O<sub>15</sub>](OH)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, 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  $[\text{VI}^{\text{M}}(\text{IVTO}_4)_6]$ .

### **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  $\text{IO}_3$  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  $M$ - ( $A = Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl^+, H_3O^+$ ;  $Ba, Sn^{2+}$ ;  $M = In, Sc, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}, Ga, Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}$ ;  $n = 1, 1.5, 2, 3$ ).

### **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  $\text{IO}_3^-$ , 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 см<sup>3</sup> 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 $\alpha$  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 $\alpha$ -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>P2<sub>1</sub>/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<math>\bar{1}</math></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  $\alpha$ -кварца ( $\text{SiO}_2$ ). 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.

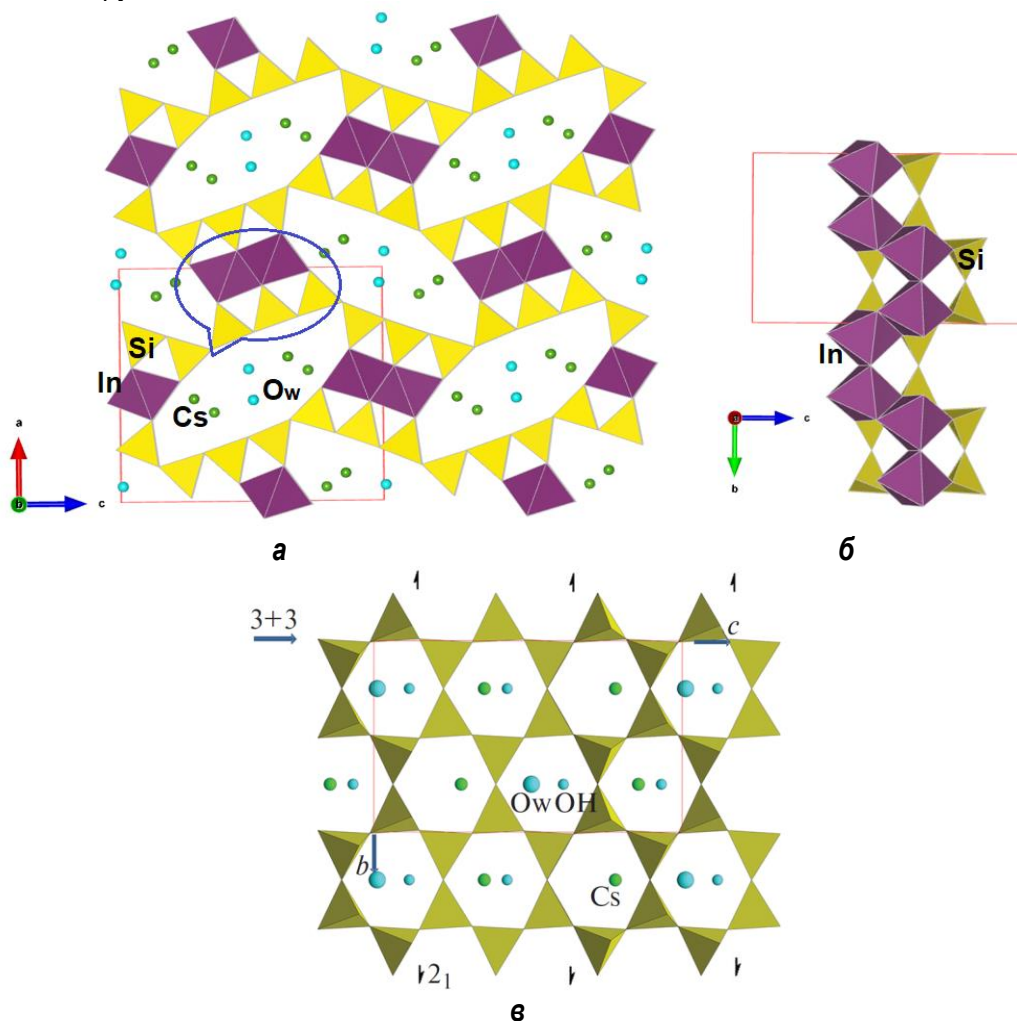
### **2.4. Основные принципы тополого-симметричного OD подхода при анализе кристаллических структур.**

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) -  $\lambda$ -PO (PO – partial operation), и операций, связывающих соседние фрагменты -  $\sigma$ -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  $\lambda$ -PO превышает кратность  $F$  группы симметрии  $\sigma$ -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  $\lambda$ -PO и  $\sigma$ -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 нарсарсуките (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.

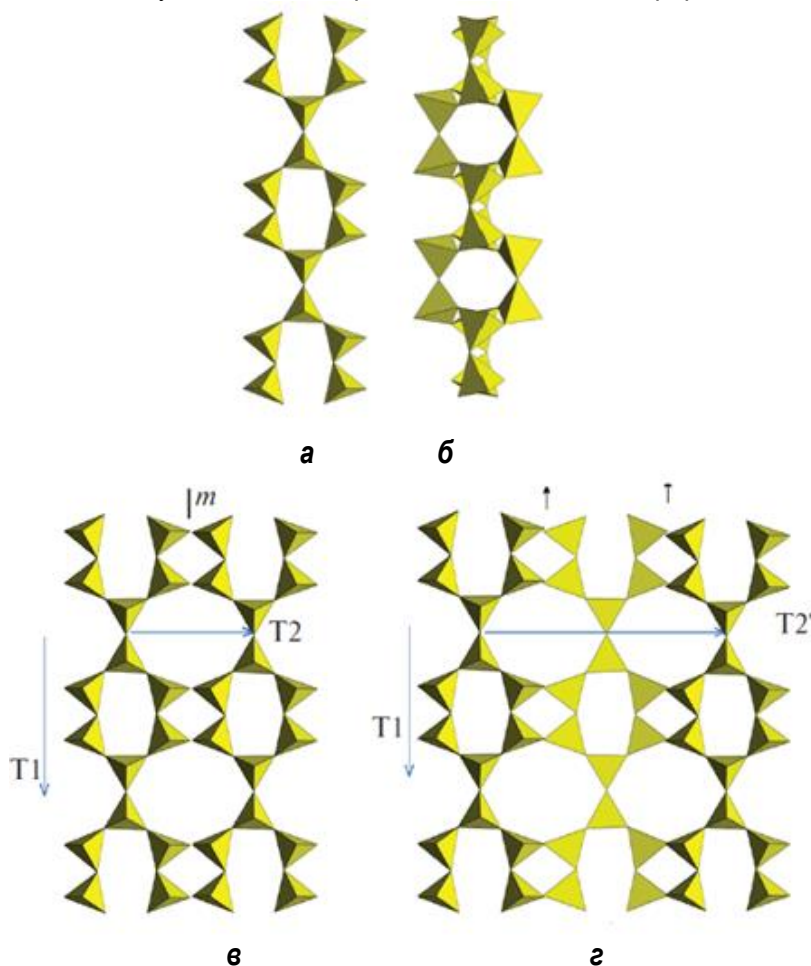
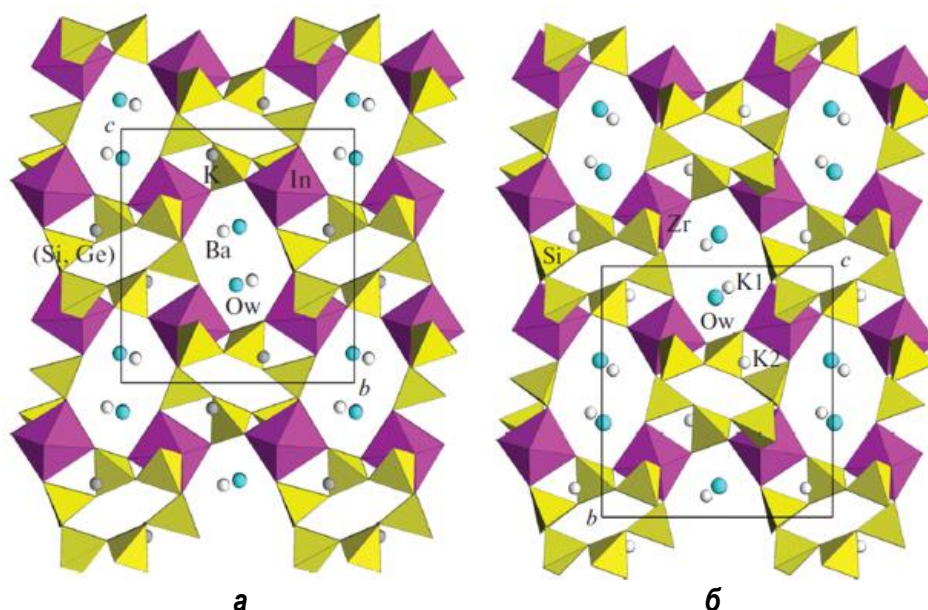


Рис. 2. Цепочка дирита (а), нарсарсукиита (б) и гипотетические слои на основе диритовых цепочек: сочленение зеркальной плоскостью  $m$  (в) и осью  $2$  (г).

### 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  $\text{InO}_6$ -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  $\text{ZrO}_6$ -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  $\text{In}^{3+}$ , нежели  $\text{Zr}^{4+}$ , коррелирует с входением более крупного Ge в  $\text{SiO}_4$ -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  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.35 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Pb}^{2+}$  ( $0.98 \text{ \AA}$ ) составляет  $1.165 \text{ \AA}$ , что довольно близко к ионному радиусу  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.18 \text{ \AA}$ ). Таким образом, совместное изоморфное заселение позиций атомами Pb и Ba обеспечивает сохранность структурного типа безводного Sr-иодата.



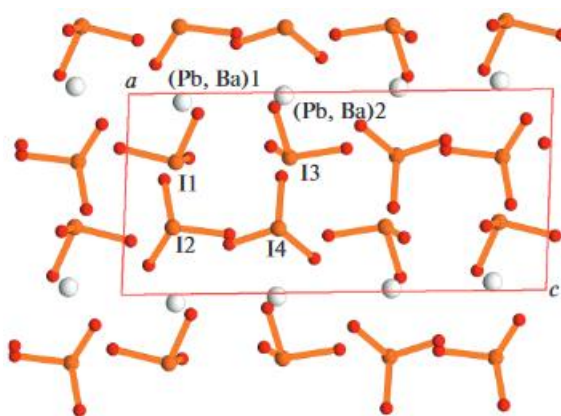


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры  $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$  на плоскость  $ac$ .

#### 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  $\lambda$ -ПО (Рис. 5 а,б). Первый тип слоя – полярный L1 с формулой  $\{\text{Ag}(\text{IO}_3)\}$  аналогичен в структурах обоих соединений и имеет локальную  $\lambda$ -ПО 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  $\lambda$ -ПО можно описать как  $P(1)2_1c1$  и  $P(1)-11$ .

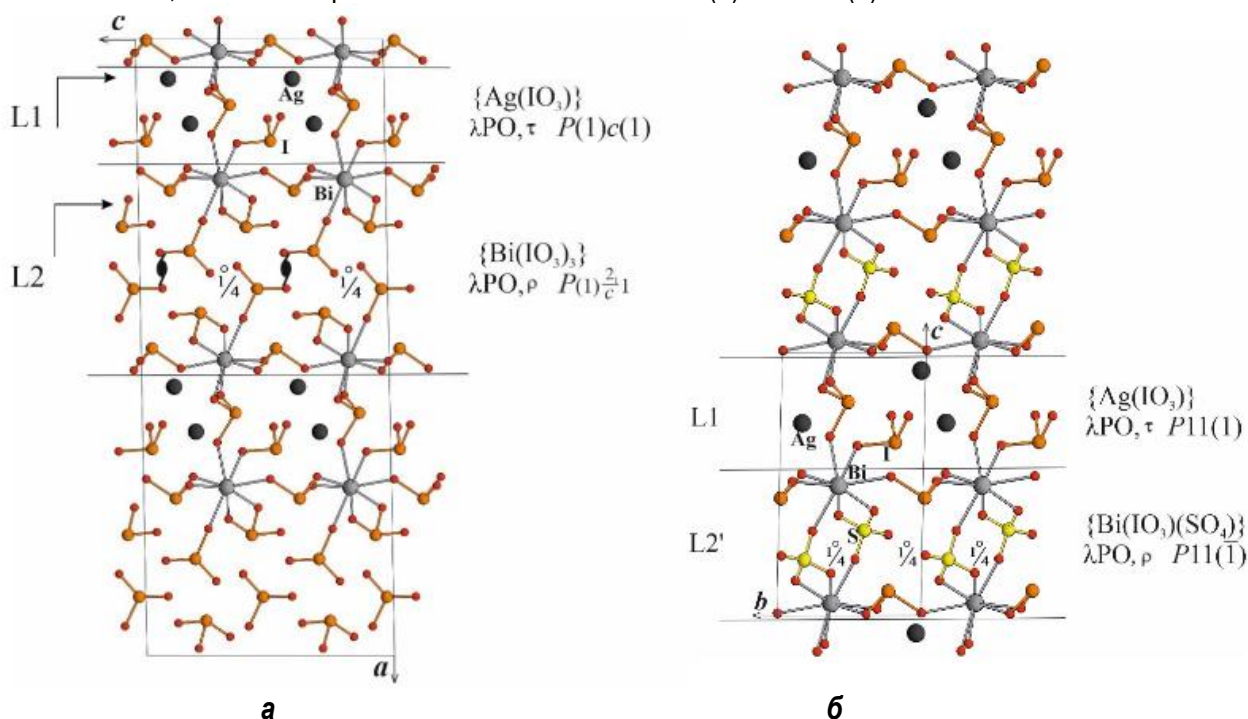
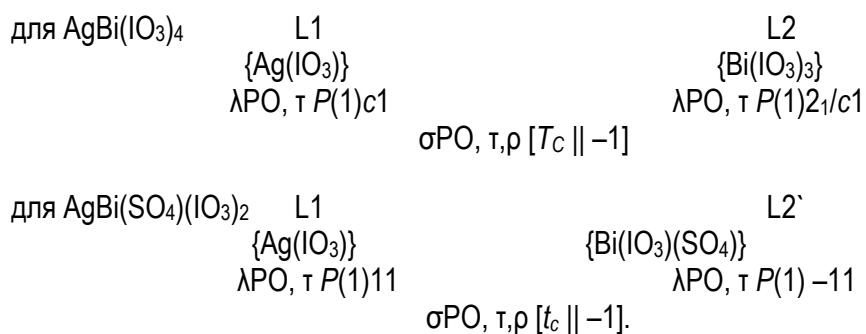


Рис. 5. Кристаллические структуры  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$  (а) и  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$  (б) в боковой проекции. Показаны локальные элементы симметрии. Границы слоёв L1, L2, L2' обозначены горизонтальными линиями. Напротив каждого слоя дана его формула и локальная симметрия  $\lambda$ ПО, буквы  $\tau$  и  $\rho$  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  $3.9 : 3.0 = 1.3$ .

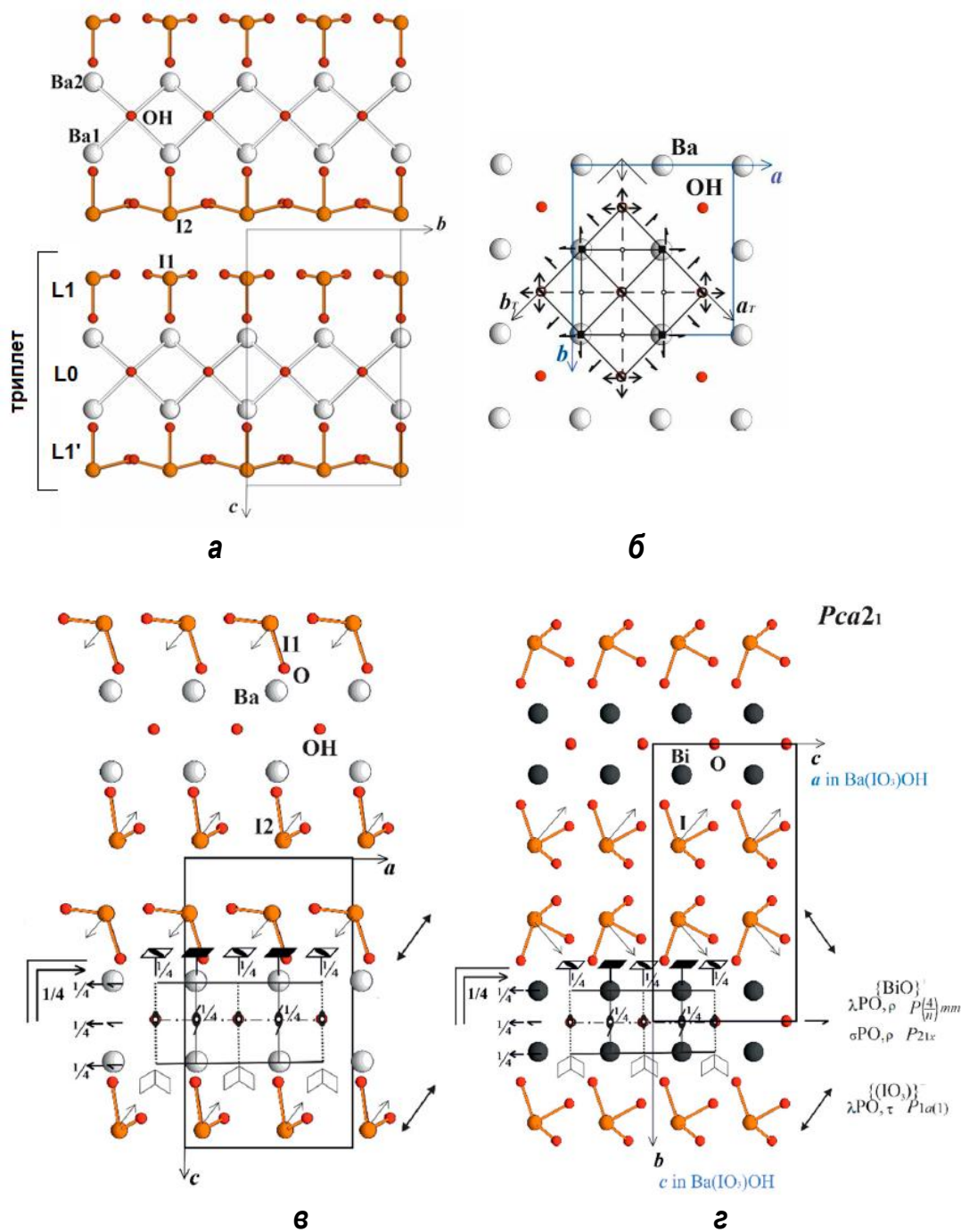
Согласно OD теории, возможно существование разупорядоченных структур, в которых пары слоёв L1, L2 или L1, L2' размножены не только трансляционно, но и с помощью центра инверсии слоя L2 или L2'. Однако более вероятно, что асимметричные связи Bi-O и Ag-O препятствуют подобным вариантам, и в стабильных 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' ... или L1, L2, L1, L2, L1, L2' .. и т.д. Предполагаемая величина сигнала ГВГ в таких соединениях также будет определяться долей centrosymmetric 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.

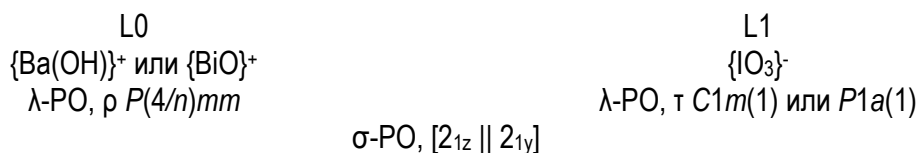
Центральный слой L0 является флюоритоподобным и состоит из аниоцентрированных тетраэдров  $[(\text{OH})\text{Ba}_4]$ . Он имеет собственную псевдотетрагональную симметрию  $\lambda\text{-PO}$ , которая может быть описана пр.гр.  $P(4/n)mm$  (Рис.6б,в). Такой тип слоя достаточно распространен и имеется в минералах флюорите  $\text{CaF}_2$ , глётте  $\text{PbO}$ , 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 ( $\tau$ ). 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:

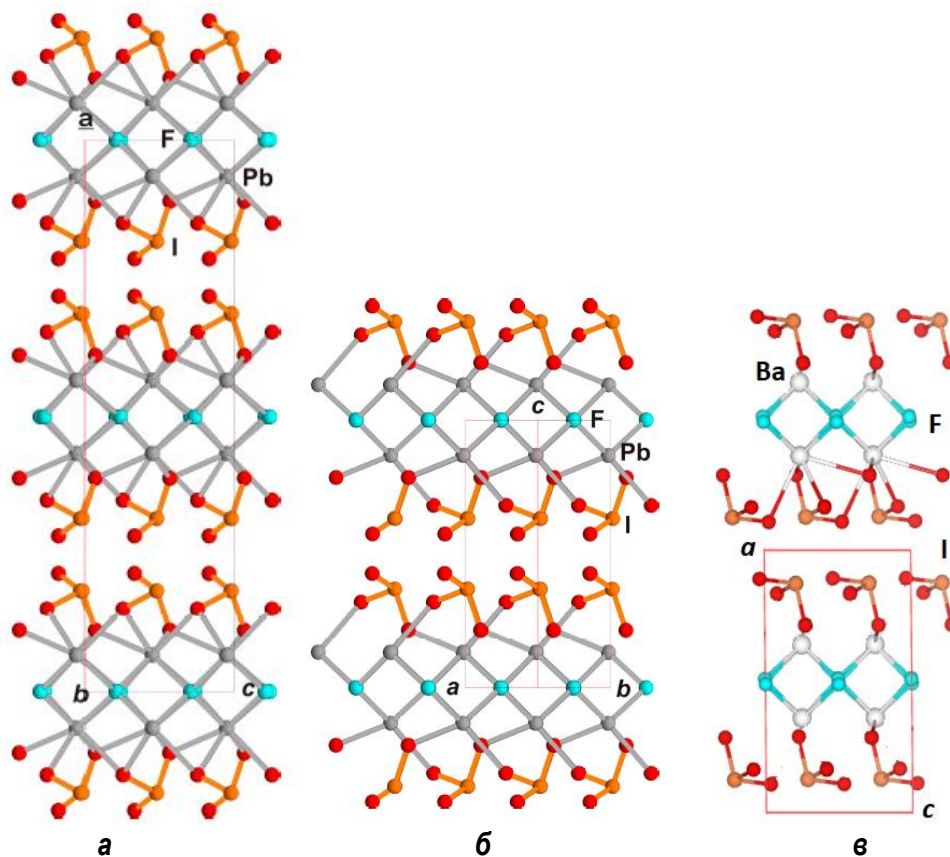


Таким образом, можно предположить существование периодических и аperiodических структур, в которых в различном порядке чередовались бы разные способы размножения слоёв  $L1(L1')$  относительно центрального слоя  $L0$ . Однако, на практике большую роль в реализации того или иного способа объединения слоёв 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.



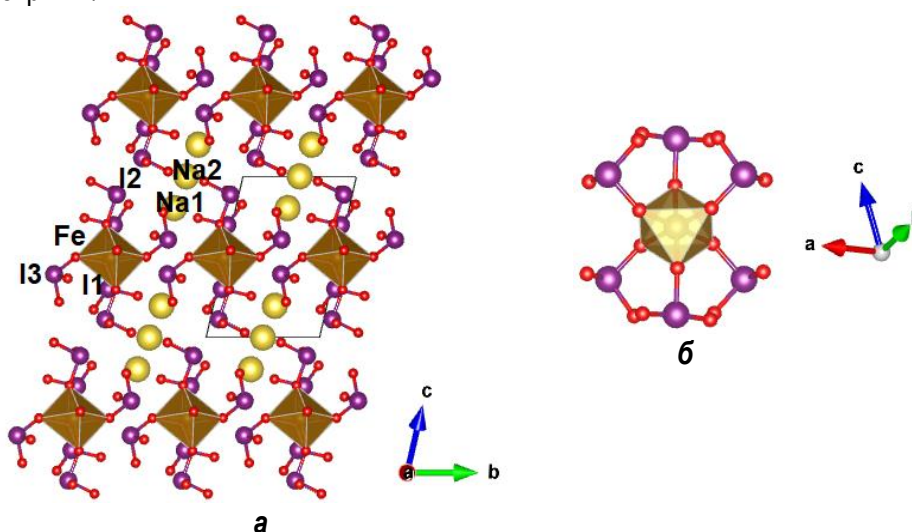
**Рис.7.** Кристаллическая структура ромбической (а) и новой моноклинной (б) модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  в аналогичных проекциях; структура центросимметричного  $\text{BaF}(\text{IO}_3)$  в проекции  $ac$  (в).



Наличие флюоритоподобного слоя  $\{M_2X_2\}_{\infty}$  в структурах семейства  $AX(IO_3)$  ( $A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}; X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$ ) 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  $\text{PbFCl}$  (бисмоклит  $\text{BiOCl}$ , заварицкит  $\text{BiOF}$  и другие), а также фазы Ауривиллиуса, где вместо иодатного слоя содержатся перовскитоподобные слои. Среди иодатных соединений, флюоритоподобные слои имеются в минералах зеелигерит  $\text{Pb}_3(\text{IO}_3)\text{OCl}_3$  и шварцбергерит  $\text{Pb}_5\text{H}_2(\text{IO}_2)\text{O}_4\text{Cl}_3$ . Некоторые слоистые синтетические иодаты, такие как  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)$ ,  $\text{ZnIO}_3(\text{OH})$ ,  $\text{Co}(\text{IO}_3)\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$  не содержат флюоритоподобных слоев, но имеют полярные слои из иодатных групп, что также роднит их с семейством  $AX(\text{IO}_3)$  ( $A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}; X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$ ).

#### **4.5. Кристаллическая структура нового иодата $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ и семейство $A_3M(\text{IO}_3)_6$ ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ; $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ )**

В кристаллической структуре  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$  атомы Fe расположены в октаэдре  $[\text{FeO}_6]$ , к каждой из кислородных вершин которого присоединена зонтичная группа  $[\text{IO}_3]$ , формируя, таким образом, изолированные блоки  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  (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  $\text{Na1}$  и  $\text{Na2}$ . Конфигурация блоков  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  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  $2/m$ .

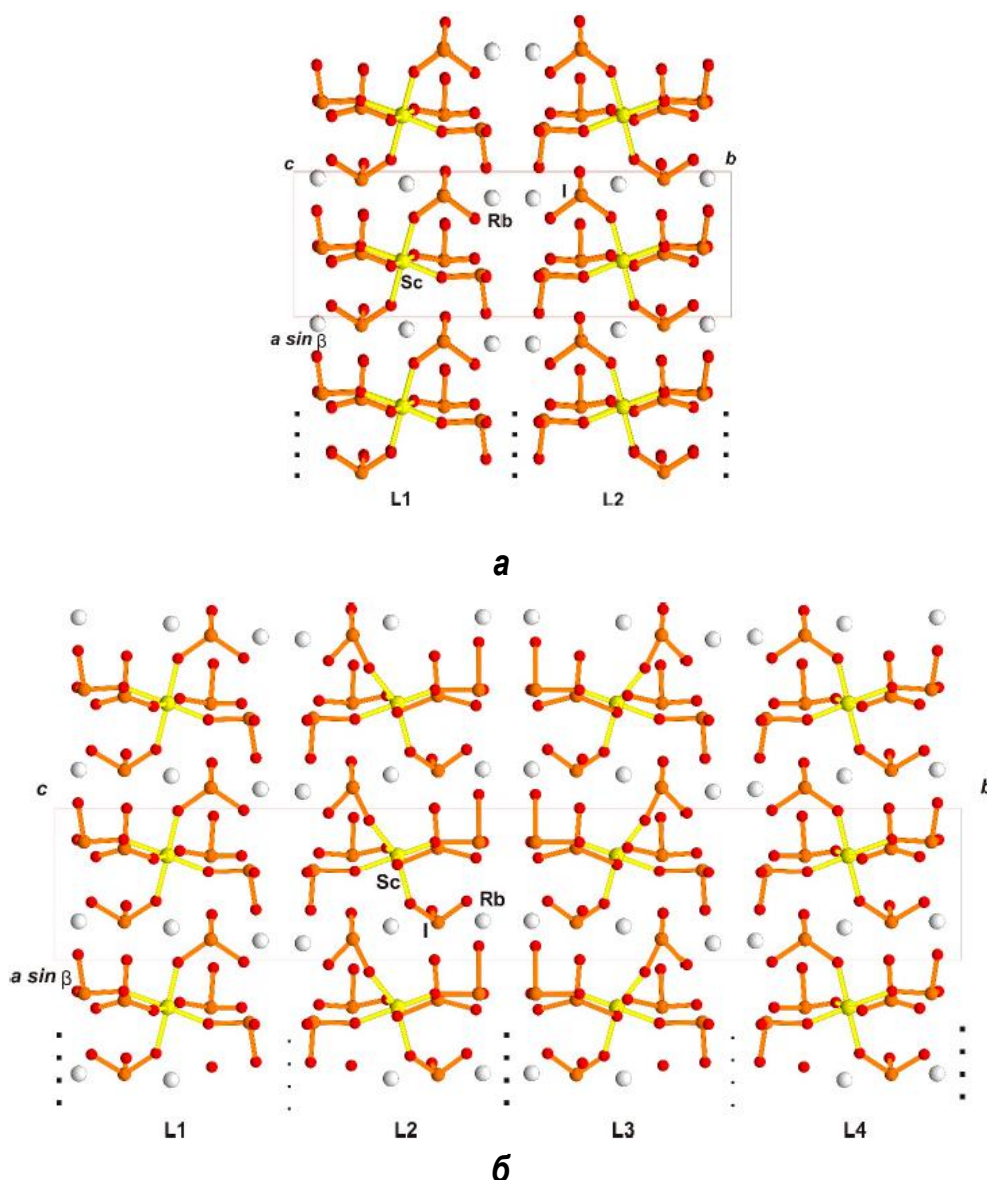


**Рис. 8.** Кристаллическая структура  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ , проекция  $bc$  (а); отдельный блок  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  в проекции по одной из граней Fe-октаэдра (б).

Новый иодат  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$  изоструктурен  $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$  и достаточно близок к структурам  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ . Все они характеризуются пр. гр.  $P-1$  с близкими параметрами элементарной ячейки и могут быть объединены в единое семейство с общей формулой  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ). 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  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  в структурах  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$ , а в структурах  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$  находится на одном уровне с блоками. В структуре  $\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  расположенные на одном уровне блоки  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$  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  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$ .

#### 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  $b$  ( $\sim 20 \text{ \AA}$  и  $\sim 40 \text{ \AA}$ ). В структуре с  $b \sim 20 \text{ \AA}$  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  $b \sim 40 \text{ \AA}$  может быть описана теми же полиэдрами, но с большим разбросом межатомных расстояний и искажённым октаэдром Sc2 (Рис.9б). В структуре с  $b \sim 20 \text{ \AA}$  соседние уровни блоков связаны с-плоскостью, параллельной  $ac$ , тогда как в структуре с  $b \sim 40 \text{ \AA}$  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.

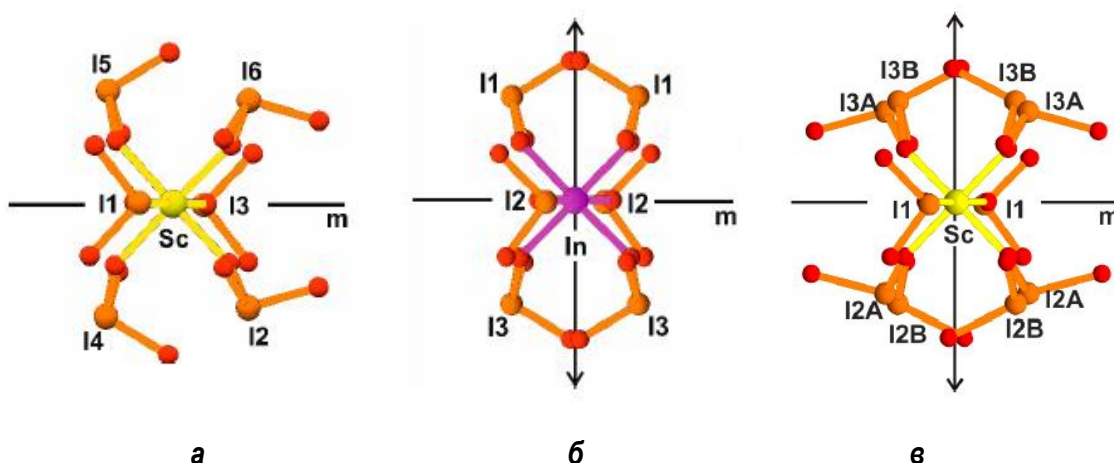


**Рис. 9.** Кристаллическая структура  $Rb_3Sc(IO_3)_6$  в боковой проекции: **(а)** политип с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ ; **(б)** политип с  $b \sim 40 \text{ \AA}$ . Показана истинная (жирные точки) и псевдо- (тонкие точки) плоскость  $c$ , размножающая слои в структуре.

#### 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  $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$  (**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  $\lambda\text{-PO}$ .

В случае ромбических структур  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(IO_3)_6$ ,  $K_3\text{Sc}(IO_3)_6$  и триклинных  $Rb_3\text{In}(IO_3)_6$ ,  $Tl_3\text{Tl}(IO_3)_6$  слои имеют одинаковую симметрию  $\lambda\text{-PO}$ , которая описывается моноклинной пр. гр.  $C1(2/m)1$  (Рис.11в,г) и наследует симметрию точечной группы блока  $2/m$ . Однако симметрия  $\sigma\text{-PO}$  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  $Rb_3\text{In}(IO_3)_6$  и  $Tl_3\text{Tl}(IO_3)_6$  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  $Rb_3\text{In}(IO_3)_6$  (или  $Tl_3\text{Tl}(IO_3)_6$ ) 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  $\lambda$ -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.

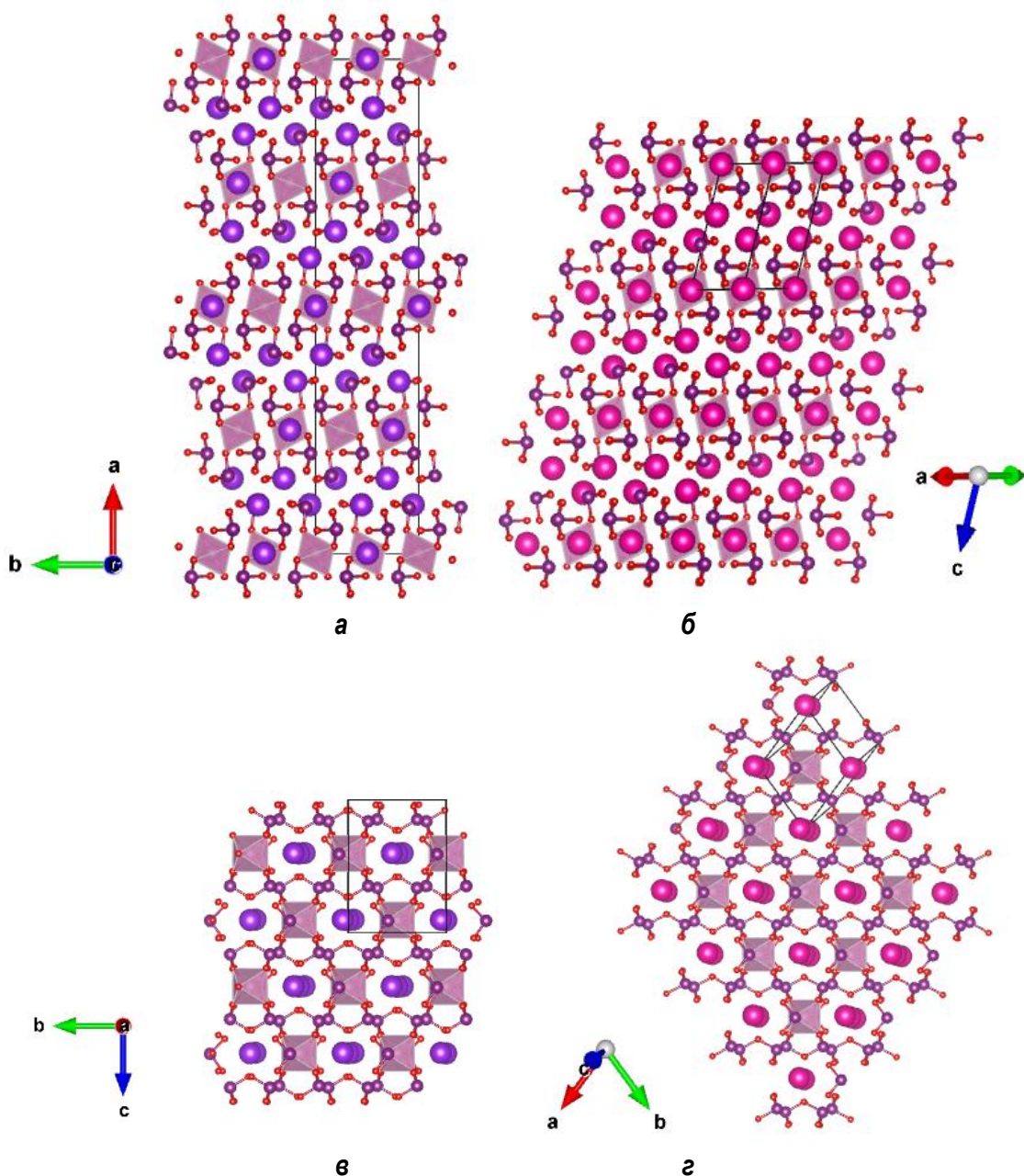


Рис. 11. Кристаллические структуры  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (а) и  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (б) в боковых проекциях; отдельный слой из  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ -блоков в структурах  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (в) и  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (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 centrosymmetrichным: в центре октаэдра и между атомами Cs расположены псевдо-центры инверсии, которые не выполняются для всей структуры в целом. Группу симметрии  $\lambda$ -PO этого слоя можно записать как  $P-311$ . Второй слой L2 состоит из изолированных иодатных групп и атомов цезия, и тоже псевдо-centrosymmetrichен, однако положение атомов Cs значительно нарушает один из центров инверсии, поэтому его  $\lambda$ -PO соответствует пр.гр.  $P311$ . Пары слоёв L1-L2 в структуре размножены скользящей плоскостью  $c$ .

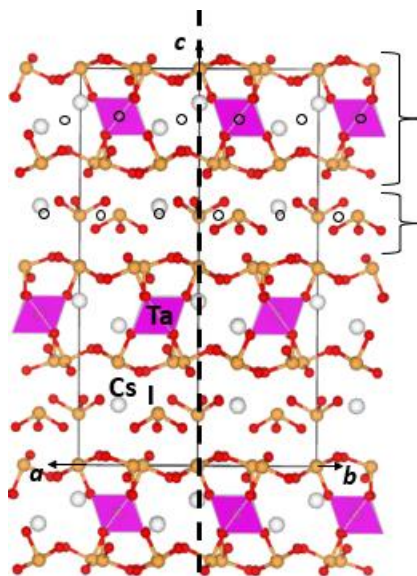
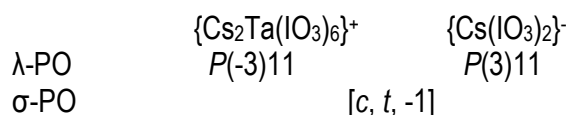
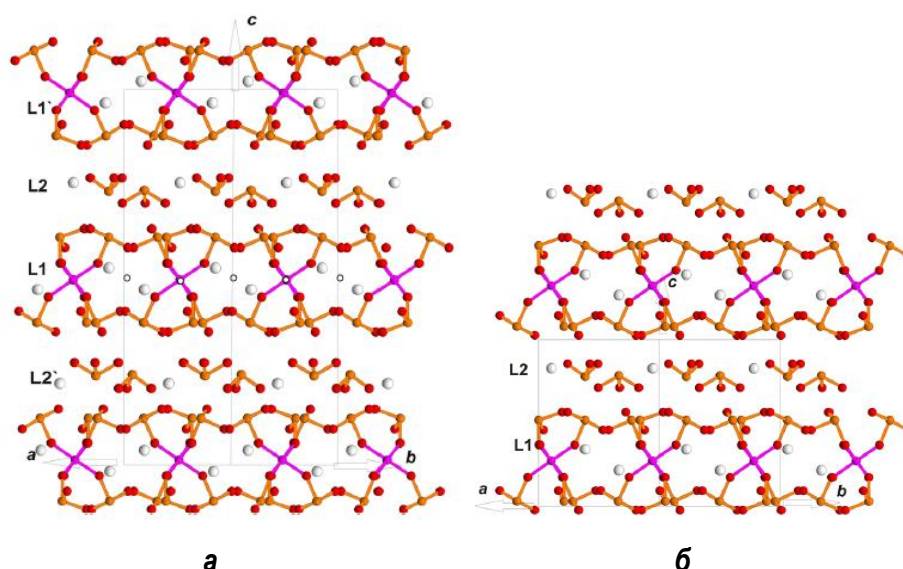


Рис.12. Кристаллическая структура  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ , диагональная проекция; показана плоскость  $c$ , размножающая пары слоёв L1-L2 и псевдо-центры инверсии в слоях L1 и L2.

Согласно OD-теории, существуют другие потенциальные варианты этой структуры: ацентричная, где слои размножены простой трансляцией  $t$ , либо centrosymmetrichная, 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 centrosymmetrichная разновидность структуры не будет проявлять нелинейно-оптических свойств, а ацентричная разновидность, как и исследованный политип, из-за псевдо-centrosymmetrichности слоя будет проявлять их в незначительной степени.

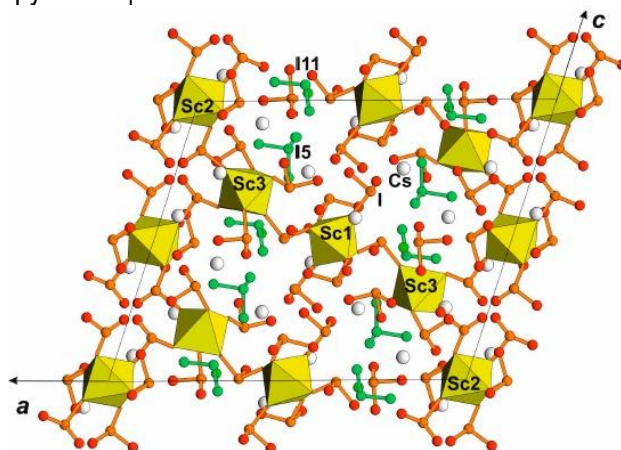


**Рис.13.** Структура предсказанных политипных разновидностей  $Cs_3Ta(IO_3)_8$ : центросимметричной, пр.гр.  $P\bar{3}$ , показаны центры инверсии (а), и ацентричной, пр. гр.  $P3$  (б).

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  $\text{IO}_3$ -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.

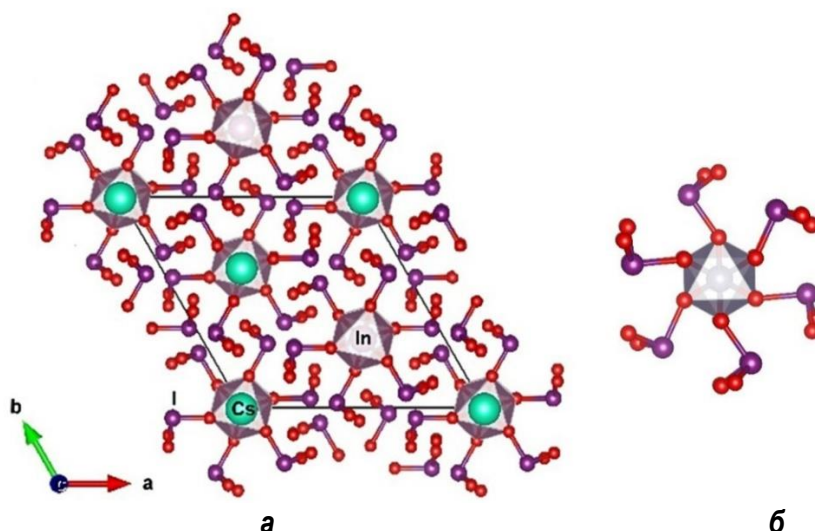


Рис. 15. Структура тригональной разновидности  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  в проекции  $ab$  (а) и отдельный блок  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$  (б).

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.  $Cm$ ),  $\text{PbFIO}_3$  (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. *P2<sub>1</sub>/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  $\text{KIO}_3$ , 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  $\text{A}_3\text{M}[\text{IO}_3]_6$  (A=Na, K, Rb, Cs, Tl; M=Ti, Fe, 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  $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$  (A=K,Rb; M=Sc,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  $\text{MX}(\text{IO}_3)$ , M = Bi, Ba, Pb, X = O, F, (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