

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*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)

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Белоконева Елена Леонидовна

Москва, 2024 г.

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1. Особенности природных и синтетических силикатов и смешанных германат-силикатных соединений .....</b>	<b>13</b>
1.1.1. Принципы структурной классификации силикатов.....	13
1.1.2. Смешанные германат-силикатные соединения.....	16
<b>1.2. Особенности природных и синтетических иодатов .....</b>	<b>17</b>
1.2.1. Минералогические и генетические особенности иодатных соединений.....	17
1.2.2. Структуры и свойства природных и синтетических иодатов и родственных им соединений	19
<b>Глава 2. Материалы и методы исследования.....</b>	<b>25</b>
<b>2.1. Гидротермальный синтез кристаллов.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2. Диагностика фаз и рентгеноструктурный анализ .....</b>	<b>26</b>
2.2.1. Рентгеноспектральный анализ.....	26
2.2.2. Рентгенофазовый анализ.....	26
2.2.3. Рентгеноструктурный анализ.....	26
<b>2.3. Определение свойств кристаллов.....</b>	<b>27</b>
2.3.1. Измерение нелинейно-оптической активности кристаллов .....	27
2.3.2. Термогравиметрический анализ .....	28
2.3.3. Инфракрасная спектроскопия .....	28
<b>2.4. Основные принципы тополого-симметричного OD подхода при анализе кристаллических структур .....</b>	<b>28</b>
<b>Глава 3. Кристаллические структуры и тополого-симметричный анализ новых германат-силикатов .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Кристаллическая структура нового германат-силиката <math>Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O</math> .....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. Кристаллохимическое сопоставление и тополого-симметричный анализ нового гофрированного тетраэдрического слоя в структуре <math>Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O</math>, предсказание слоистых анионных радикалов.....</b>	<b>35</b>
<b>3.3. Кристаллическая структура и сравнительный анализ нового германат-силикатного аналога природного цирконосиликата костылевита <math>Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O</math> .....</b>	<b>38</b>
<b>Глава 4. Кристаллические структуры и тополого-симметричный анализ новых иодатов.....</b>	<b>45</b>

4.1. Кристаллическая структура нового иодата $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$ .....	45
4.2. Тополого-симметричный анализ и соотношение структура-свойства в семействе нелинейно-оптических $\text{Ag-Vi}$ -иодатов .....	49
4.3. Кристаллическая структура и тополого-симметричный анализ нового нелинейно-оптического иодата $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ .....	51
4.4. Кристаллическая структура новой разновидности нелинейно-оптического иодата $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ и сравнительный анализ структур семейства $\text{AX}(\text{IO}_3)$ ( $A = \text{Ba, Pb, Vi}$ ; $X = \text{O, F, OH}$ ).....	56
4.5. Кристаллическая структура нового иодата $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ и семейство $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ( $A = \text{Na, K, Ag, Tl}^+$ ; $M = \text{In, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ) .....	62
4.6. Кристаллическая структура двух политипов нового нелинейно-оптического иодата $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ .....	67
4.7. Тополого-симметричный анализ и связь структура-свойство в семействах иодатов $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$ ( $A = \text{Na, K, Ag, Tl}^+$ ; $M = \text{In, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ) .....	80
4.8. Кристаллическая структура нового нелинейно-оптического иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ : тополого-симметричный анализ и предсказание структурных разновидностей .....	84
4.9. Кристаллическая структура нового иодата $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ со смешанным каркасом из блоков $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ .....	92
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 $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ .....	99
Список цитируемых источников .....	112

## Введение

### Актуальность темы

Изучение структурных особенностей синтетических соединений и аналогов минералов расширяет общие представления об их кристаллохимии и связи с природными процессами минералообразования. Гидротермальный синтез в многокомпонентных системах является одним из наиболее эффективных и технологически доступных способов поиска новых соединений и структурных аналогов минералов с редкими и рассеянными элементами, такими, как Ge, In, Sc, Rb, Cs, I и др. Вместе с тем, поиск и структурные исследования новых соединений с функциональными свойствами являются актуальными вопросами современного материаловедения. Тополого-симметричный подход с применением ОД-теории Дорнбергер-Шифф [1], 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 являются наиболее широко представленным в геологических системах классом соединений и обладают огромным структурным разнообразием. Введение в силикатные системы редкого и рассеянного 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 [2-4]. При этом тополого-симметричный ОД-подход при анализе структур новых силикатов и германат-силикатов ранее широко не применялся, что дает перспективы для исследования.

Минералы класса иодатов немногочисленны и насчитывают 13 представителей, включая смешанные соединения, содержащие иодатные анионы. 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 [5,6]. Интерес к иодатам связан с проявлением в их кристаллах нелинейно-оптического эффекта с генерацией второй гармоники (ГВГ), характерного для полярных структур, таких как  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> [7], KIO<sub>3</sub> [8], BiO(IO<sub>3</sub>) [9], иодатов семейства  $A_2M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Li, Na}$ ;  $M = \text{Ge, Ti, Sn}^{4+}, \text{Pt}$ ) [10-13] и других представителей класса [14,15]. 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**

Объектами исследования являлись кристаллы германат-силикатов и иодатов с редкими и рассеянными элементами, полученные методом гидротермального синтеза в многокомпонентных системах (Таблица 1). Кристаллы для исследований были предоставлены сотрудниками кафедры кристаллографии и кристаллохимии Димитровой О.В. и Волковым А.С. Также в качестве объекта в работе использованы литературные данные об Ag-Vi-иодатах [16,17], структуры которых анализировались с помощью тополого-симметричного подхода.

Предметом исследования были кристаллические структуры новых соединений, представленных в Таблице 1, их определение и уточнение, кристаллохимическое описание и анализ с применением различных подходов. Определены структуры и представлена кристаллохимическая интерпретация 11 новых соединений, из которых 7 обладают

оригинальными структурами и 4 представляют собой структурные аналоги известных соединений.

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

Формула	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки	Кол-во рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma(I) / R_{int}$	$R_{hkl}$
<b>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</b>	<i>Pnma</i>	$a = 13.3159(3),$ $b = 9.2615(2),$ $c = 14.9222(4) \text{ \AA}$	37877 / 3430 / 0.0871	0.0534
<b>Ba<sub>2</sub>K<sub>2</sub>In<sub>2</sub>[(Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] · 2H<sub>2</sub>O</b> (аналог костылевита K <sub>4</sub> Zr <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] · 2H <sub>2</sub> O)	<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
<b>PbBa(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub></b> (аналог Sr(IйO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	<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
<b>Ba(OH)IO<sub>3</sub></b>	<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
<b>PbFIO<sub>3</sub></b>	<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
<b>Na<sub>3</sub>Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub></b> (аналог β-K <sub>3</sub> In(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> )	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	$a = 6.6886(3),$ $b = 6.7756(3),$ $c = 10.1397(6) \text{ \AA},$ $\alpha = 74.6,$	8537 / 2498 / 0.0352	0.0270

		$\beta = 71.7,$ $\gamma = 80.0^\circ$		
<b>Rb<sub>3</sub>Sc(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub></b> (политип 1)	<i>Pc</i>	<i>a</i> = 7.1147(1), <i>b</i> = 20.1463 (3), <i>c</i> = 7.0991(1) Å, $\beta = 107.620(2)^\circ$	15521/5453/0.0528	0.0358
<b>Rb<sub>3</sub>Sc(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub></b> (политип 2)	<i>Pc</i>	<i>a</i> = 7.1116(2), <i>b</i> = 40.3039 (8), <i>c</i> = 7.1009(2) Å, $\beta = 107.598(3)^\circ$	31125/10905/0.0647	0.0966
<b>Cs<sub>2</sub>HIn(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub></b> (аналог <b>K<sub>2</sub>Ge(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub></b> )	<i>R</i> $\bar{3}$	<i>a</i> = 11.8999(4), <i>c</i> = 11.6513(5) Å	4107/862/0.038	0.0315
<b>Cs<sub>3</sub>Ta(IO<sub>3</sub>)<sub>8</sub></b>	<i>P31c</i>	<i>a</i> = 8.0774(1), <i>c</i> = 23.4262(3) Å	21164/2644/0.0481	0.0361
<b>Cs<sub>5</sub>[Sc<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>a</i> = 21.4044(3), <i>b</i> = 10.8674(1), <i>c</i> = 17.5707(3) Å, $\beta = 108.335(2)^\circ$	35370/11043/0.0481	0.0396

\*жирным шрифтом отмечены оригинальные структуры

### Личный вклад автора

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 °C и давлении 80-90 атм. Продолжительность экспериментов составляла не более 20 суток.
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 [18], APEX-2, SAINT [19] соответственно. Структурные расчёты с использованием прямых методов расшифровки и уточнение структурных моделей выполнены в комплексе программ SHELX [20].

3. Порошковые дифракционные спектры кристаллов получены на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и STOE STADY с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения. Теоретические расчёты порошковых спектров выполнены с использованием программ STOE XPow [21] и PowderCell [22].
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 (ГВГ) осуществлялось по схеме Куртца и Пэрри [23] с использованием импульсного ИАГ: Nd-лазера.
6. Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГ) выполнен с использованием термоанализатора STA 449 F5 Jupiter в интервале температур 50-1500 °C при скорости нагрева 20 °C/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 от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$ ;
8. Для кристаллохимического анализа структур в качестве теоретического метода исследования применялся тополого-симметричный подход 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 силикат-германата  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 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 силикат-германата  $\text{BaIn}(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 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 детально проанализирована симметрия слоя  $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$  и соотношение структура-свойства в семействе  $\text{MX}(\text{IO}_3)$  с использованием тополого-симметричного OD-подхода.
6. Определена структура нового иодата  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ , содержащего изолированные блоки  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]$ , выявлена псевдо-симметрия блоков, предложено новое структурное семейство триклинных иодатов  $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ).
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, установлена псевдо-симметрия отдельных блоков и её влияние на свойства кристаллов, выявлена не описанная ранее взаимосвязь со структурами семейства триклинных  $\text{A}_3\text{M}(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ) иодатов.
8. 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  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ .
9. 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.
10. Обнаружена новая высокосимметричная структурная разновидность иодата  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  с пр. гр.  $R\bar{3}$ , 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  $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ .
11. Предложена классификация семейств иодатов на основе сравнительного кристаллохимического анализа структур с блоками  $[\text{VI}M(\text{IO}_3)_6]$  различного состава,

симметрии и топологии. Установлено их структурное сходство с фосфатами, германатами и силикатами на основе блоков  $[^{VI}M(^{IV}TO_4)_6]$ .

### 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 явлениях изоморфизма. Представленные в работе результаты и новые данные о кристаллах иодатов с нелинейно-оптическим эффектом позволяют рассматривать их в качестве основы для разработки новых материалов с функциональными свойствами. Новые структурные данные включены в международные базы данных ICSD и CCDC.

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. С помощью тополого-симметричного OD-анализа можно выявить тонкие симметричные особенности, обосновывающие минимальные проявления свойств, а также предсказать новые разновидности структур и их свойства, что способствует развитию теоретических методов исследования вещества.

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.

### Защищаемые положения

1. Новые германат-силикаты  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$  и  $KBaIn(Si_{0.8}Ge_{0.2})_3O_9 \cdot H_2O$  (структурный аналог костылевита  $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ ) характеризуются смешанными гетерополиэдрическими каркасами. Формирование в структуре  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$  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  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$  способствуют изгибу тетраэдрического слоя. Одновременное вхождение в структуру  $KBaIn(Si_{0.8}Ge_{0.2})_3O_9 \cdot H_2O$  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 centrosymmetry.
3. Слоистые иодаты семейства  $MX\text{IO}_3$  ( $M = \text{Ba}, \text{Bi}, \text{Pb}, X = \text{O}, \text{OH}, \text{F}$ ) структурно родственны фазам Силлена и фазам Ауривиллиуса с флюоритоподобными слоями  $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$ . Высокая симметрия слоя  $[\text{M}_2\text{X}_2]_{\infty}$  позволяет реализовать различные способы расположения полярного иодатного слоя, что приводит к беспорядку в структурах и формированию различных политипов.
4. Топологическое сходство блоков иодатов  $[\text{VI}M(\text{IO}_3)_6]$  с блоками  $[\text{VI}M(\text{IVTO}_4)_6]$  в структурах силикатов, германатов и фосфатов ( $\text{IV}T = \text{Si}, \text{Ge}, \text{P}$ ) определяет структурное родство различных классов. Наличие блоков близкой симметрии и топологии позволяет выделить структурные семейства и сформировать систематику иодатов с общей формулой  $A_nM(\text{IO}_3)_6$  с различными катионами металлов  $A$ - и  $M$ - ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+; \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}; M = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}; n = 1, 1.5, 2, 3$ ).

### Публикации и апробация работы

По теме диссертации опубликовано 10 статей (5 – в журнале Кристаллография, 4 – в зарубежном журнале Symmetry, 1 – в зарубежном журнале CrystEngComm). 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).

### Объем и структура работы

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемых источников, включающего 202 наименования. Общий объем работы составляет 127 страниц, включая 53 рисунка и 34 таблицы. Диссертационная работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

### Благодарности

Автор благодарит своего научного руководителя Белоконеву Е.Л. за многочисленные консультации и помощь на всех этапах работы; Димитрову О.В. (кафедра кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ) и Волкова А.С. (Сколтех) за техническое осуществление экспериментов по синтезу кристаллов; Зубкову Н.В. (кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Геологический факультет МГУ), Нелюбину Ю.В. (ИНЭОС РАН) за помощь в получении экспериментальных дифракционных данных; Ксенофонтова Д.А. (кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Геологический факультет МГУ) за съемку порошковых спектров и расчёт теоретических дифрактограмм; Мальцева В.В. (кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Геологический факультет МГУ) за термогравиметрический анализ новых фаз; Япаскурта В.О. (кафедра петрологии, Геологический факультет МГУ) за помощь в определении состава кристаллов; Стефановича С.Ю. (кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет МГУ) за измерение сигнала ГВГ; Вигасину М.Ф. (кафедра минералогии, Геологический факультет МГУ) за съемку и исследование ИК-спектров; и коллектив кафедры кристаллографии и кристаллохимии за различную помощь в выполнении работы.

## Глава 1. Литературный обзор

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

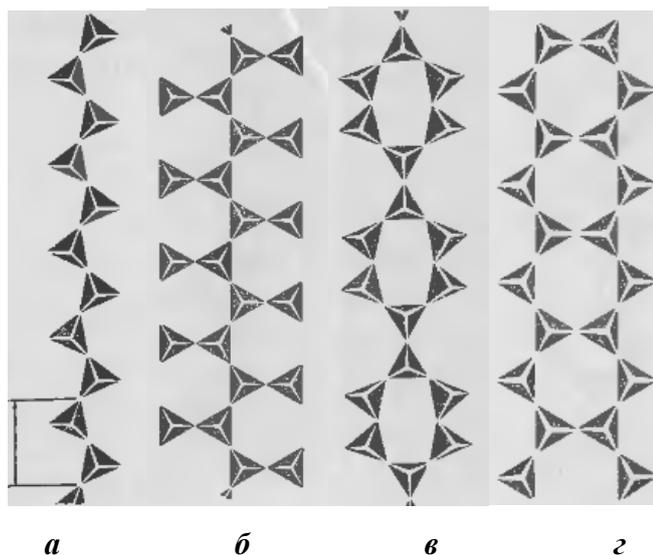
#### 1.1.1. Принципы структурной классификации силикатов

Силикаты являются важнейшими породообразующими минералами и широко распространены в земной коре. Их структурные типы исследованы достаточно подробно по сравнению с другими классами неорганических соединений. Принципы структурной систематики силикатов изложены в классических монографиях [24,25] и основаны на степени конденсации кремнекислородных тетраэдров. В классификации Либбау [24] рассматриваются такие критерии, как размерность, кратность, разветвлённость и периодичность анионных радикалов.

Под размерностью понимается выделение конечных 0-мерных (изолированные тетраэдры, диортогруппы, кольца) или бесконечных 1-, 2- и 3-мерных (цепочки, ленты, слои, каркасы) кремнекислородных мотивов в структурах силикатов. По этому критерию выделяют соответственно подклассы островных, кольцевых, цепочечных, ленточных, слоистых и каркасных силикатов. Неразветвленными, или линейными, называются анионные радикалы, образующиеся при конденсации тетраэдров не более чем двумя вершинами, к примеру, диортогруппы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , пироксеновые цепочки  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$  (Рисунок 1а), кольца. В случае присоединения к линейным анионам дополнительных тетраэдров образуются ветвящиеся анионы, которые называют открытыми, если дополнительный тетраэдр присоединён только одной вершиной, как в цепочках астрофиллита  $\text{K}_2\text{NaFe}^{2+7}[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}](\text{OH})_4\text{F}$  (Рисунок 1б), или циклическими, когда дополнительные тетраэдры связаны несколькими вершинами, например, в лентах дирита  $\text{Fe}^{2+}_6\text{Fe}^{3+}_3[\text{Si}_6\text{O}_{17}]\text{O}_3(\text{OH})_5$  (Рисунок 1в). Амфиболовые ленты (Рисунок 1г) в классификации Либбау [24] рассматриваются как двойные пироксеновые цепочки, то есть с кратностью  $m = 2$ . Такой же кратностью будут обладать «двухэтажные» кольца или двойные слои в структурах некоторых силикатов. Ленты, составленные из трёх, четырёх и более одинаковых цепочек будут иметь соответствующую кратность  $m = 2, 3, \dots$  и т.д. Под периодичностью имеется в виду количество тетраэдров в периоде цепочки, ленты, или количество звеньев кольцевого аниона.

Для распространённых в земной коре представителей класса нехарактерны структуры с разветвлённым строением и высокой кратностью: наиболее широко представленными островными силикатами являются минералы групп оливина  $A_2[\text{SiO}_4]$  ( $A = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ca}$  и  $\text{Pb}$ ) и граната  $A_3B_2[\text{SiO}_4]_3$  ( $A = \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}$  и  $B = \text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ ), содержащие

изолированные кремнекислородные тетраэдры. Достаточно распространены в природе соединения с несколькими видами кремнекислородных анионных радикалов в структуре, такие как эпидот  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$  или везувиан  $\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5[\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$ , содержащие как изолированные тетраэдры, так и диортогруппы. К распространённым силикатам с кольцевыми анионами можно отнести берилл  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  и минералы группы турмалина  $\text{XY}_3\text{Z}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{O,OH,F})_4$  ( $X = \text{Na, Ca, K}$ ;  $Y = \text{Li, Mg, Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al, Ti}$ , и  $Z = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Al, Fe}^{3+}, \text{Cr, V}^{3+}$ ) с неразветвленными шестичленными кольцами [26].



**Рисунок 1.** *a* – линейная двухзвенная цепочка в пироксенах; *б* – открыто-разветвлённая двухзвенная цепочка астрофиллита  $\text{K}_2\text{NaFe}^{2+}_7[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}](\text{OH})_4\text{F}$ ; *в* – циклически-разветвленная четырёхзвенная цепочка дирита  $\text{Fe}^{2+}_6\text{Fe}^{3+}_3[\text{Si}_6\text{O}_{17}]\text{O}_3(\text{OH})_5$ ; *г* – двойная двухзвенная цепочка в амфиболах [24].

Среди цепочечных и ленточных силикатов наиболее распространены минералы группы пироксенов  $AB(\text{Si}_2\text{O}_6)$  ( $A = \text{Li, Na, Ca, Mg, Fe}^{2+}$ ;  $B = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al, Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Ti, Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}$ ), содержащие простые цепочки  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ , и обширной группы амфиболов  $A_xB_2C_5[T_4O_{11}]_2(\text{OH, O, Cl, F})_2$  ( $A = \text{Li, K, Na}$ ;  $B = \text{Ca, Na, Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ;  $C = \text{Mg, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al, Mn}^{3+}, \text{Ti, Cr, V, Ni}$ ;  $T = \text{Si, Al}$ ), в которых лента представляет собой удвоенную пироксеновую цепочку. Распространённые слоистые минералы – мусковит, биотит, флогопит, каолинит, смектиты – состоят из простейших тетраэдрических слоёв, которые можно рассматривать как результат конденсации пироксеновых цепочек или амфиболовых лент, хотя в природе встречаются слоевые кремнекислородные радикалы с более сложной конфигурацией, к примеру, с различной ориентацией тетраэдров относительно плоскости слоя, двойным тетраэдрическим слоем или слоем из разветвлённых цепочек [24-27].

Большинство распространённых в земной коре слоистых силикатов в действительности можно отнести к соединениям со смешанными анионными радикалами – алюмосиликатам. Содержащиеся в их составе атомы Al в тетраэдрической позиции выполняют, наряду с Si, анионную функцию. Алюмосиликатами также является большинство распространённых минералов с каркасным строением – полевые шпаты, фельдшпатоиды и цеолиты. Каркасными структурами без алюминия в тетраэдрических позициях обладают лишь различные полиморфные модификации кремнезёма SiO<sub>2</sub> (кварц, кристобалит, тридимит, коэсит, стишовит) [27]. По тому же принципу, что и в алюмосиликатах – анионной роли одного из элементов в тетраэдрической позиции – можно выделить более редкие смешанные соединения – боросиликаты, бериллосиликаты, германат-силикаты.

Смешанные силикатные соединения, в которых помимо тетраэдрических кремнекислородных структурных единиц анионную функцию частично выполняют Ti, Zr, Sn, Nb и другие элементы в октаэдрической координации, относят к титаносиликатам, цирконосиликатам, станносиликатам и т.д. с гетерополиэдрическими комплексами [4, 28-31]. Гетерополиэдрическим строением обладает достаточно большое число минералов, включая характерные для агпаитовых комплексов природные цирконо- и титаносиликаты подгруппы цирсиналита-ловозерита (цирсиналит CaZr[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], ловозерит CaZr[Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(OH,O)<sub>6</sub>], капустинит Mn<sub>0.25</sub>Zr[Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>], казаковит MnTi[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], литвинскит (v,Na,Mn)Zr[Si<sub>6</sub>O<sub>13</sub>(OH,O)<sub>5</sub>], тисиналит (Mn,Ca)<sub>1-x</sub>(Ti,Zr,Nb,Fe)[Si<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(O,OH)<sub>10</sub>], группы катаплеита-эвдиалита, астрофиллита, а также весьма распространённые и повсеместно встречающиеся глинистые минералы группы палыгорскита-сепиолита (палысепиолы) [32-34]. Так, структуру минералов группы астрофиллита можно охарактеризовать как сложный гетерополиэдрический каркас, содержащий слой Mg,Fe-октаэдров и сетки из тетраэдрических цепочек, связанных Ti-октаэдрами. Минерал костылевит K<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] · 2H<sub>2</sub>O является природным цирконосиликатом со смешанным микропористым цеолитоподобным каркасом, содержащим 6-членные кольца из кремнекислородных тетраэдров, связанные цепочками реберносвязанных Zr-октаэдров [35].

Интерес к синтезу и изучению силикатных соединений со смешанными гетерополиэдрическими комплексами, в частности с цеолитоподобными микропористыми каркасами, связан с наличием у них сорбционных, ионообменных, каталитических и, в случае вхождения в структуру редкоземельных элементов, люминесцентных свойств, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных новых материалов, таких как матрицы для хранения радиоактивных отходов или сорбенты для тяжёлых металлов [2-4,34,36].

### 1.1.2. Смешанные германат-силикатные соединения

Германий имеет больший ионный радиус по сравнению с кремнием и в соединениях способен проявлять двоякую координацию: тетраэдрическую и октаэдрическую, которая для кремния достижима лишь при высоких давлениях и реализована в структурах стишовита (структурный тип рутила) – высокобарной модификации  $\text{SiO}_2$ , или мантийной фазы  $\text{MgSiO}_3$  со структурным типом перовскита [37]. Изоморфные замещения кремния и германия в тетраэдрической позиции позволяют получить смешанные силикат-германаты германат-силикаты (в зависимости от преобладающего элемента). В природе минералы германия редки по сравнению с силикатами, а среди германат-силикатных соединений имеется лишь один минерал матьюроджерсит  $\text{Pb}_7\text{FeAl}_3\text{GeSi}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$  [38], однако синтетические Ge-аналоги известны для санборнита, миларита, альбита, перриерита, фармакосидерита, рихтерита, апатита, граната, сфена, а также разнообразных цеолитов [39]. Среди недавних исследований синтетических германат-силикатов и силикат-германатов с крупными катионами можно отметить Pb-содержащие германат-силикаты, такие как  $\text{Cs}_2\text{Pb}_2[(\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})_2\text{O}_7]$  из семейства  $\text{A}_2\text{Pb}_2[\text{T}_2\text{O}_7]$  ( $\text{A} = \text{K}$ ;  $\text{T} = \text{Si}$  или  $\text{Ge}$ ) [40], слоистые  $\text{Rb}_2\text{Pb}_2[(\text{Ge}_{0.33}\text{Si}_{0.67})_2\text{O}_7]$  и  $\text{Li}_6\text{Pb}_2[(\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6})\text{O}_4]_2(\text{OH})_2$  [41], силикат-германатный аналог минерала назонита  $\text{Pb}_8\text{K}_{1.68}\text{Na}_{0.32}[(\text{Ge}_{0.65}\text{Si}_{0.35})_2\text{O}_7]_3$  [42], родственный минералу ганомалиту силикат-германат  $\text{Pb}_{4.37}[(\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3})_2\text{O}_7][(\text{Ge}_{0.6}\text{Si}_{0.4})\text{O}]$  [43], полярный германат-силикат  $\text{K}_{1.46}\text{Pb}_{1.54}\text{Ca}[(\text{Ge}_{0.23}\text{Si}_{0.77})_3\text{O}_9](\text{OH})_{0.54} \cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$  с волластонитовой цепочкой и широким изоморфизмом [44], а также редкоземельный германат-силикат иттрия  $\text{K}_2\text{Y}[(\text{Si}_3\text{Ge})\text{O}_{10}(\text{OH})]$  [45], характеризующийся гетерополиэдрическим микропористым каркасом из тетраэдрических слоёв и цепочек  $\text{YO}_6$ -октаэдров.

Получение смешанных соединений, в том числе силикат-германатных и германат-силикатных с крупными катионами и широким изоморфизмом, представляет интерес для разработки новых материалов, поскольку различные структурные единицы могут объединяться в комплексы с переходными металлами, имеющими стереоактивные неподеленные электронные пары, что способствует проявлению разнообразных оптических свойств, включая генерацию второй гармоники, а изоморфное вхождение Ge в силикатные соединения с микропористыми каркасами, как и широкая вариативность в отношении катионов в октаэдрической координации, может применяться для тонкой «настройки» размера полостей и создания селективных ионообменных частиц.

## 1.2. Особенности природных и синтетических иодатов

### 1.2.1. Минералогические и генетические особенности иодатных соединений

Иод – наиболее крупный и тяжелый элемент в группе галогенов, в природе встречается преимущественно в виде ионов  $I^-$ ,  $I^{5+}$  и в молекулярной форме  $I_2$ , хотя в соединениях способен проявлять степени окисления  $I^+$ ,  $I^{3+}$ , и  $I^{7+}$  [46]. По своей геохимии иод относится к типичным редким и рассеянным элементам, не концентрируется в эндогенных процессах и достаточно равномерно распределён в земной коре (кларк иода  $5 \cdot 10^{-5} \%$  в основных породах и  $4 \cdot 10^{-5} \%$  в кислых). В геохимических системах он находится главным образом в неминеральной форме в виде несвязанных иодид-ионов ( $I^-$ ), чем объясняется высокая подвижность в геохимических процессах [47]: наряду с хлором и бромом, иод энергично мигрирует в гидротермальных растворах и образует широкие вторичные ореолы рассеяния; в газообразной фазе присутствует в заметных концентрациях в вулканических возгонах. В единичных случаях в этих обстановках формируются собственные минералы иода: известно семь редких иодидов и смешанных соединений гидротермального и экзогенного генезиса, включая открытые недавно наталиямаликит  $TlI$  и ханауэрит  $AgHgSI$  [48, 49]. В зонах окисления гидротермальных рудных жил иногда встречаются вторичные иодиды  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Hg$  и  $Pb$ , такие как иодаргирит, маршит, майерсит и другие редкие минералы, в том числе недавно обнаруженные маурициодиниит  $NH_4(As_2O_3)_2I$  [50] и сийдрайт  $Pb_2Cu(OH)_2I_3$  [51] (Таблица 2).

Основные резервуары накопления иода – гидросфера и биосфера, где его содержание  $5 \cdot 10^{-6} \%$  и  $5 \cdot 10^{-5} \%$  соответственно. Важным отличием иода от других галогенов является его сродство к живому веществу: главными концентраторами иода в биосфере являются морские водоросли и губки. Из морской воды иод переходит в илы и донные осадки, при уплотнении которых высвобождаются глубинные растворы иод-бромных вод, являющиеся одним из основных источников добычи иода и брома. Содержащийся в морской воде  $IO_3^-$  легко восстанавливается до  $I_2$  и в газообразной форме мигрирует в атмосфере, откуда переходит в почвы с атмосферными осадками [46].

Такое поведение иода (биофильность, миграция в атмосфере и накопление в почвах) позволяет провести геохимическую аналогию скорее с азотом и азотной группой  $NO_3^-$ , чем с галогенами: высокие концентрации иода обнаруживаются в месторождениях чилийской натриевой селитры, расположенных вдоль засушливого западного побережья Южной Америки [46]. Генезис этих месторождений связан с деятельностью нитрифицирующих бактерий и окислением атмосферного азота с последующим переотложением нитратов в почвах: в аридных условиях растворимые соединения азота не вымываются из почв и образуют крупные залежи.

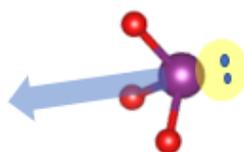
Содержание иода в них может достигать до 0,4 % [26, 27, 46]. Благодаря высокой концентрации иода, щелочей и присутствию сильного окислителя  $\text{NO}_3^-$ , в этих обстановках формируются иодаты – редкие минералы, содержащие  $\text{I}^{5+}$ . Непосредственно с месторождениями селитры связаны иодаты Ca, Mg, Na и K (лаутарит, дитцеит, джорджэриксенит и др.), а в присутствии Cu и Pb в тех же аридных условиях формируются их вторичные иодаты (беллинджерит, салезит, зеелигерит и др.) (Таблица 2).

**Таблица 2.** Разнообразие и особенности минералов, содержащих иод в собственной позиции.

Название	Формула	Пр. гр.	Генезис	Ссылка
1. Иодиды и смешанные галогениды, сульфиды и сульфосоли				
Кокцинит	$\text{HgI}_2$	$P4_2/nmc$	Гидротермальный	[52]
Тедхедлиит	$\text{Hg}^{2+}\text{Hg}^{1+}_{10}\text{O}_4\text{I}_2(\text{Cl},\text{Br})_2$	$P\bar{1}$	Гидротермальный	[53]
Радкеит	$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{ClI}$	$B2/m$	Гидротермальный	[54]
Ханауэрит	$\text{AgHgSI}$	$Pnma$	Гидротермальный	[49]
Наталиямаликит	$\text{TI}$	$Стст$	Эксгальационный	[48]
Демишелеит-(I)	$\text{BiSI}$	$Pnma$	Эксгальационный	[55]
Мутновскит	$\text{Pb}_2\text{AsS}_3(\text{I},\text{Cl},\text{Br})$	$Pnma$	Эксгальационный	[56]
Иодаргирит	$\text{AgI}$	$P6mm$	Гипергенный	[27]
Маршит	$\text{CuI}$	$F-43m$	Гипергенный	[27]
Маурициодинит	$(\text{NH}_4)(\text{As}_2\text{O}_3)_2\text{I}$	$P6/mmm$	Гипергенный	[50]
Майерсит	$(\text{Ag},\text{Cu})\text{I}$	$F-43m$	Гипергенный	[27]
Мошелит	$\text{HgI}$	$I4/mmm$	Гипергенный	[57]
Сийдраит	$\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_2\text{I}_3$	$Fddd$	Гипергенный	[51]
Васильевит	$(\text{Hg}_2)^{2+}_{10}\text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$	$P\bar{1}$	Гипергенный	[58]
Перрудит	$\text{Ag}_4\text{Hg}_5\text{S}_5(\text{I},\text{Br})_2\text{Cl}_2$	$P2_12_12$	Гипергенный	[59]
Ауривиллиусит	$\text{Hg}^{1+}\text{Hg}^{2+}\text{OI}$	$B2/b$	Гипергенный	[60]
2. Иодаты и смешанные кислородные соли				
Беллинджерит	$\text{Cu}_3(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	Гипергенный	[61]
Блюбеллит	$\text{Cu}_6(\text{IO}_3)(\text{OH})_{10}\text{Cl}$	$R3$	Гипергенный	[62]
Похлит	$\text{Pb}_7(\text{IO}_3)(\text{OH})_4\text{Cl}_9$	$P\bar{1}$	Гипергенный	[63]
Салезит	$\text{Cu}(\text{IO}_3)(\text{OH})$	$Pnma$	Гипергенный	[64,65]
Зеелигерит	$\text{Pb}_3(\text{IO}_3)\text{OCl}_3$	$Стm2$	Гипергенный	[66]
Шварцембергит	$\text{Pb}_5\text{H}_2\text{I}^{3+}\text{O}_6\text{Cl}_3$	$P4/mmm$	Гипергенный	[27,67]
Брюггенит	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	Гипергенный	[68]
Дитцеит	$\text{Ca}_2(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	Гипергенный	[69]
Джорджэриксенит	$\text{Na}_6\text{CaMg}(\text{IO}_3)_6(\text{CrO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$B2/b$	Гипергенный	[70]
Лаутарит	$\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$	$P2_1/n$	Гипергенный	[27, 71]
Гекторфлорезит	$\text{Na}_9(\text{SO}_4)_4(\text{IO}_3)$	$P2_1/b$	Гипергенный	[72]
Фуэнцалидаит	$\text{K}_3\text{Na}_5\text{Mg}_5(\text{IO}_3)_6(\text{SO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{3}c1$	Гипергенный	[73]
Карлосрюизит	$\text{K}_3\text{Na}_5\text{Mg}_5(\text{IO}_3)_6(\text{SeO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{3}c1$	Гипергенный	[73]

### 1.2.2 Структуры и свойства природных и синтетических иодатов и родственных им соединений

Кристаллические структуры большинства иодатов, подобно структурам нитратов и карбонатов с изолированными треугольными анионными группами  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , содержат анионную группу  $\text{IO}_3^-$  с высокозаряженным  $\text{I}^{5+}$ , координированным тремя атомами кислорода. Однако из-за большого ионного радиуса  $\text{I}^{5+}$  и его электронного строения эта группа имеет не плоскую треугольную, а объёмную зонтичную конфигурацию (Рисунок 2). Пять из семи внешних электронов иода участвуют в образовании ковалентных связей  $\text{I}-\text{O}$  (три  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи), а в выступающей вершине зонтика расположена неподелённая электронная пара  $\text{I}^{5+}$ . Длина связи  $\text{I}-\text{O}$  в иодатном зонтике, как правило, лежит в пределах от 1.7 Å до 1.9 Å. В некоторых случаях в координацию  $\text{I}^{5+}$  можно включить удалённые атомы  $\text{O}$  с большими длинами связей, достраивая зонтичную группу до искажённого тетраэдра, полуоктаэдра или октаэдра с координационными числами 4, 5 или 6 соответственно.



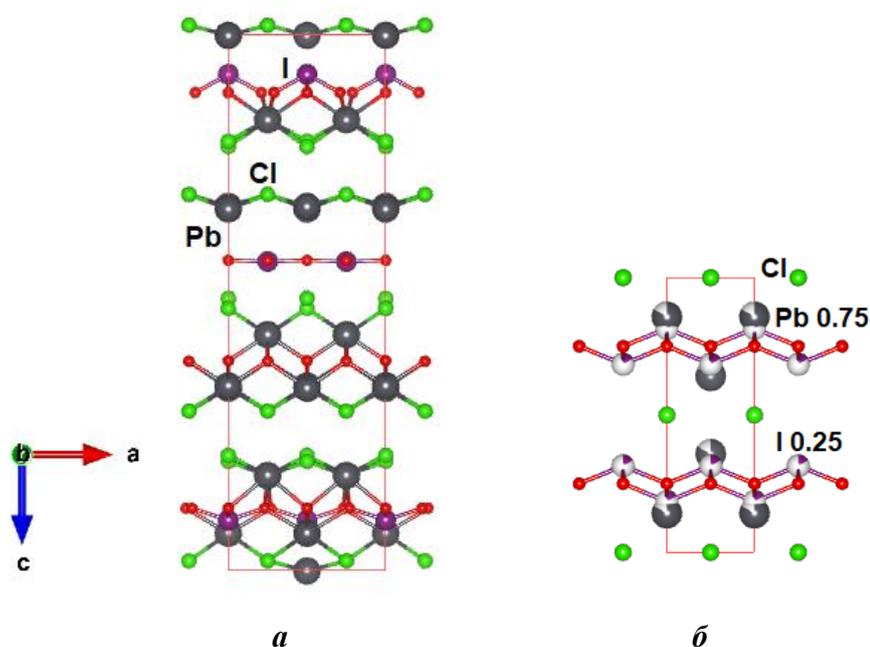
**Рисунок 2.** Зонтичная группировка  $\text{IO}_3^-$  с неподелённой электронной парой, стрелкой обозначено направление дипольного момента.

Синтетические иодаты получили известность как кристаллы, способные к генерации второй гармоники (ГВГ), то есть нелинейно-оптические материалы. Таким эффектом обладают ацентричные кристаллы с полярными структурами, известными представителями являются кристаллы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР),  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) и многие другие соединения различных классов, широко применяющиеся в лазерной технике [74].

Нелинейно-оптический эффект в структурах иодатов определяется полярным расположением зонтичных анионных групп  $\text{IO}_3$ . В последние годы разными исследовательскими группами были получены и комплексно охарактеризованы новые синтетические иодаты состава  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$  [75],  $\text{LiM}(\text{IO}_3)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) [76, 77], иодат-фториды  $\text{K}_5(\text{W}_3\text{O}_3\text{F}_4)(\text{IO}_3)$  [78],  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [79],  $\text{Sn}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$  [80],  $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$  [81],  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Ba}_2[\text{GaF}_4(\text{IO}_3)_2](\text{IO}_3)$  [82], в кристаллах которых измеренная величина сигнала генерации второй оптической гармоники существенно превышала сигнал от KDP. Однако известны структуры, в которых полярные анионные группировки представлены зонтиками  $\text{IO}_4^{3-}$  [83], тетраэдрами  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$  [84, 85] или полианионами различной конфигурации, такими как нейтральные димеры  $[\text{I}_2\text{O}_5]$  в структуре

синтетического  $\text{HVa}_{2,5}(\text{IO}_3)_6(\text{I}_2\text{O}_5)$  [86], пентамеры  $[\text{I}_5\text{O}_{14}]^{3-}$  в  $\text{REE}(\text{I}_5\text{O}_{14})$  ( $\text{REE} = \text{Y}, \text{Gd}$ ) [87] или фторсодержащие тримеры  $[\text{I}_3\text{O}_7\text{F}_3]^{2-}$  в  $\text{M}_4\text{O}(\text{IO}_3)_3(\text{I}_3\text{O}_7\text{F}_3)\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pb}, \text{Sr}$ ) [88, 89].

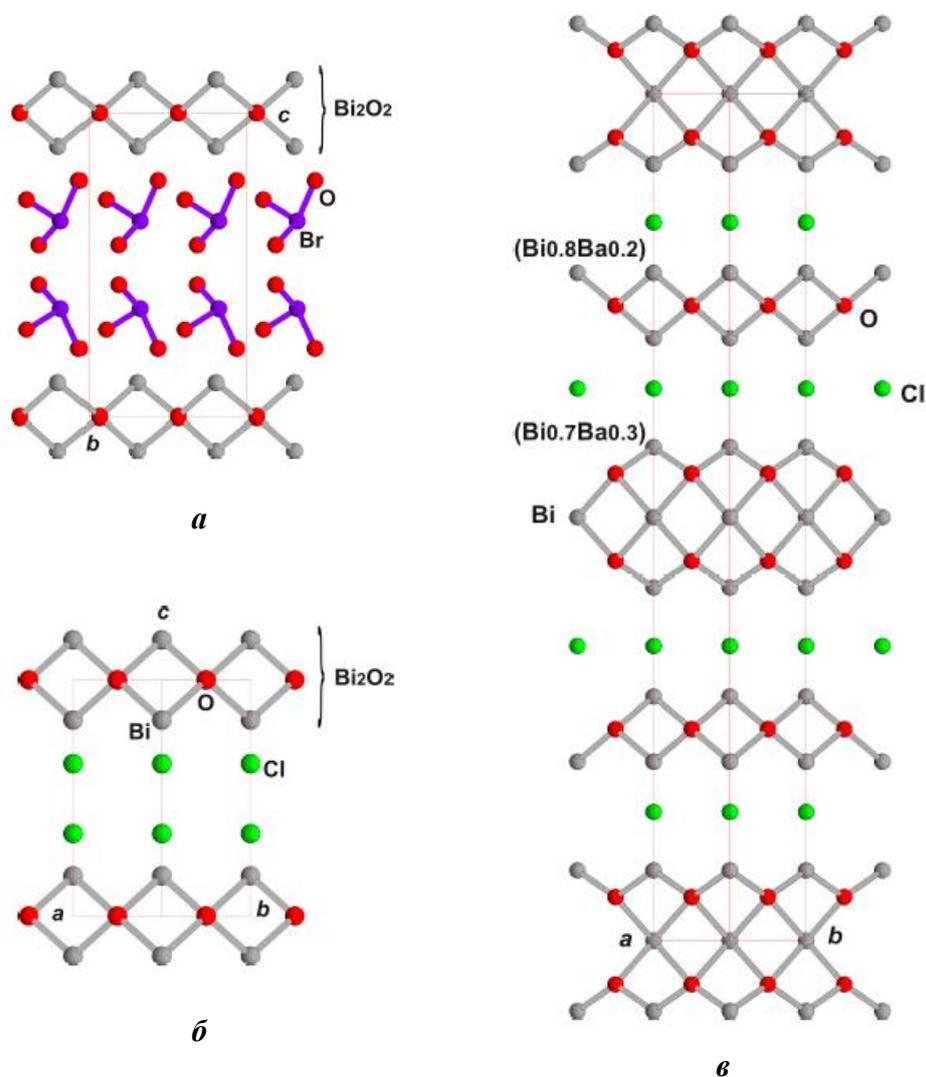
Зонтичные группы  $\text{IO}_3^-$  имеются в структурах большинства природных иодатов и смешанных иодатных соединений, за исключением минералов зеелигерита  $\text{Pb}_3(\text{IO}_3)\text{OCl}_3$  и шварцембергита  $\text{Pb}_5\text{H}_2(\text{IO}_2)_4\text{O}_4\text{Cl}_3$  [66, 67]. В первом случае  $\text{I}^{5+}$  имеет два вида координации – изолированные квадратные зонтики  $(\text{IO}_4)^{3-}$  и плоские квадраты, формирующие сплошные двухмерные сетки. Атомы Pb и O при этом образуют флюоритоподобные (глетовые) слои  $[\text{Pb}_2\text{O}_2]_{\infty}$  (Рисунок 3а), представляющие собой часть структуры глета PbO и аналогичные слоям  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2-}_{\infty}$  в структурах большого числа синтетических соединений с различными функциональными свойствами (сегнетоэлектрическими, магнитными, ионопроводящими, каталитическими, оптическими) – фазах Силлена, фазах Ауривиллиуса,  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ ,  $\text{BiO}(\text{BrO}_3)$  и других [9,34,90]. В структуре шварцембергита  $\text{Pb}_5\text{H}_2(\text{IO}_2)_4\text{O}_4\text{Cl}_3$  иод в состоянии  $\text{I}^{3+}$  (что фактически позволяет отнести минерал к оксогалогенидам Pb и I, а не к иодатам) имеет ту же квадратную зонтичную координацию и с заселённостью позиций 0.25 совместно с  $\text{Pb}^{2+}$  образует аналогичные флюоритоподобные слои  $[(\text{Pb},\text{I})_2\text{O}_2]_{\infty}$  (Рисунок 3б).



**Рисунок 3.** Кристаллические структуры зеелигерита  $\text{Pb}_3(\text{IO}_3)\text{OCl}_3$  (а) и шварцембергита  $\text{Pb}_5\text{H}_2(\text{IO}_2)_4\text{O}_4\text{Cl}_3$  (б) в аналогичных проекциях.

В структуре синтетического  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ , обладающего сильным нелинейно-оптическим эффектом, флюоритоподобные слои  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2-}_{\infty}$  чередуются со слоями из полярно ориентированных изолированных иодатных групп. В изоструктурном ему бромате  $\text{BiO}(\text{BrO}_3)$  вместо иодатных зонтиков содержатся зонтики  $[\text{BrO}_3]^-$  (Рисунок 4а), и данное соединение рассматривалось в качестве фотокаталитического материала [91]. Аналогичное строение имеют

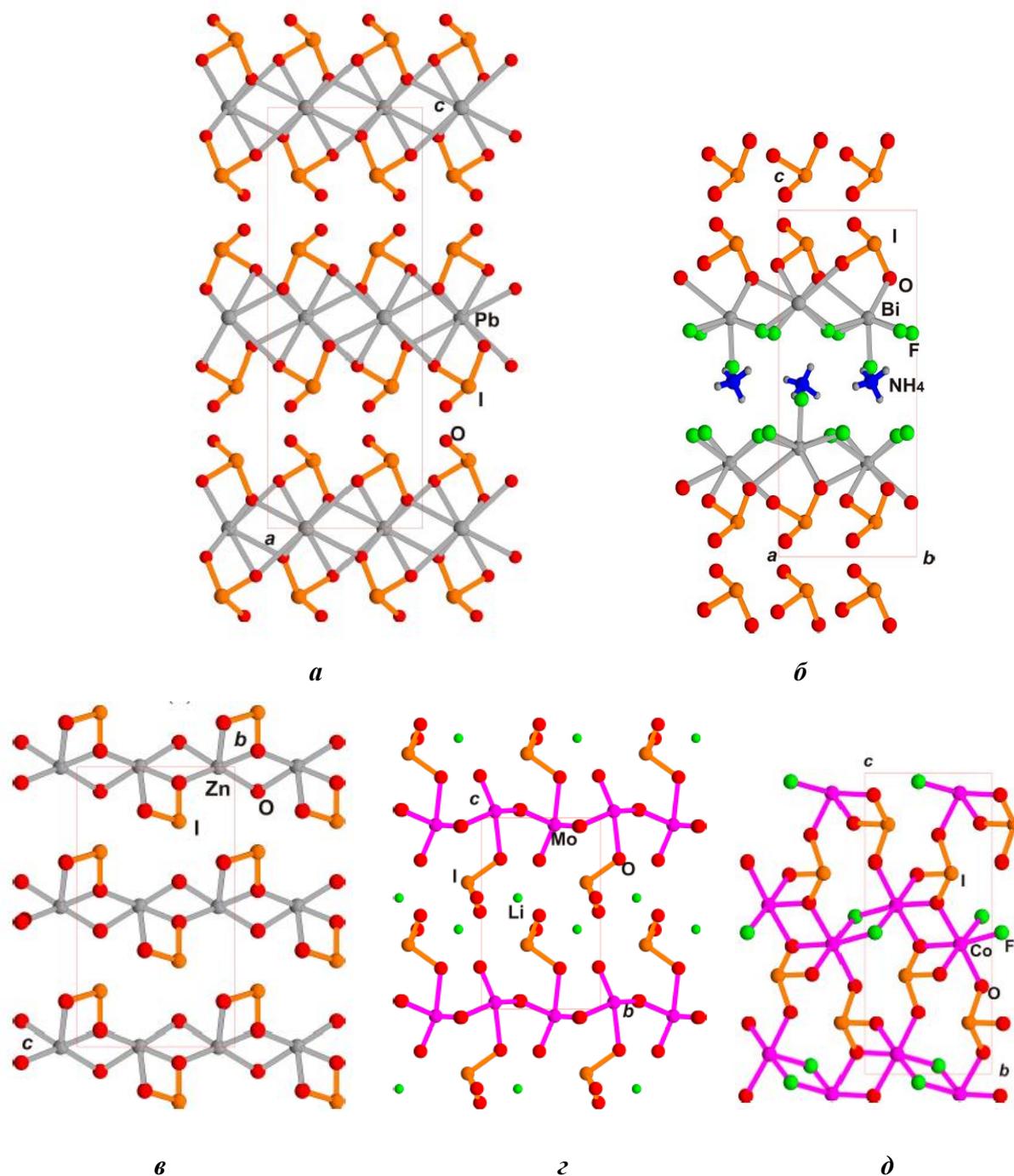
также структуры синтетических  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  [92] и  $\text{BaF}(\text{IO}_3)$  [93], однако последняя является центросимметричной и не проявляет нелинейно-оптических свойств. Флюоритоподобные слои в данном случае содержат атомы Pb или Ba, а не Bi. Замена иодатных или броматных зонтиков в структуре на изолированные галогенид- или халькогенид-ионы приводит к образованию фаз Силлена [94,95] (Рисунок 4б) – слоистых оксогалогенидов и оксохалькогенидов, природными представителями которых являются редкие минералы группы матлокита  $\text{PbClF}$  [96], включающей бисмоклит  $\text{BiOCl}$ , добрееит  $\text{BiO}(\text{OH})$ , лаурионит и паралаурионит  $\text{PbCl}(\text{OH})$ , рорисит  $\text{CaFCl}$  и заварицкит  $\text{BiOF}$  [97-101]. В фазах Силлена возможны также различные вариации флюоритоподобных слоев, к примеру, в серии синтетических соединений  $\text{Bi}_4\text{AO}_6\text{Cl}_2$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ ), рассматривавшихся в качестве материалов с каталитическими свойствами [102], содержатся одновременно одинарные и двойные флюоритоподобные слои, чередующиеся с атомами Cl (Рисунок 4в).



**Рисунок 4.** Структуры  $\text{Bi}(\text{BrO}_3)$  (*a*), бисмоклита  $\text{BiOCl}$  (*б*) и синтетического  $\text{Bi}_4\text{BaO}_6\text{Cl}_2$  (*в*) [90].

Фазы Ауривиллиуса были впервые описаны в 1950-х годах как слоистые соединения, состоящие из двух типов чередующихся слоев: флюоритоподобного  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  и перовскитоподобного слоя  $[\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$  толщиной  $m$  октаэдров, где  $B$  – высокозарядный катион в октаэдрической координации,  $A$  — крупный катион  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , либо щелочной, щелочноземельный или редкоземельный металл, координированный кубооктаэдром,  $m$  обычно принимает значения от 1 до 6 [103-111]. Эти соединения привлекли интерес исследователей благодаря наличию сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, полупроводниковых, ферромагнитных, каталитических и прочих функциональных свойств, и остаются актуальными по сей день [34, 112-114]. Родственные фазам Ауривиллиуса фазы Радлсдена-Поппера и Дион-Якобсона, содержащие в своей структуре одиночные или двойные слои  $A$ -катиона вместо флюоритоподобного слоя  $[\text{M}_2\text{X}_2]^{2+}$ , в настоящее время также популярны и рассматриваются в качестве сегнетоэлектриков, каталитических и магнитных материалов [115, 116].

По аналогии с  $\text{BiOIO}_3$  и фазами Ауривиллиуса можно рассмотреть ряд слоистых структур иодатов, в которых содержатся слои из изолированных иодатных групп, чередующиеся с иными структурными фрагментами. Так, в структуре  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ , пр. гр.  $Pbna$  (стандартная установка  $Pbcn$ ) [117], иодатные слои чередуются не с флюоритоподобным слоем, а со слоем иной топологии из  $\text{Pb}$ -полиэдров (Рисунок 5а). Структура иодат-фторида  $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$  (пр.гр.  $P2_1$ ) [81] также обладает общими чертами с рассматриваемыми иодатами: слои иодатных групп в ней чередуются с пакетами из двух слоёв  $[\text{BiO}_4\text{F}_4]$  и  $[\text{BiO}_2\text{F}_5]$  полиэдров с заключёнными между ними изолированными  $[\text{NH}_4]$ -группами (Рисунок 5б). При этом расположение иодатных слоёв в структуре  $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$  полярно, и кристаллы обладают нелинейно-оптическими свойствами с сигналом ГВГ  $9 \times \text{KDP}$  [81]. Структуры ещё двух иодатов  $\text{ZnIO}_3(\text{OH})$  и  $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)$  с полярными пр.гр.  $Cc$  и  $P2_1$  и выраженным нелинейно-оптическим эффектом [118,119] обладают сходной топологией. В первом случае вместо флюоритоподобного слоя между полярными иодатными слоями расположены полуоктаэдры  $[\text{ZnO}_5]$  (Рисунок 5в), а в структуре  $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)$  – чередуются слои из  $[\text{MoO}_6]$  октаэдров и катионы  $\text{Li}$  (Рисунок 5г). Недавно полученные фторид-иодаты  $\text{MIO}_3\text{F}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) с пр.гр.  $P2_1/n$  [120] с каркасным строением можно охарактеризовать как чередование слоёв из изолированных иодатных групп со слоями зигзагообразных цепочек из  $[\text{MO}_4\text{F}_2]$  октаэдров (Рисунок 5д), где цепочки  $M$ -полиэдров связаны в каркас через общие  $\text{IO}_3$ -группы. Кристаллы  $\text{MIO}_3\text{F}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) centrosymmetric и не обладают нелинейно-оптическими свойствами, однако исследовались в качестве магнитных материалов. Структура эффективного нелинейно-оптического иодат-фторида  $\text{Bi}(\text{IO}_3)\text{F}_2$  [121], несмотря на сходство его формулы с  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ , имеет совершенно иную топологию и представлена трёхмерным каркасом  $[\text{BiF}_2]^+$  с туннелями, заполненными  $\text{IO}_3$ -группами [90].



**Рисунок 5.** Кристаллические структуры иодатов и иодат-фторидов, родственных слоистым  $MX(\text{IO}_3)$  ( $M = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{Ba}$ ;  $X = \text{O}, \text{F}$ ):  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  (*a*),  $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$  (*б*),  $\text{ZnIO}_3(\text{OH})$  (*в*),  $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)$  (*г*) и  $\text{CoIO}_3\text{F}$  (*д*) [90].

В структурах некоторых семейств иодатов можно выделить устойчивые структурные блоки  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ , состоящие из центрального октаэдра  $\text{MO}_6$  и шести зонтичных групп  $\text{IO}_3^-$ , связанных с октаэдром общими кислородными вершинами [89]. Одними из первых расшифрованных структур соединений, содержащих такие блоки, были нелинейно-оптические кристаллы  $\alpha\text{-LiIO}_3$  [7],  $\alpha\text{-Cu}(\text{IO}_3)_2$  [122],  $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$  [123],  $\text{Zn}(\text{IO}_3)_2$  [124], а также

центросимметричный  $K_2Ge(IO_3)_6$  [125], которые были получены еще в 1960–1980-х. В структуре  $K_2Ge(IO_3)_6$  были выделены изолированные блоки  $[Ge(IO_3)_6]^{2-}$ , тогда как в остальных исследованных в то время структурах блоки  $[M(IO_3)_6]$  объединялись в каркасы. Позднее два семейства полярных иодатов с подобными каркасами рассматривались в работах [126,127]: первое представлено гексагональными соединениями (пр. гр.  $P6_3$ ) с общей формулой  $M(IO_3)_3$  ( $M = In, Cr, Fe, Ga, Al$ ) а второе – моноклинными (пр. гр.  $P2_1$ ) с общей формулой  $M(IO_3)_2$  ( $M = Mg, Mn^{2+}, Co, Ni, Zn$ ) и характеризующихся псевдогексагональной симметрией и аналогичной топологией, что и представители первого семейства. В последующие годы было получено большое число иодатов, изоструктурных  $K_2Ge(IO_3)_6$  и формирующих семейство соединений с общей формулой  $A_2M(IO_3)_6$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl^+, Ag, H_3O^+$ ;  $M = Ge, Zr, Mo^{4+}, Ti, Sn, Pt$ ) описываемых пр. гр.  $R\bar{3}$  [10-13,128-130], а также соединения  $Sn^{2+}Sn(IO_3)_6$  [13],  $\beta$ -BaTi( $IO_3$ ) $_6$  [131],  $(K_{0.6}Na_{0.4}Ba)In(IO_3)_6$  [132] и  $Ba_3Ga_2(IO_3)_{12}$  [133] с аналогичной структурой, но отличающимся зарядом катионов в позициях  $A$  и  $M$ . Таким образом, общую формулу семейства соединений можно представить в виде  $A_nM(IO_3)_6$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl^+, Ag, H_3O^+, Ba, Sn^{2+}$ ;  $M = Ge, Zr, Mo^{4+}, Ti, Sn, Pt, Ga, In$ ;  $n = 1, 1.5, 2$ ) [89].

Иодаты с небольшими в отношении ионного радиуса щелочными катионами формируют семейство полярных гексагональных структур с общей формулой  $A_2M(IO_3)_6$  ( $A = Li, Na, H_3O^+$ ;  $M = Ti, Sn, Pt$ ), которые характеризуются пр. гр.  $P6_3$ . Влияние  $A$ -катионов на симметрию структур состава  $A_2M(IO_3)_6$  и вытекающие отсюда свойства кристаллов подробно обсуждалось в [10-13]. Структурами на основе фундаментальных строительных блоков  $[M(IO_3)_6]$  обладают также иодаты с общей формулой  $A_3M(IO_3)_6$  ( $A = Na, K, Rb, Ag, Tl^+$ ;  $M = In, Sc, Tl^{3+}, Mn^{3+}$ ) с различной симметрией [134-138],  $AM(IO_3)_4$  ( $A = Li, Na, Ag, M = In, Ga, Mn^{3+}$ ) [136-138] и другие родственные иодаты. Блоки близкой геометрии и схожей топологии с общей формулой  $[M(TO_4)_6]$ , где место иодатных групп занимают тетраэдры  $TO_4$  ( $T = Si, Ge, P^{5+}$ ), имеются в структурах NASICON-подобных фосфатов, некоторых синтетических германатов, а также силикатных минералов, таких как берилл, бенитоит, вадеит, хилаирит [139]. Зонтичная иодатная группа  $[IO_3]^-$  в блоках  $[M(IO_3)_6]$  также может быть охарактеризована как тетраэдр, в котором одна из вершин представлена неподеленной электронной парой  $I^{5+}$  [89].

## Глава 2. Материалы и методы исследования

### 2.1. Гидротермальный синтез кристаллов

Все кристаллы, исследованные в работе, были получены методом гидротермального синтеза в лаборатории Кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ и предоставлены для исследований сотрудниками кафедры д.г.-м.н. Димитровой О.В. и к.х.н. Волковым А.С. В основе метода лежит процесс кристаллизации из многокомпонентных горячих (до 400 °С) водных растворов при повышенном давлении, аналогичный природным процессам гидротермального минералообразования. Данный метод на сегодняшний день является одним из наиболее эффективных и технологически доступных для поиска новых синтетических соединений.

Разнообразие минеральных ассоциаций в природных гидротермальных системах обусловлено подвижностью и повышенной растворимостью компонентов, которая достигается за счёт присутствия в растворах минерализаторов – ионов, как правило, не входящих в состав кристаллизующихся минералов, но влияющих на физико-химические свойства раствора. Несмотря на благоприятные условия для кристаллизации, состав природных гидротермальных систем ограничен химическими элементами, содержащимися в связанных с гидротермальными жилами интрузивных телах и вмещающих породах. Гидротермальный синтез в лабораторных условиях снимает это ограничение и позволяет осуществлять поиск новых соединений рассеянных, редких и геохимически не сходных между собой элементов, а также изолированно изучать влияние на процесс кристаллизации различных факторов, таких как присутствие в растворе минерализаторов или избыток в системе того или иного компонента.

Для воспроизведения в лаборатории гидротермальных условий, приближенных к природным, используются автоклавы – кристаллизационные сосуды высокого давления, представляющие собой прочный стальной цилиндр с герметично закручивающейся крышкой. Для защиты внутренней стальной поверхности стенок автоклава от воздействия агрессивных сред при температурах до 300 °С применяются фторопластовые футеровки (вкладыши). Необходимое для поддержания постоянного давления соотношение твёрдой (навеска шихты) и жидкой фаз рассчитывается по формуле  $V_p = F(V_a - V_m)$ , где  $V_p$  - объём раствора,  $V_a$  – объём автоклава,  $V_m$  – объём шихты,  $F$  – коэффициент заполнения автоклава при заданных  $PT$ -условиях [140]. Закрытые автоклавы помещаются в печь с нихромовым нагревателем, где в течение всего времени эксперимента поддерживается заданная температура.

Объём используемых в данной работе автоклавов составлял 6-8 см<sup>3</sup>, опыты проводились при температуре  $T \sim 260-280$  °С и давлении  $P \sim 80-90$  атм. Состав систем включал редкие и

рассеянные элементы, крупные тяжелые катионы и катионы с асимметричными электронными оболочками. В качестве минерализаторов в растворах присутствовали карбонаты, нитраты и галогениды щелочных металлов. Продолжительность опытов составляла 14-20 суток, после чего автоклавы остывали в течение суток при комнатной температуре. Продукты опытов промывались дистиллированной водой и передавались для дальнейшей диагностики.

## **2.2. Диагностика фаз и рентгеноструктурный анализ**

Первичный анализ продуктов гидротермального синтеза проводился с помощью бинокулярного микроскопа, различные фазы в эксперименте разделялись по морфологии. Для каждой морфологической разновидности кристаллов отбирались образцы для дальнейших исследований.

### *2.2.1. Рентгеноспектральный анализ*

Химический состав кристаллов определялся методом рентгеноспектрального анализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Кафедры петрологии Геологического факультета МГУ с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol 6480lv и Jeol JSM-IT500, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500. Данный метод позволяет с высокой точностью определить элементный состав на поверхности образцов.

### *2.2.2. Рентгенофазовый анализ*

Порошковые дифракционные спектры кристаллов были получены на дифрактометрах ДРОН-УМ1 и STOE STADY кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения. Исследуемые образцы кристаллов растирались в порошок с размером частиц 0.2 – 0.4 мм в специальной ступке с добавлением ацетона и равномерно наносились на поверхность стеклянной кюветы, которая затем помещалась во вращающуюся приставку дифрактометра. Поиск соответствий порошковых спектров выполнялся по базе данных ICDD. Полученные порошковые спектры для новых соединений после структурой расшифровки сравнивались с теоретическими спектрами, рассчитанными с помощью программ STOE XPow и PowderCell [21,22].

### *2.2.3. Рентгеноструктурный анализ*

Предварительная оценка параметров элементарной ячейки исследуемых образцов осуществлялась с помощью монокристалльного дифрактометра Xcalibur S с координатным

детектором с использованием  $\text{MoK}\alpha$  излучения с графитовым монохроматором. Для эксперимента отбирались прозрачные кристаллы хорошего качества без видимых дефектов, размер образцов не превышал десятых долей мм. На основе полученных данных о составе и параметрах элементарной ячейки кристаллов проводился поиск соответствий в базе данных ICSD [39]. Для образцов, которые не удавалось идентифицировать с известными фазами, были получены трёхмерные экспериментальные наборы отражений с использованием  $\text{Mo-K}\alpha$  излучение с графитовым монохроматором на том же дифрактометре Xcalibur S при комнатной температуре. Обработка и усреднение отражений с введением необходимых поправок на фактор Лоренца и поляризацию были выполнены в программе CrysAlis [18]. В отдельных случаях съёмка проводилась при низкой температуре на дифрактометрах Bruker SMART APEX II или Bruker AXS, а для обработки данных использовались программы APEX-2 и SAINT [19]. Выбор пространственной группы осуществлялся на основе собственного структурного анализа с учётом автоматически предложенных вариантов. Структурные расчёты были выполнены в программе SHELXS с использованием прямых методов расшифровки, уточнение моделей – в программе SHELXL [20]. В некоторых случаях была введена необходимая поправка на поглощение. Результаты структурных расшифровок оформлены в виде стандартных файлов с расширением .cif и опубликованы в структурной базе данных CCDC (ICSD).

### 2.3. Определение свойств кристаллов

#### 2.3.1. Измерение нелинейно-оптической активности кристаллов

Определение нелинейно-оптической активности исследуемых кристаллов выполнялось на порошковых образцах с помощью теста на генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) по схеме Куртца и Перри [23] д.ф.м.н. Стефановичем С.Ю. на Химическом факультете МГУ. Помимо величины сигнала ГВГ, такой тест даёт и некоторую структурную информацию: нелинейно-оптические свойства не проявляются в кристаллах с центросимметричной структурой, тогда как регистрация даже незначительного сигнала ГВГ говорит об отсутствии в структуре центра инверсии. Измерения интенсивности излучения на частоте второй гармоники  $2\omega$  исследуемых образцов в порошке различной дисперсности проводились с использованием импульсного ИАГ: Nd-лазера ( $\lambda\omega=1,064$  мкм) относительно эталонного образца порошка  $\alpha$ -кварца  $2\omega(\text{SiO}_2)$ . Для соединений, проявляющих оптическую нелинейность, результаты измерений представлены в работе в виде зависимости величины сигнала ГВГ от среднего размера зёрен в порошке.

### 2.3.2. Термогравиметрический анализ

Для некоторых соединений были исследованы их термические свойства методом дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА/ТГ) с использованием термоанализатора STA 449 F5 Jupiter в лаборатории роста кристаллов Кафедры кристаллографии и кристаллохимии Геологического факультета МГУ. Измерения проводились в интервале температур 50-1500 °С при скорости нагрева 20 °С/мин в атмосфере аргона, образцы находились в PtRd тиглях. Данный метод позволяет определить пределы термической устойчивости соединений и был выполнен для ряда образцов.

### 2.3.3. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопические исследования проводились с использованием Фурье-спектрометра FSM-1201 (Россия) в режиме пропускания на воздухе при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>; сигнал накапливался за 30 сканирований с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Исследовались образцы, приготовленные в виде суспензии минерального порошка в вазелиновом масле. Приготовленную суспензию наносили на пластинку из KBr, которая также использовалась в качестве эталонного образца перед нанесением на нее минеральной суспензии.

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

Для многих природных и синтетических соединений наблюдается явление полиморфизма – способности формировать более одной структурной модификации без изменения химического состава. Частным случаем полиморфизма является политипия – «одномерный полиморфизм», при котором изменяется не весь структурный тип, а лишь последовательность укладки слоёв (здесь и далее под «слоем» подразумевается двумерная периодическая единица, которая не всегда является слоем в кристаллохимическом смысле). Классические примеры политипии – соединения на основе плотноупакованных слоёв, такие как сфалерит ZnS (трёхслойная плотнейшая упаковка) и вюрцит (двухслойная плотнейшая упаковка), или многочисленные политипы карбида кремния SiC с различными последовательностями укладки плотноупакованных слоёв [141,142]. Политипия характерна также для большого числа слоистых силикатов и алюмосиликатов (слюды, хлориты и др.), некоторых сульфидов (молибденит, пирротин), синтетических соединений (CdI<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub> и др.) [143-145]. При этом последовательность укладки слоёв в пределах политипов, как правило, имеет строгую периодичность и может быть описана в рамках классической теории симметрии.

Однако к началу 1960-х было обнаружено немало структур соединений, в которых отсутствовала строгая периодичность в расположении слоёв. На рентгенограммах это проявлялось в наличии диффузных рефлексов с непрерывным распределением интенсивности  $|F_{hkl}|^2$ , возникали сложности с определением параметра  $c$  элементарной ячейки (вдоль направления чередования слоёв) [146,147]. Такие структуры можно было представить как разупорядоченные комбинации нескольких возможных политипов. К. Дорнбергер-Шифф предложила использовать для их описания термин «OD-структуры» (order-disorder structures) и разработала теорию, включающую критерии выделения и основные принципы топологосимметричного анализа OD-структур [1, 148-152]. Впоследствии подход был доработан и успешно применялся для описания различных структур [154-158], включая минералы надгруппы тоберморита  $\text{Ca}_{4+x}(\text{Al}_y\text{Si}_{y-6})\text{O}_{15+2x-y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [159-161], арагонит  $\text{CaCO}_3$  [162], балангероит  $(\text{Mg,Fe})_{42}\text{O}_6(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4(\text{OH})_{40}$  [163], маучерит  $\text{Ni}_8\text{As}_{11}$  [164], ряд семейств синтетических боратов и карбонатоборатов [165-167], силикатов [168,169], титаносиликатов [170,171], REE-борокарбидов [172] и другие соединения [34].

В основе теории лежит выделение частных операций симметрии – PO (partial operation), совмещающих отдельный слой структуры с самим собой ( $\lambda$ -PO), либо связывающих слои в пару ( $\sigma$ -PO). Эти операции симметрии не распространяются на всю структуру и присутствуют локально лишь в пределах слоя или пары слоёв. Существование политипных и разупорядоченных структур возможно, когда кратность группы локальной симметрии слоя  $\lambda$ -PO ( $N$ ) превосходит кратность группы симметрии пары слоёв  $\sigma$ -PO ( $F$ ), при этом количество возможных способов взаимного расположения слоёв в структуре ( $Z$ ) определяется соотношением:  $Z = N / F$ . Каждое OD-семейство, включающее как множество политипов с различными периодическими последовательностями укладки слоёв, так и бесконечное множество OD-структур с долей беспорядка, характеризуется набором из  $Z$  максимально упорядоченных MDO (Maximal Degree of Order) политипов, в каждом из которых реализуется только один из возможных способов взаимного расположения слоёв [152,153]. Симметрия OD-семейства при этом записывается в виде группоида – двухстрочной записи, где первая строка отражает симметрию слоя  $\lambda$ -PO, а вторая – способ размножения слоёв  $\sigma$ -PO; в круглых скобках указывается направление «нарушенной периодичности», вдоль которого происходит укладка слоёв [154].

Важной топологической характеристикой  $\lambda$ - и  $\sigma$ -PO-операций является их полярность  $\tau$  или неполярность  $\rho$ . По классификации К. Дорнбергер-Шифф OD-структуры можно разделить на три категории: I ( $\rho, \rho$ ) – неполярный слой преобразуется в пару неполярно, II ( $\tau, \tau$ ) – полярный слой преобразуется в пару полярно, полярность сохраняется, III ( $\tau, \rho$ ) – полярный слой преобразуется в пару неполярно [1,154]. К I категории можно отнести структуры металлов с шаровыми плотноупакованными слоями (Cu, Mg и др). В наиболее редкую II категорию

попадают полярные OD-семейства вюрцита ZnS и карбида кремния SiC, а представителями III категории с полярными слоями, размноженными неполярным способом, часто являются структуры слоистых боратов [154,165]. Полярность операций симметрии может иметь ключевое значение при анализе отношений структура-свойство в кристаллах, поскольку именно сохранение полярности при укладке слоёв определяет наличие нелинейно-оптических свойств у йодатных соединений.

Основы теории были разработаны для структур с одним типом слоя, однако далее она была расширена для структур, содержащих два и более типа слоёв. В таких случаях в роли  $\lambda$ - и  $\sigma$ - РО симметрии рассматриваются соответственно группа и подгруппа наиболее высокосимметричного слоя [154, 165]. OD-подход может быть применён не только к слоистым структурам, но и к структурам, содержащим одномерные или нульмерные фрагменты с высокой собственной псевдосимметрией – ленты, цепочки, изолированные блоки. Применение данного подхода позволяет не только исчерпывающе описывать симметрию структур с долей беспорядка, но и предсказывать существование новых структурных разновидностей, основываясь на симметрии структуры.

## Глава 3. Кристаллические структуры и тополого-симметричный анализ новых германат-силикатов

### 3.1. Кристаллическая структура нового германат-силиката

#### $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Кристаллы нового силикат-германата  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  были получены из исходных компонентов  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 : \text{SiO}_2 : \text{GeO}_2$  в массовом соотношении 2 : 1 : 1. В растворе присутствовали минерализаторы в виде ионов  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  за счет добавления щелочных галогенидов и карбонатов в концентрации 15 мас.%. В опыте присутствовало большое количество белой шихты и бесцветные прозрачные или немного мутные игольчатые кристаллы. Выход кристаллов составлял ~20%. Рентгеноспектральный анализ показал присутствие атомов In, Cs, Ge и Si в составе игольчатых кристаллов. Тест на генерацию второй гармоники не выявил сигнала, что позволяло предположить наличие центра инверсии в структуре кристаллов. Параметры элементарной ячейки прозрачного игольчатого кристалла размерами  $0.025 \times 0.025 \times 0.075$  мм составили  $a = 13.3159(3)$ ,  $b = 9.2615(2)$ ,  $c = 14.9222(4)$  Å в ромбической сингонии. Соединений с аналогичными параметрами не было найдено в базе данных ICSD, поэтому была проведена расшифровка структуры нового соединения [173].

Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры был получен с монокристалла игольчатой формы в полной сфере обратного пространства на дифрактометре XCalibur S. В качестве возможной была выбрана centrosymmetric пространственная группа  $Pnma$ . Прямыми методами были найдены две независимые позиции атомов Cs, три независимых позиции атомов Ge и одна In. Методом последовательных приближений из разностных синтезов были выявлены позиции двенадцати атомов O, координационное окружение найденных ранее катионов атомами O отвечало их сортам, однако полученная формула  $\text{CsInGe}_3\text{O}_9$  обладала избыточным отрицательным зарядом, равным  $-2$ . Оценка баланса валентных усилий [174] (Таблица 3) показала, что атомы O1 и O8, находящиеся в частных позициях на зеркальных плоскостях  $m$ , входят только в октаэдрическую координацию двух атомов In и принадлежат гидроксильным группам. Атом O12 входит в координацию лишь двух атомов Cs и, вероятнее всего, принадлежит молекуле воды  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Таблица 3.** Локальный баланс валентных усилий для  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si,Ge})_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	In	Cs1	Cs2	*Ge1	**Ge2	***Ge3	$\sum v_a$	$\Delta V$
O1 (OH)	0,495						0,990	0,010
O2	0,578	0,298	0,257			1,030	2,163	0,163
O3	0,897			0,907			1,805	0,195

O4		0,111			0,917		1,945	0,055
O5	0,627		0,317		1,019		1,962	0,038
O6			0,106	0,878			1,862	0,138
O7		0,068				0,876	1,820	0,180
O8 (OH)	0,514						1,029	0,029
O9		0,212		0,874		0,862	1,948	0,052
O10		0,158		0,857	0,864		1,879	0,121
O11					0,927	0,917	1,844	0,156
O12 (H <sub>2</sub> O)		0,137	0,077				0,213	0,213
$\sum v_k$	3,111	0,983	0,756	3,516	3,728	3,685		

$v_k$  – валентные усилия на катионах,  $v_a$  – валентные усилия на анионах,  $\Delta V$  – отклонение от формальной валентности аниона

Уточнение модели показало, что параметры атомных смещений Ge в тетраэдрических позициях завышены, а межатомные расстояния меньше стандартных, поэтому в данные позиции изоморфно были помещены атомы Si, после чего был уточнен состав кристаллов. Изоморфные соотношения в трех тетраэдрических позициях были определены путем пошагового варьирования и уточнения моделей в изотропном приближении атомных смещений. Минимальному фактору расходимости отвечала кристаллохимическая формула  $Cs_2In_2[(Ge_{0.4}Si_{0.6})_2(Ge_{0.25}Si_{0.75})_2(Ge_{0.25}Si_{0.75})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ , в которой указано распределение элементов по трем тетраэдрическим позициям; итоговая формула нового соединения –  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$ ,  $Z = 4$  [173].

Поглощение в кристалле с учетом его малых размеров было пренебрежимо мало ( $\mu_{\text{гмакс}} = 0.36$ ). Заключительное уточнение позиционных и тепловых смещений атомов в анизотропном приближении выполнено с учетом аномального рассеяния Mo-излучения и варьированием весовой схемы. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, межатомные расстояния соответствовали найденным сортам атомов с учетом изоморфизма. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в Таблице 4, координаты атомов – в Таблице 5, основные межатомные расстояния – в Таблице 6. Информация о структуре депонирована в Кембриджском банке структурных данных (CCDC(CSD) № 1945485) [173].

**Таблица 4.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $Cs_2In_2[(Si,Ge)_6O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$

Химическая формула	$Cs_2In_2[(Ge_{0.9}Si_{2.1})_2O_{15}(OH)_2] \cdot H_2O$
$M$ , г/моль	1032.1
Сингония, пр. гр., $Z$	Ромбическая, $Pnma$ , 4
$a$ , $b$ , $c$ , Å	13.3159(3), 9.2615(2), 14.9222(4)

$V, \text{Å}^3$	1840.28(9)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.725
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	9.649
$T, \text{К}$	293
Размер образца, мм	$0.025 \times 0.025 \times 0.075$
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	32.62
Пределы $h, k, l$	$-20 \leq h \leq 20, -14 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 21$
Количество рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96\sigma / R_{\text{уср}}$	37877 / 3430 / 0.0871
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0091P)^2 + 16.3899P]$ , $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	139
Rall	0.0708
Rgt, Rwgt	0.0534, 0.0718
S	1.207
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-2.331/1.626
Программы	SHELXS, SHELXL

**Таблица 5.** Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si,Ge})_6\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
In	0.96009(3)	0.07274(4)	0.40125(2)	0.00776(8)
Cs1	0.88152(4)	0.250000	0.14162(4)	0.02040(12)
Cs2	0.93984(5)	-0.250000	0.21648(4)	0.02529(14)
Ge1*	0.80753(6)	0.08086(10)	0.58477(6)	0.00712(16)
Ge2**	0.73688(7)	-0.08361(11)	0.41669(7)	0.00733(19)
Ge3**	0.13223(7)	0.08082(11)	0.24258(7)	0.00705(19)
O1(OH)	1.0605(4)	0.250000	0.4308(4)	0.0127(11)
O2	1.0154(3)	0.0643(4)	0.2692(2)	0.0139(8)
O3	0.9246(3)	0.0707(4)	0.5471(3)	0.0109(7)
O4	0.6972(4)	-0.250000	0.4366(4)	0.0164(12)
O5	0.8496(3)	-0.0802(4)	0.3766(3)	0.0147(8)
O6	0.7701(4)	0.250000	0.6051(4)	0.0181(13)

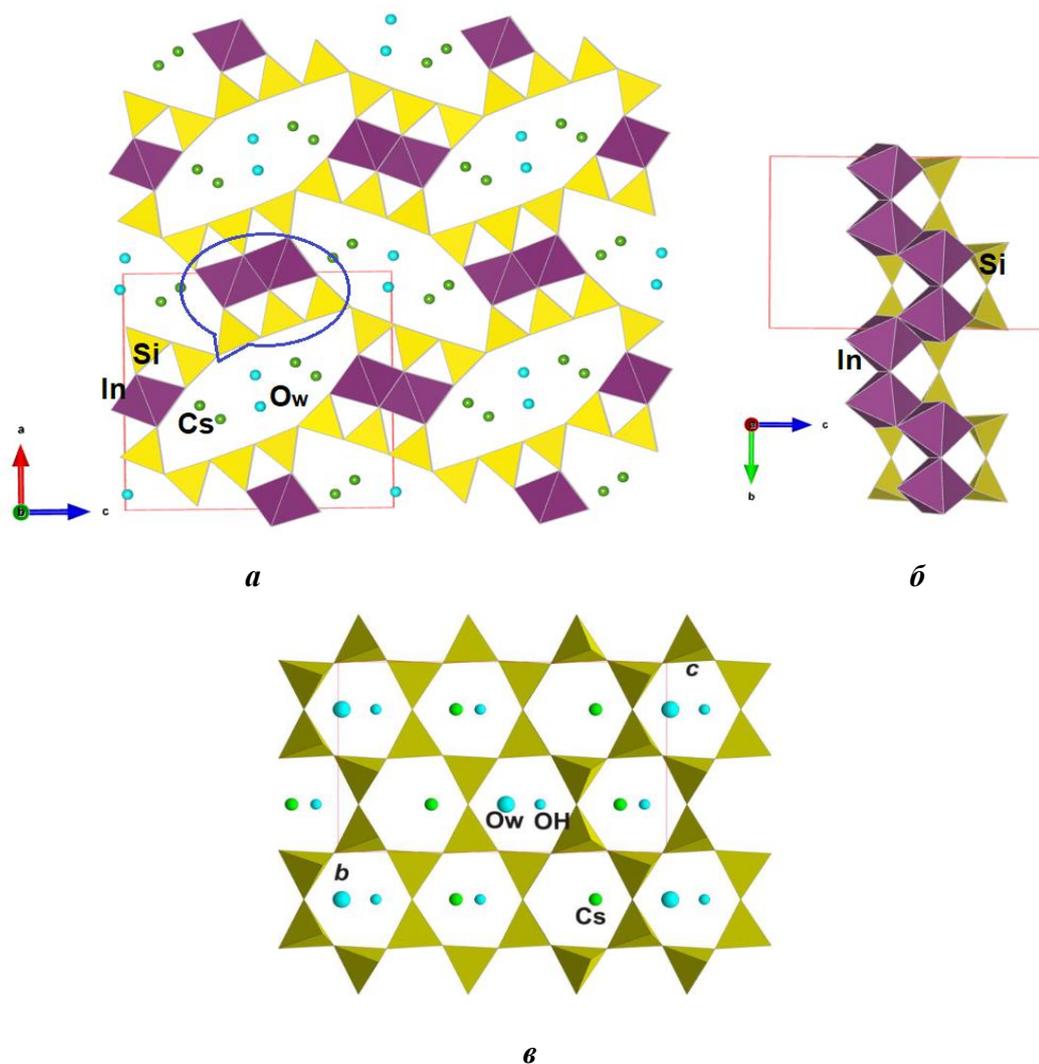
O7	0.1723(4)	0.250000	0.2264(4)	0.0175(12)
O8(OH)	0.8574(4)	0.250000	0.3866(4)	0.0168(12)
O9	0.2100(3)	0.0086(5)	0.3190(3)	0.0166(9)
O10	0.7245(3)	0.0066(5)	0.5135(3)	0.0154(8)
O11	0.1508(3)	-0.0080(5)	0.1477(3)	0.0203(9)
O12(H <sub>2</sub> O)	0.5665(6)	0.250000	0.4907(6)	0.050(2)

Заселенности позиций: \*Ge = 0.4, Si = 0.6, \*\*Ge = 0.25, Si = 0.75, \*\*\*Ge = 0.25, Si = 0.75

**Таблица 6.** Основные межатомные расстояния  $d$  между катионами и анионами в структуре Cs<sub>2</sub>In<sub>2</sub>[(Si,Ge)<sub>6</sub>O<sub>15</sub>](OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Cs1–O2	3.125(4)	Cs2–O5	3.102(4)	In–O5	2.075(4)
Cs1–O2	3.125(4)	Cs2–O5	3.102(4)	In–O2	2.105(4)
Cs1–O12	3.156(8)	Cs2–O2	3.179(4)	In–O8(OH)	2.148(4)
Cs1–O4	3.235(6)	Cs2–O2	3.179(4)	In–O1(OH)	2.162(4)
Cs1–O9	3.250(4)	Cs2–O6	3.252(6)	In–O3	2.172(4)
Cs1–O9	3.250(4)	Cs2–O12	3.371(10)	In–O3	2.227(4)
Cs1–O10	3.360(4)	Среднее	3.198	Среднее	2.148
Cs1–O10	3.360(4)				
Среднее	3.235				
Ge2–O5	1.617(4)	Ge1–O3	1.660(4)	Ge3–O2	1.613(4)
Ge2–O11	1.652(4)	Ge1–O6	1.672(2)	Ge3–O11	1.656(4)
Ge2–O4	1.656(2)	Ge1–O9	1.674(4)	Ge3–O7	1.673(2)
Ge2–O10	1.678(4)	Ge1–O10	1.681(4)	Ge3–O9	1.679(4)
Среднее	1.651	Среднее	1.672	Среднее	1.655

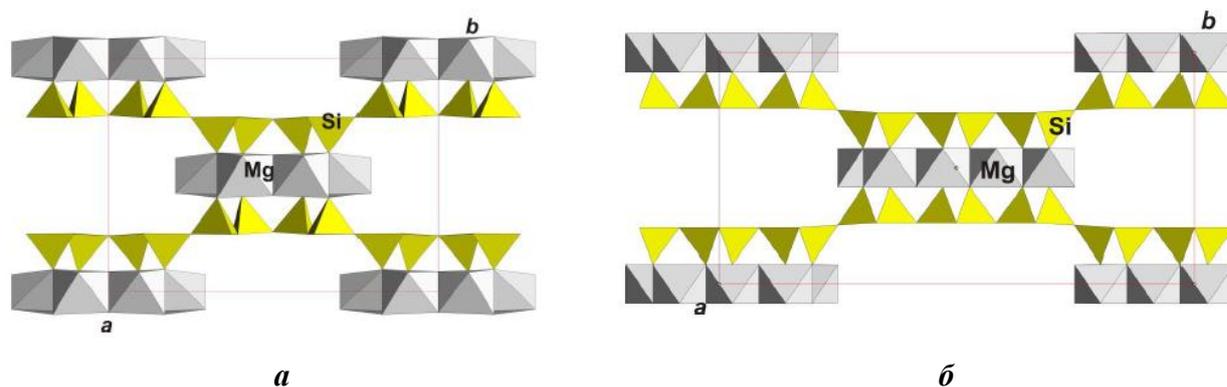
Анионный радикал в новом германат-силикате Cs<sub>2</sub>In<sub>2</sub>[(Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>(Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>(Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>15</sub>](OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O сформирован тремя независимыми тетраэдрами, которые различаются заполнением позиций атомами Ge и Si [173]. Межатомные расстояния характерны для данных сортов атомов (Таблица 6). Тетраэдры образуют гофрированные слои, объединённые через общие октаэдры InO<sub>6</sub> в гетерополиэдрический каркас с крупными полостями, в которых содержатся катионы Cs1 и Cs2, а также независимые молекулы воды (Рисунок 6а,в). Октаэдры InO<sub>6</sub> с межатомными расстояниями 2.075 – 2.227 Å формируют изогнутые зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси  $b$  (Рисунок 6б), при этом общее ребро двух InO<sub>6</sub>-октаэдров образовано OH-группами.



**Рисунок 6.** *a* – кристаллическая структура  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в проекции на плоскость *ac*; *б* – выделенный фрагмент структуры, содержащий цепочку октаэдров  $\text{InO}_6$ , в проекции на плоскость *bc*; *в* – проекция тетраэдрического слоя на плоскость *bc*.

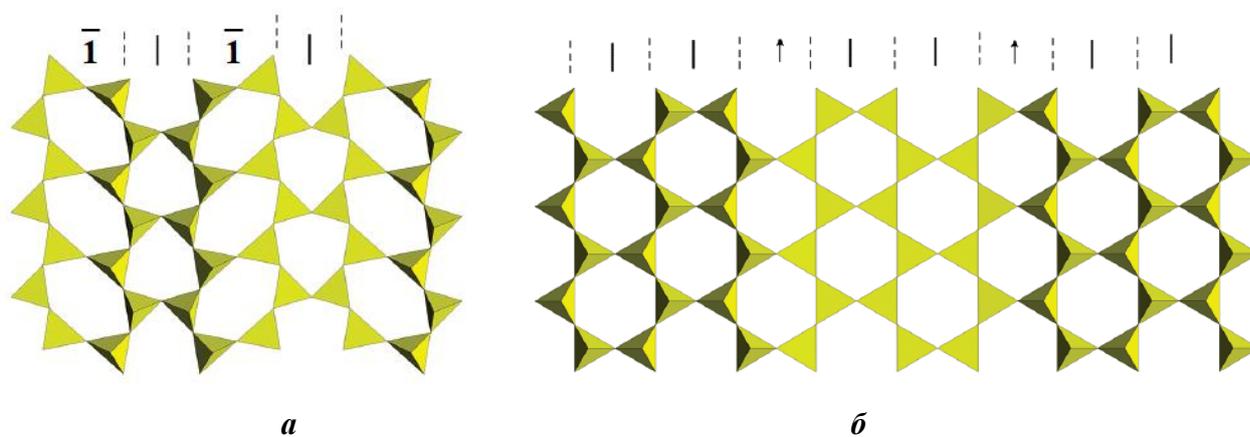
### 3.2. Кристаллохимическое сопоставление и тополого-симметричный анализ нового гофрированного тетраэдрического слоя в структуре $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , предсказание слоистых анионных радикалов

Некоторые слоистые минералы имеют общие особенности со структурой нового силикат-германата  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Так, в кристаллических структурах палыгорскита и сепиолита (Рисунок 7а,б) между тетраэдрическими слоями можно выделить ленты из октаэдров  $[\text{MgO}_6]$ , названные Н.В. Беловым «сердечниками» [175]. В отличие от структур рассмотренных минералов, тетраэдрические слои, обрамляющие «сердечники» в новом Cs,In-силикат-германате, наклонены под углом  $\sim 35^\circ$  по отношению друг к другу. Такой изгиб тетраэдрического слоя, вероятно, обусловлен заполнением каналов крупными катионами Cs, а также вхождением более крупного Ge по сравнению Si в тетраэдрические позиции.

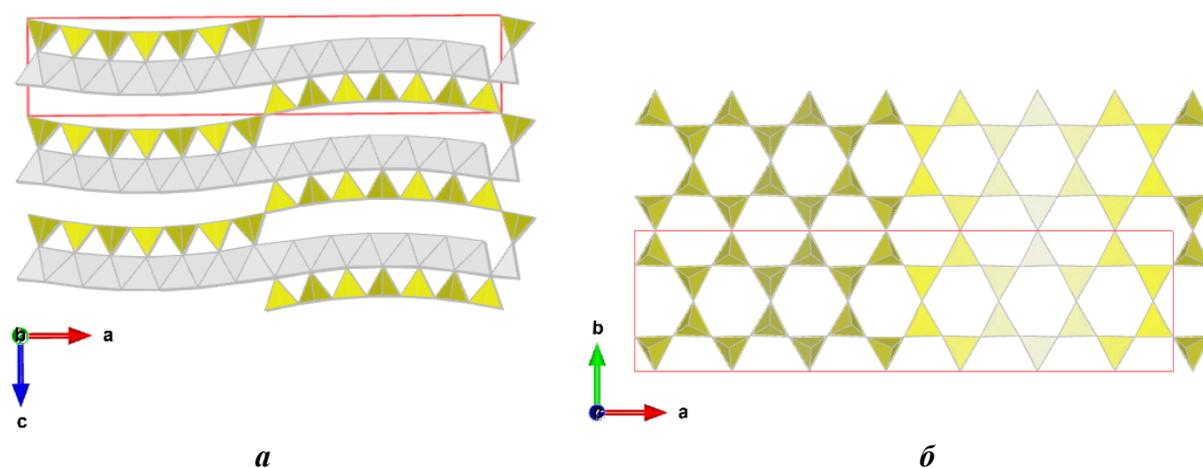


**Рисунок 7.** Боковая проекция кристаллической структуры: *a* – палыгорскита, *б* – сепиолита.

Согласно классическим работам по систематике и кристаллохимии силикатных соединений [24,25], тетраэдрические слои и ленты в силикатах могут рассматриваться как объединение одномерных цепочек. Размножение цепочек в слой может происходить с помощью различных операций симметрии. Вариации цепочек в отношении симметричных особенностей чередования тетраэдров, а также чередования цепочек, приводят к образованию различных сложных слоев. В палыгорските  $Mg_5[Si_4O_{10}]_2(OH)_2 \cdot 8H_2O$  имеются двухрядные, а в сепиолите  $Mg_4[Si_6O_{15}](OH)_2 \cdot 6H_2O$  – трехрядные ленты, в которых обычные пироксеновые цепочки размножены элементами симметрии  $m_y, \bar{1}, m_y, \bar{1} \dots$  или  $m_y, m_y, 2_x, m_y, m_y, \dots$  соответственно [173] (Рисунок 8а,б). Связывание полярных слюдяных слоев зеркальной плоскостью  $m_z$  и обобществление апикальных вершин тетраэдров приводят к образованию неполярного двухэтажного слоя, известного в структуре  $\alpha$ -цельзиана  $Ba[Al_2Si_2O_8]$  [165]. В слое антигорита  $Mg_{24}Si_{17}(OH)_{31}O_{42.5}$  пироксеновые цепочки сложные и содержат  $7 + 7$  тетраэдров двух ориентаций на периоде повторяемости, а цепочки с одинаковой ориентацией тетраэдров составлены из диортогрупп и перпендикулярны первым цепочкам (Рисунок 9а,б) [173].

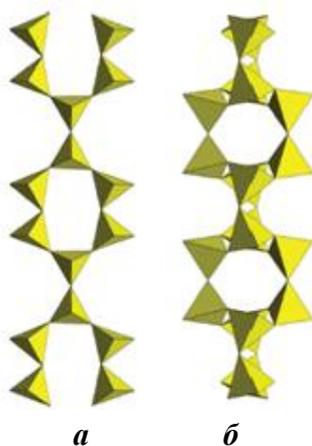


**Рисунок 8.** Тетраэдрические слои: *a* – палыгорскитовый, *б* – сепиолитовый; показаны элементы симметрии, размножающие цепочки в слой [173].



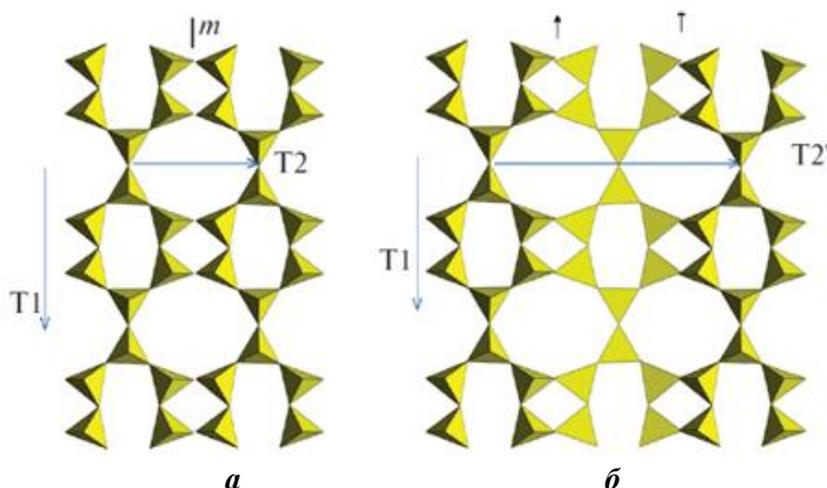
**Рисунок 9.** *a* - Кристаллическая структура антигорита в боковой проекции; *б* – проекция тетраэдрического слоя антигорита на плоскость *ab*

Найденный в структуре нового Cs,In-силиката-германата слой (Рисунок 6в) оригинален, хотя имеет определенное сходство с минеральными представителями слоистых силикатов. При выделении в слое простейших цепочек типа пироксеновых, параллельных оси *c*, видно, что в них чередуются три тетраэдра одной и три тетраэдра другой ориентации по сравнению с антигоритом (7 + 7). Сочленение таких цепочек происходит в результате действия зеркальной плоскости  $m_x$ , как и в слое антигорита (Рисунок 9б). В то же время можно выделить цепочки чередующихся пар тетраэдров, параллельные оси *b* (Рисунок 6в). Такие цепочки известны в минерале дирите  $Fe^{2+}_6Fe^{3+}_3(Si_6O_{17})O_3(OH)_5$  [176] (Рисунок 10а), а также найдены в трубчатых кремнекислородных радикалах в нарсарсуките  $Na_2(Ti,Fe^{3+})Si_4(O,F)_{11}$  [177] (Рисунок 10б) и синтетическом  $K_2Cu[Si_4O_{10}]$  [178]. Слой в исследованной структуре является результатом соединения цепочек типа диритовых не зеркальной плоскостью, как это характерно для рассмотренных ранее примеров, а осью  $2_{1y}$ , т.е. результатом изменения ориентации тетраэдров относительно плоскости слоя со сдвигом (Рисунок 6в). [173]



**Рисунок 10.** Кремнекислородные цепочки, выделенные в дирите  $Fe^{2+}_6Fe^{3+}_3(Si_6O_{17})O_3(OH)_5$  (*a*) и нарсарсуките  $Na_2(Ti,Fe^{3+})Si_4(O,F)_{11}$  (*б*) [173].

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 (Рисунок 11а,б). Структуры с подобными анионными радикалами могут быть как упорядоченными, так и демонстрировать определенный беспорядок (набор чередующихся размножающих симметрических операций). [173]



**Рисунок 11.** Гипотетические слои на основе диритовых цепочек: сочленение зеркальной плоскостью  $m$  (а) и осью 2 (б) [173].

Таким образом, новый слоевой радикал в структуре  $Cs_2In_2[(Si_{2.1}Ge_{0.9})_2O_{15}](OH)_2 \cdot H_2O$  имеет сходство со слоями в минералах антигорите, палыгорските и сепиолите. В новом слоевом радикале слои гофрированы благодаря вхождению в тетраэдрические позиции более крупного Ge в сравнении с Si, а также крупных катионов Cs в полости каркаса. В качестве строительной единицы нового слоя можно выделить цепочку минерала дирита либо усложненную пироксеновую цепочку с тетраэдрами различной ориентации. Сочленение диритовых цепочек в слой осуществляется операцией симметрии, отвечающей винтовой оси  $2_1$ . Топология слоя характеризуется шестерными кольцами-окнами, характерными для большинства простейших слоев типа слюдяного. Используя диритовую цепочку и различные симметричные способы ее сочленения в слой, можно сконструировать новые гипотетические слои с восьмерными, шестерными и четверными кольцами. Соединения с предсказанными слоевыми радикалами могут быть синтезированы или найдены в природе [173].

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

Кристаллы  $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$  были получены из исходных компонентов  $Ba(OH)_2 : In(NO_3)_3 : SiO_2 : GeO_2$ , взятых в массовых соотношениях 1 : 1 : 2 : 1. В качестве

минерализаторов в растворе присутствовали ионы  $K^+$ ,  $Cl^-$  за счет добавления хлорида калия в концентрации 15 мас. %. В опыте присутствовало большое количество белой рыхлой шихты, в которой были обнаружены бесцветные прозрачные призматические кристаллы и их веерообразные сростки вплоть до мутноватых белесых сферолитов. Выход кристаллов составлял ~50%. Их состав был определен на двух образцах – призматических сростках и сферолитах. Он показал присутствие в обеих разновидностях атомов In, Ba, K, Ge и Si, что подтверждало однофазность образцов. Параметры ячейки монокристалла, представлявшего собой уплощенную призму размерами  $0.2 \times 0.1 \times 0.05$  мм, были близкими параметрам моноклинной ячейки редкого природного цирконосиликата костылевита  $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$  [35,39]. С учетом различия составов представляло интерес провести уточнение структуры и подтвердить структурную аналогию [179].

Прямыми методами первоначально были найдены позиции двух тяжелых атомов Ba, трех атомов K и одного атома Si. Из разностных синтезов было выявлено 10 позиций атомов O. Координационное окружение позиций тяжёлых катионов атомами O, показало, что одна из позиций Ba на самом деле представляет собой позицию In, позиции K отвечали атомам Si, а позиция Si соответствовала атому K. Тепловые атомные смещения атомов Si в тетраэдрических позициях различались и были занижены, а межатомные расстояния завышены, что указывало на изоморфное вхождение в них атомов Ge, выявленных при определении состава. Для каждой из позиций было последовательно определено соотношение атомов Si : Ge путем варьирования содержания с шагом 0.05. Минимальному фактору расходимости, полученному при уточнении модели, отвечали составы  $(Si_{0.7}Ge_{0.3})$  для Si1,  $(Si_{0.8}Ge_{0.2})$  для Si2 и  $(Si_{0.9}Ge_{0.1})$  для Si3. Однако полученная формула обладала избыточным отрицательным зарядом. Оценка баланса валентных усилий [174] показала, что атом O10, входящий в координацию лишь двух атомов Ba, является молекулой воды. Итоговая нового германат-силиката  $KBaIn(Si_{0.8}Ge_{0.2})_3O_9 \cdot H_2O$  при удвоении количества атомов  $Ba_2K_2In_2[(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18}] \cdot 2H_2O$  (количество формульных единиц  $Z = 2$ ) подобна формуле костылевита  $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$ . Поглощение в кристалле с учетом его малых размеров было пренебрежимо мало. Заключительное уточнение позиционных и анизотропных тепловых смещений атомов выполнено методом наименьших квадратов с учетом аномального рассеяния Mo-излучения и путем варьирования весовой схемы. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а межатомные расстояния отвечали стандартным для найденных сортов атомов с учетом изоморфизма. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в Таблице 7, координаты атомов – в Таблице 8, основные межатомные расстояния – в Таблице 9. Информация о структуре имеется в Кембриджском банке данных (CSD № 1992423) [179]

**Таблица 7.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Химическая формула	$\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Сингония, пр. гр., $Z$	Моноклинная, $P2_1/n$ , 2
$a, b, c, \text{Å}$	6.5548(6), 11.6946(10), 13.0203(11)
$\beta, ^\circ$	102.774(1)
$V, \text{Å}^3$	973.38(15)
$D_x, \text{г/см}^3$	3.837
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	8.970
$T, \text{К}$	293
Размер образца, мм	0.20 $\times$ 0.10 $\times$ 0.05
Дифрактометр	Brucker SMART APEX II
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	28.883
Пределы $h, k, l$	$-8 \leq h \leq 8, -15 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$
Количество рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96\sigma / R_{\text{уср}}$	1493/2347/0.0208
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(Fo)^2 + (0.0177P)^2], P = [\max(Fo)^2 + 2(Fc)^2]/3$
Число параметров	145
$R_{\text{all}}$	0.0245
$R_{\text{gt}}, R_{\text{wgt}}$	0.0236, 0.0727
$S$	2.579
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-1.829/1.065
Программы	SHELXS, SHELXL

**Таблица 8.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Ba	0.20149(4)	0.56151(2)	0.40376(2)	0.01256(9)
K	0.70694(15)	0.10891(11)	0.39879(8)	0.0210(2)
In	0.10128(4)	0.29292(2)	0.22921(2)	0.00486(9)
Si1*	0.28797(11)	0.24446(6)	0.21648(4)	0.00414(15)
Si2*	-0.07216(13)	0.81430(7)	0.33353(7)	0.00622(17)
Si3*	0.31804(15)	0.53397(8)	0.15802(7)	0.00557(19)

O1	0.0872(4)	0.7408(3)	0.2803(2)	0.0089(6)
O2	0.1360(5)	0.4719(3)	0.2028(2)	0.0098(6)
O3	-0.0966(5)	0.7438(3)	0.4419(2)	0.0106(6)
O4	0.0299(5)	0.9386(2)	0.3821(3)	0.0117(6)
O5	0.5204(5)	0.2632(3)	0.5652(2)	0.0109(6)
O6	0.4644(5)	0.6152(2)	0.2452(2)	0.0111(6)
O7	0.2158(5)	0.6074(3)	0.0519(2)	0.0117(6)
O8	0.2255(4)	0.3350(3)	0.3917(2)	0.0092(6)
O9	-0.2959(5)	0.8345(3)	0.2538(3)	0.0146(7)
O10 (H <sub>2</sub> O)	0.2264(5)	0.5064(3)	0.6156(3)	0.0196(7)

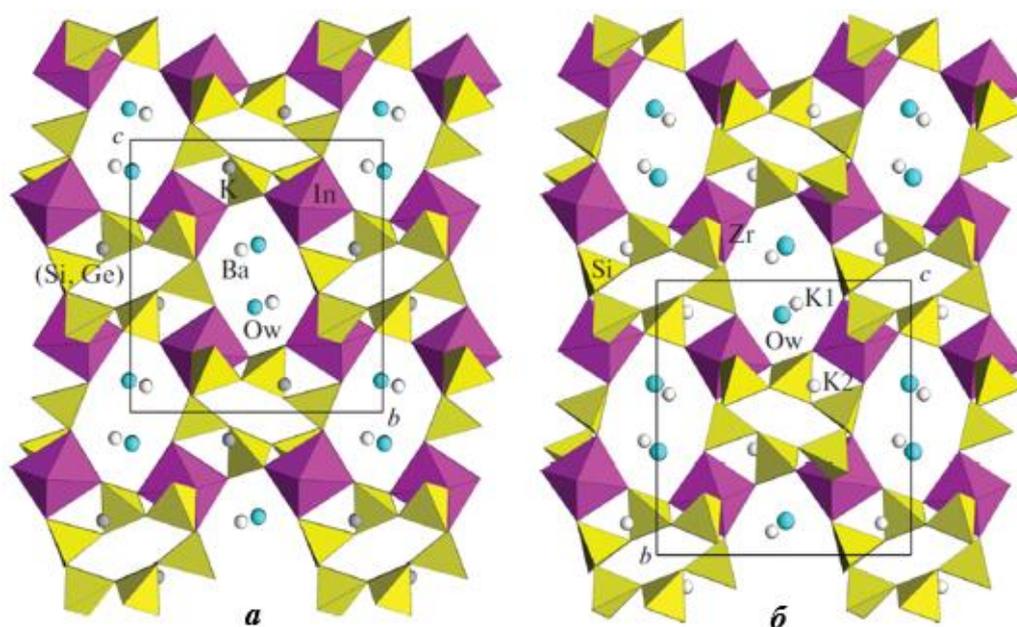
\*Заселенности позиций: Si1: (Ge<sub>0.3</sub>Si<sub>0.7</sub>), Si2 (Ge<sub>0.2</sub>Si<sub>0.8</sub>), Si3 (Ge<sub>0.1</sub>Si<sub>0.9</sub>)

**Таблица 9.** Основные межатомные расстояния  $d$  в структуре Ba<sub>2</sub>K<sub>2</sub>In<sub>2</sub>[(Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>)<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] · 2H<sub>2</sub>O

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
Ba–O1	2.647(3)	K–O2	2.838(3)
Ba–O8	2.661(3)	K–O4	2.949(3)
Ba–O5	2.714(3)	K–O7	2.979(3)
Ba–O2	2.762(3)	K–O4	3.041(3)
Ba–O10	2.802(3)	K–O1	3.090(3)
Ba–O10	2.872(4)	K–O6	3.153(3)
Ba–O3	3.006(3)	K–O7	3.213(3)
Ba–O6	3.034(3)	K–O5	3.038(3)
Ср. Ba–O	2.812	Ср. K–O	3.038
In–O9	2.118(3)	Si2–O9	1.616(3)
In–O2	2.142(3)	Si2–O1	1.621(3)
In–O8	2.149(3)	Si2–O4	1.665(3)
In–O1	2.161(3)	Si2–O3	1.672(3)
In–O6	2.164(3)	Ср. Si2–O	1.644
In–O5	2.185(3)		
Ср. In–O	2.153		
Si1–O8	1.636(3)	Si3–O2	1.612(3)
Si1–O5	1.636(3)	Si3–O6	1.621(3)
Si1–O7	1.690(3)	Si3–O7	1.639(3)
Si1–O3	1.699(3)	Si3–O4	1.655(3)
Ср. Si1–O	1.665	Ср. Si3–O	1.632

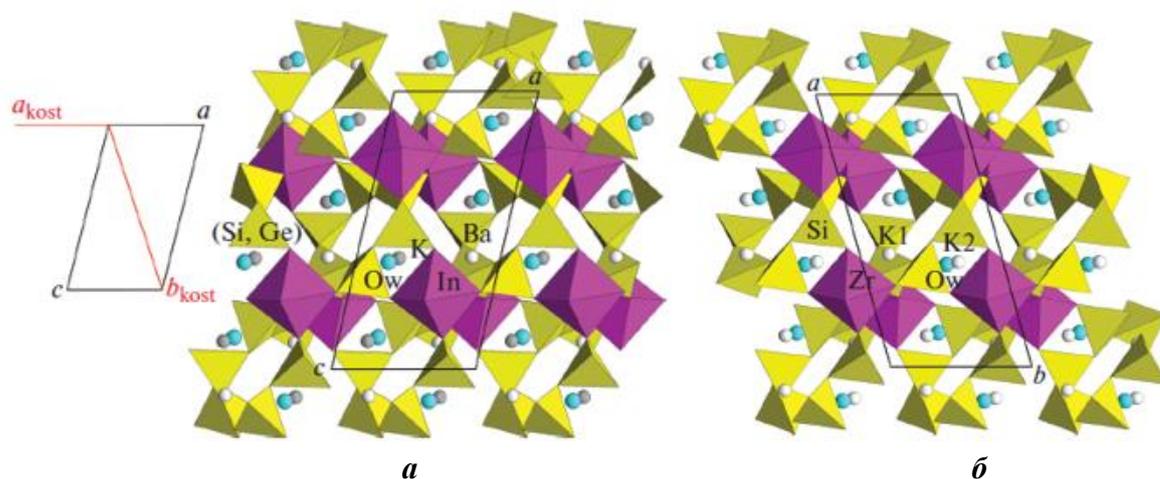
Анионный радикал в новом германат-силикате с кристаллохимической формулой Ba<sub>2</sub>K<sub>2</sub>In<sub>2</sub>[(Si<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.3</sub>)(Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>)(Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub>)]<sub>2</sub>O<sub>18</sub>] · 2H<sub>2</sub>O представляет собой шестерное кольцо, сформированное тремя независимыми тетраэдрами, которые несколько различаются

заполнением позиций атомами Ge и Si. Тетраэдрические кольца связаны в цеолитоподобный гетерополиэдрический каркас через общие изолированные  $\text{InO}_6$ -октаэдры (Рисунок 12а). В крупных овальных каналах структуры с поперечными сечениями  $\sim 6.0 \times 4.8 \text{ \AA}$ , сформированных тетраэдрами и октаэдрами, располагаются катионы Ba, координированные атомами O на расстояниях до  $3.034 \text{ \AA}$ , причем в координацию входят две молекулы воды, находящиеся в тех же полостях. Атомы K находятся на стенках более узких каналов второго типа, образованных кремнекислородными кольцами [179]. В проекции вдоль оси  $a$  ячейки хорошо видно, что новый силикат-германат изоструктурен костылевиту  $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [35] (Рисунок 12б) с учетом замены Zr на In, изоморфизма в тетраэдрах  $[(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_4]$ , а также заполнения более крупных каналов атомами Ba вместо атомов K. Меньшие в сечении каналы заняты атомами K в обеих структурах.



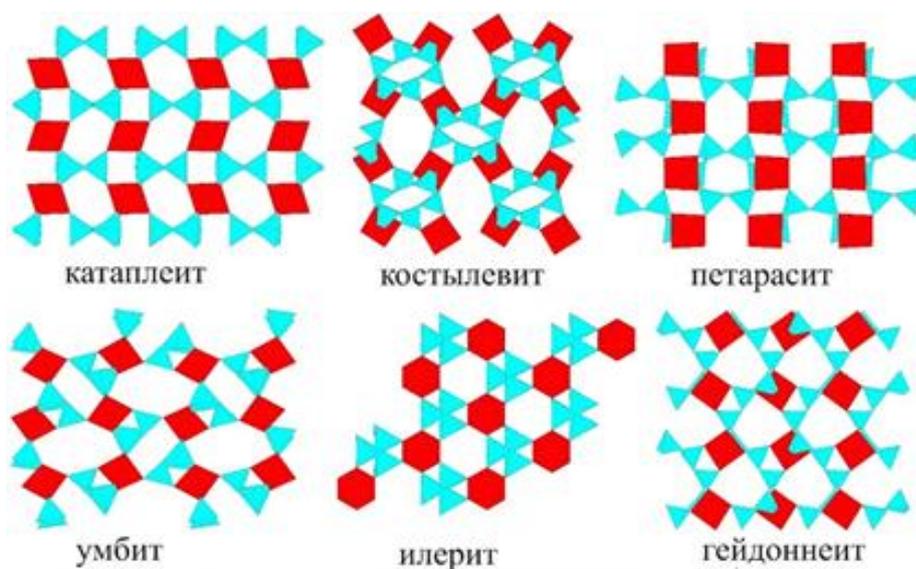
**Рисунок 12.** Кристаллические структуры  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и костылевита  $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б) в аналогичных проекциях, показывающих идентичность смешанных каркасов [179].

Различие в установках пространственных групп связано с выбором координатных осей (Рисунок 13а,б). При выборе в качестве координатной оси  $c$  новой фазы диагонали ячейки костылевита и смене оси моноклинности  $c$  костылевита на  $b$  исследуемой фазы (в обоих случаях правые тройки координатных осей) группа меняется от  $P112_1/b$  у костылевита до  $P12_1/n1$  для нового силиката-германата. Параметры ячейки костылевита  $a = 6.565$ ,  $b = 13.171$ ,  $c = 11.727 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 105.3^\circ$  отвечают параметрам ячейки новой фазы  $a = -a_{\text{кост}}$ ,  $b = c_{\text{кост}}$  и  $c = a_{\text{кост}} + b_{\text{кост}}$  с соответствующей сменой угла моноклинности  $\gamma$  на  $\beta$  [179].



**Рисунок 13.** Проекция вдоль осей моноклинности в структурах  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и костылевита  $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б). Показана связь ячеек в двух установках одинаковой моноклинной пространственной группы [179].

Сопоставление  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с близким по составу новым силикат-германатом  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [173] показывает, обе структуры характеризуются смешанными гетерополиэдрическими каркасами, однако в структуре  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  каркас образован не кольцами, а гофрированными тетраэдрическими слоями, связанными общими  $\text{InO}_6$ -октаэдрами. В структурах  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , как и в структуре костылевита, можно выделить фрагмент (блок)  $[M(\text{TO}_4)_6]$  ( $M = \text{In}, \text{Zr}; T = \text{Si}, \text{Ge}$ ), состоящий из октаэдра  $\text{InO}_6$  (или  $\text{ZrO}_6$ ), к каждой вершине которого присоединен кремнекислородный тетраэдр. Для каркасов природных цирконосиликатов, составленных из данных блоков, весьма характерен полиморфизм: блоки  $[\text{Zr}(\text{SiO}_4)_6]$  формируют каркасы различной топологии в уже упомянутом костылевите  $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с 6-членными кремнекислородными кольцами, петерасите  $\text{Na}_5\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (также с 6-членными кольцами), илерите  $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с винтовыми цепочками  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , умбите  $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с волластонитовыми цепочками  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , катаплеите  $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с изолированными кольцами  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  и гейдоннеите  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с зигзагообразными цепочками  $[\text{Si}_3\text{O}_9]_2$  (Рисунок 14) [180]. Петарасит [181], как и рассмотренные костылевит и его новый синтетический аналог  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , имеет в структуре шестерное кольцо  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , соединенное  $\text{ZrO}_6$ -октаэдрами в смешанный каркас. Однако кольца и образованный ими каркас обладают иной топологией. Замена крупных атомов К на более мелкий Na, как и внедрение дополнительных анионов  $(\text{Cl}, \text{OH})^-$ , по всей видимости, играет важную роль и приводит к структурной перестройке: седлообразные «ловозеритовые» кольца в структуре петерасита обладают зеркальной плоскостью  $m$ , которой также подчиняется расположение связывающих октаэдров [179].



**Рисунок 14.** Полиморфизм каркасов природных цирконосиликатов с блоками  $[\text{Zr}(\text{SiO}_4)_6]$  [180].

Таким образом, силикат-германат  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является новым представителем семейства микропористых цеолитоподобных соединений со структурой костылевита и иллюстрирует широкие возможности в отношении гетеровалентного изоморфизма, причем несколько более крупный  $\text{In}^{3+}$ , нежели  $\text{Zr}^{4+}$ , коррелирует в структуре с вхождением более крупного Ge в  $\text{SiO}_4$ -тетраэдр, что позволяет сохранить устойчивость каркаса с крупными атомами Ba и K в пустотах. Вхождение Na и дополнительных анионов  $(\text{Cl}, \text{OH})^-$  в близкий в отношении структуры и состава минерал петарасит  $\text{Na}_5\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  заметно меняет структуру и топологию каркаса [179].

## Глава 4. Кристаллические структуры и тополого-симметричный анализ новых иодатов

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

Кристаллы нового иодата  $\text{BaPb}(\text{IO}_3)_4$  были получены из исходных оксидов  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{I}_2\text{O}_5$  в массовом соотношении 1 : 1 : 1 в присутствии ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  за счёт добавления в раствор минерализаторов, а также  $\text{V}_2\text{O}_5$  в качестве буферного компонента, повышающего вязкость системы; суммарная концентрация минерализаторов не превышала 20 мас.%. В опыте были обнаружены две морфологические разновидности: сростки изометричных прозрачных желтоватых кристаллов, а также бесцветные плоские кристаллы. Рентгеноспектральный анализ показал присутствие атомов  $\text{Ba}$  и  $\text{I}$  для кристаллов первой разновидности, и  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{I}$  для второй. Предварительная оценка параметров элементарной ячейки показала, что первая разновидность с параметрами моноклинной ячейки  $a = 13.175$ ,  $b = 7.992$ ,  $c = 9.047$  Å,  $\beta = 131.16^\circ$  представляет собой известное соединение  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [39], а бесцветные кристаллы имеют триклинную ячейку с параметрами  $a = 7.050$ ,  $b = 7.143$ ,  $c = 13.36$  Å,  $\alpha = 84.8$ ,  $\beta = 85.3$ ,  $\gamma = 63.7^\circ$ . С учётом состава кристаллов совпадения в базе данных не было найдено, что дало основание для структурной расшифровки [182].

Трёхмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры нового иодата был получен с использованием монокристалла плоскопризматической формы в полной сфере обратного пространства. В структурной базе данных был найден известный иодат  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$  с близкими параметрами элементарной ячейки ( $a = 7.013$ ,  $b = 7.052$ ,  $c = 13.088$  Å,  $\alpha = 84.1$ ,  $\beta = 84.8$ ,  $\gamma = 63.54^\circ$ ), что позволило предположить структурную аналогию при условии вхождения более крупных катионов  $\text{Ba}$  и  $\text{Pb}$  в новом соединении в позиции  $\text{Sr}$ . В литературе отмечено, что кристаллы прототипа  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$  [183] склонны к двойникованию, обнаруженному при анализе уширенных профилей рефлексов и перекрывающихся пиков, зарегистрированных точечным детектором. Благодаря визуализации обратной решетки исследуемого кристалла нового иодата на дифрактометре с CCD-детектором было выявлено, что она состоит из двух решеток, вложенных одна в другую, причем наиболее вероятно, двойнивающим элементом являлась ось 2, совпадающая с осью  $c$  ячейки. По-видимому, двойникование характерно для данного структурного типа. С помощью программы обработки рефлексы, относящиеся к обеим решеткам, были разделены в общем массиве отражений [182].

Поскольку наблюдалась явная структурная аналогия с соединением  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ , в качестве наиболее вероятной пространственной группы для нового соединения была взята та же гр.  $P-1$ . Базовые координаты атомов также были заимствованы из модели  $\text{Sr}$ -йодата [183], после чего

были уточнены позиции всех атомов модели. Для исходного массива фактор расходимости был достаточно высоким ( $R \sim 0.17$ ), но становился вполне удовлетворительным после разделения массива на компоненты ( $R \sim 0.08$ ). Рассчитан объем двойниковой компоненты, составивший  $\sim 0.46$ , что говорит о том, что объемы обеих компонент в кристалле примерно равны. Исходная модель структуры Sr-йодата включала в себя 2 позиции тяжелых базисных атомов, 4 позиции для атомов I и 12 для атомов O. Все атомы находились в общих положениях [182].

При уточнении было выявлено, что при задании каждую позицию тяжелых атомов равных соотношений Ba и Pb их тепловые параметры различаются. Точное соотношение атомов Pb/Ba в обеих позициях найдено путем пошагового варьирования составов и уточнения полученных моделей в изотропном приближении при условии равенства координат и тепловых параметров атомов. Заселенности каждой позиции в сумме составляли единицу. Наименьший фактор расходимости получен для кристаллохимической формулы  $(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Pb}_{0.4}\text{Ba}_{0.6})[\text{IO}_3]_4$ , которой отвечает итоговая формула  $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$ . Далее было учтено поглощение для найденной химической формулы при аппроксимации формы кристалла в программе CrysAlis. Заключительное уточнение позиционных и анизотропных тепловых параметров атомов выполнено с учетом аномального рассеяния Mo-излучения, весовой схемы и компонент двойника, соотношение между которыми не изменилось. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а межатомные расстояния соответствовали найденным сортам атомов с учетом изоморфизма. Параметры эксперимента и результаты уточнения приведены в Таблице 10, координаты базисных атомов в Таблице 11, основные межатомные расстояния в Таблице 12. Информация о структуре имеется в базе данных CSD № 1859809 [182].

**Таблица 10.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$

Химическая формула	$(\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Ba}_{0.6}\text{Pb}_{0.4})[\text{IO}_3]_4$
<i>M</i>	1044.13
Сингония, пр.гр. <i>Z</i>	Триклинная, $P\bar{1}, 2$
<i>a, b, c, Å</i>	7.050, 7.143, 13.36
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	84.8, 85.3, 63.7
<i>V, Å<sup>3</sup></i>	600.45(7)
<i>D<sub>x</sub>, г/см<sup>3</sup></i>	5.775
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	MoK $\alpha$ , 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	27.59
<i>T, K</i>	293
Размер образца, мм	0.222 × 0.149 × 0.045
Дифрактометр	XCalibur S

Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\max}, ^\circ$	35.58
Пределы $h, k, l$	$-10 < h < 10, -10 < k < 10, -20 < l < 19$
Количество рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma(I)$	6507 / 5111
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.1060P)^2]$ , $P =  \max(F_o)^2 + 2(F_c)^2 /3$
Число параметров	165
$R_{all}$	0.0783
$R_{gt}, R_{wgt}$	0.0611, 0.1600
$S$	1.042
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}/\text{Å}$	-3.052/3.049
Программы	SHELXS, SHELXL

**Таблица 11.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры для  $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{эКВ}}, \text{Å}^2$
Pb1	0.95824(9)	0.32234(9)	0.12711(4)	0.01973(15)
Ba1	0.95824(9)	0.32234(9)	0.12711(4)	0.01973(15)
Pb2	0.01608(10)	0.14658(10)	0.63499(5)	0.01876(15)
Ba2	0.01608(10)	0.14658(10)	0.63499(5)	0.01876(15)
I1	0.65848(12)	0.95484(12)	0.11653(6)	0.01468(16)
I2	0.33363(12)	0.60586(11)	0.11432(6)	0.01384(16)
I3	0.67525(13)	0.50851(13)	0.38460(6)	0.01544(17)
I4	0.32282(13)	0.15831(13)	0.36359(7)	0.01916(18)
O1	0.8995(16)	0.9363(16)	0.1643(8)	0.027(2)
O2	0.6790(17)	0.6946(16)	0.1471(9)	0.030(2)
O3	0.7316(15)	0.9429(15)	-0.0164(7)	0.024(2)
O4	0.2953(15)	0.5597(14)	0.2479(6)	0.0191(18)
O5	0.1474(14)	0.5335(15)	0.0609(7)	0.0212(19)
O6	0.5717(14)	0.3684(13)	0.0904(7)	0.0189(18)
O7	0.7320(18)	0.2617(16)	0.3395(9)	0.033(3)
O8	0.7163(16)	0.4586(17)	0.5177(7)	0.027(2)
O9	0.9276(15)	0.5137(17)	0.3445(7)	0.026(2)
O10	0.1800(17)	0.0590(17)	0.4512(7)	0.029(2)
O11	0.5802(18)	-0.0646(18)	0.3667(12)	0.051(4)
O12	0.2463(18)	0.0997(17)	0.2494(8)	0.031(2)

**Таблица 12.** Основные межатомные расстояния  $d$  в структуре  $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Pb1 – O5	2.487(9)	Pb2 – O10	2.633(10)
Pb1 – O2	2.535(10)	Pb2 – O11	2.638(11)
Pb1 – O12	2.557(11)	Pb2 – O7	2.666(10)
Pb1 – O3	2.621(9)	Pb2 – O9	2.667(11)
Pb1 – O5	2.663(9)	Pb2 – O1	2.751(10)
Pb1 – O6	2.677(9)	Ср. Pb2 – O	2.671
Ср. Pb1 – O	2.590		
I1 – O3	1.808(9)	I2 – O4	1.807(9)
I1 – O2	1.811(10)	I2 – O6	1.813(8)
I1 – O1	1.809(9)	I2 – O5	1.823(8)
Ср. I1 – O	1.809	Ср. I2 – O	1.814
I3 – O7	1.778(10)	I4 – O10	1.783(10)
I3 – O8	1.804(9)	I4 – O12	1.802(10)
I3 – O9	1.831(9)	I4 – O11	1.808(11)
Ср. I3 – O	1.804	Ср. I4 – O	1.798

В структуре нового йодата  $\text{PbBa}[\text{IO}_3]_4$ , описываемого пр.гр.  $P\bar{1}$ , все атомы заселяют позиции исходной модели  $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2$ . Анионная часть представлена идентичными в обеих структурах изолированными зонтичными группировками  $[\text{IO}_3]$  (Рисунок 15), расположенными на уровнях, перпендикулярных оси  $a$ . Между ними в известной структуре  $\text{Sr}[\text{IO}_3]_2$  располагаются крупные катионы Sr1, Sr2, координированные восемью атомами кислорода (КЧ = 8) на расстояниях  $\sim 2.620 \text{ Å}$  [182]. Однако в новом йодате  $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$  тяжелые атомы двух сортов по-разному заселяют свои позиции, что согласуется со средними межатомными расстояниями (Таблица 12). Средний ионный радиус катионов  $\text{Ba}^{2+}$  ( $1.35 \text{ Å}$ ) и  $\text{Pb}^{2+}$  ( $0.98 \text{ Å}$ ) составляет  $1.165 \text{ Å}$ , что довольно близко к ионному радиусу  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1.18 \text{ Å}$ ) [184]. Таким образом, совместное изоморфное заселение позиций атомами Pb и Ba обеспечивает сохранность структурного типа безводного Sr-йодата [182].

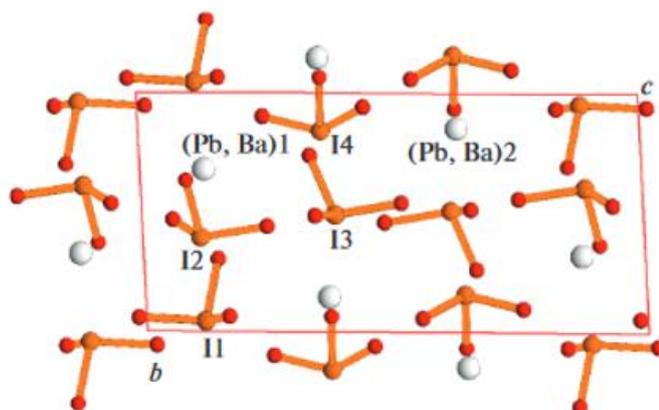


Рисунок 15. Кристаллическая структура  $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$  в проекции  $bc$ .

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

Часто соединения, содержащие крупные поляризуемые ионы Bi и Ag характеризуются высоким сигналом ГВГ. Так, нелинейно-оптические свойства проявляют кристаллы известных иодатов  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$  [16] и  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$  [17]. Несмотря на сходство их структур,  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$  демонстрирует более высокий сигнал ГВГ по сравнению с  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ . С целью выявления соотношения структура-свойства был выполнен тополого-симметричный анализ структур этих соединений с применением принципов OD-теории [185].

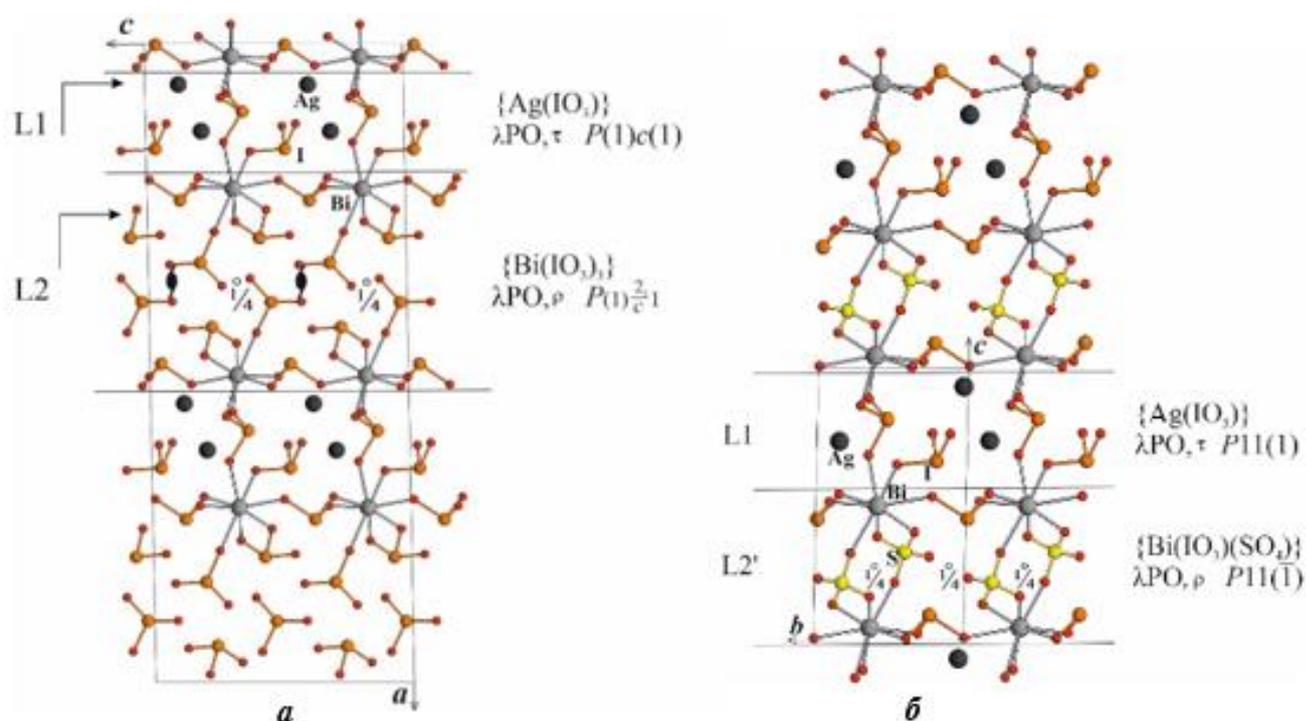
В обеих структурах можно выделить два типа слоёв, каждый из которых характеризуется собственной формулой и локальной симметрией  $\lambda$ -PO (под слоем здесь понимается двумерный фрагмент, не являющийся слоем в кристаллохимическом смысле). Граница между слоями (Рисунок 16а,б) проходит между атомами, принадлежащими двумерным фрагментам различной симметрии. Первый тип слоя – полярный L1 с формулой  $\{\text{Ag}(\text{IO}_3)\}$  присутствует в обеих структурах и имеет симметрию  $\lambda$ -PO  $P(1)c1$  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  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$ . Вторым типом слоя для двух соединений различается по составу и обозначен как L2 в  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$  (Рисунок 16а), и как L2' в  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$  (Рисунок 16б). Слои L2 и L2' центросимметричны и имеют нейтральные формулы  $\{\text{Bi}(\text{IO}_3)_3\}$  и  $\{\text{Bi}(\text{IO}_3)(\text{SO}_4)\}$  соответственно, а их симметрию  $\lambda$ PO можно охарактеризовать как  $P(1)2_1/c1$  и  $P(1)\bar{1}1$  [185].

В структуре  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$  пары слоёв L1, L2 размножены  $C$ -трансляцией решетки, тогда как в  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$  пара L1, L2' размножаются простой трансляцией  $t_c$ . Согласно OD теории, потенциально 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'. В таком случае структуры  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$  и  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$  представляют собой ацентричные MDO-политипы семейств, представленных следующими группоидами [185]:

для $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$	L1 $\{\text{Ag}(\text{IO}_3)\}$ $\lambda$ PO, $\tau P(1)c1$	L2 $\{\text{Bi}(\text{IO}_3)_3\}$ $\lambda$ PO, $\tau P(1)2_1/c1$
	$\sigma$ PO, $\tau, \rho [T_C \parallel -1]$	
для $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$ :	L1 $\{\text{Ag}(\text{IO}_3)\}$ $\lambda$ PO, $\tau P(1)11$	L2' $\{\text{Bi}(\text{IO}_3)(\text{SO}_4)\}$ $\lambda$ PO, $\tau P(1)\bar{1}1$
	$\sigma$ PO, $\tau, \rho [t_c \parallel -1]$ ,	

где  $\lambda PO$  – локальная симметрия слоя, а  $\sigma PO$  – возможные способы размножения слоёв, записанные в квадратных скобках. Буквы  $\tau$  и  $\rho$  указывают соответственно на полярный или неполярный слой или способ его размножения. 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.

Поскольку в слое L2 (или L2') отсутствует полярность, основной вклад в сигнал ГВГ в обеих структурах, определяется полярным слоем L1, а разница в величине сигнала зависит от доли ацентричного фрагмента в элементарной ячейке: отношение долей слоя  $\{Ag(IO_3)\}$  в ячейках сульфата к иодату  $0.417 : 0.314 = 1.328$ , что совпадает с отношением их сигналов ГВГ (по KDP)  $3.9 : 3.0 = 1.3$ .



**Рисунок 16.** Структуры  $AgBi(IO_3)_4$  (а) и  $AgBi(SO_4)(IO_3)_2$  (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  $\lambda PO$ , символы  $\tau$  и  $\rho$  указывают на полярность и неполярность слоя соответственно [185].

Эти соединения можно представить также как крайние члены потенциального семейства 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 [185].

Таким образом, тополого-симметричный анализ пары иодатов  $AgBi(IO_3)_4$  и  $AgBi(SO_4)(IO_3)$  даёт исчерпывающее кристаллохимическое сравнение, включая

полуколичественную оценку нелинейно-оптических свойств на основе структурных данных (доля полярного слоя L1 по оси  $c$  в элементарной ячейке) и предсказание потенциально возможных политипных структур.

### 4.3. Кристаллическая структура и тополого-симметричный анализ нового нелинейно-оптического йодата Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>)

Кристаллы нового йодата Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>) получены из исходных оксидов ВаО и I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в массовом соотношении 1 : 1 в присутствии в растворе минерализатора LiNO<sub>3</sub> в концентрации 15% масс. Продукты реакции были представлены бесцветными прозрачными плоскопризматическими слюдоподобными кристаллами и их сростками размером до 0,3 мм, выход был близок к ~90%. Рентгеноспектральный анализ состава на поверхности кристаллов показал присутствие в них атомов Ва и I. На порошковых образцах был выполнен тест на определение сигнала ГВГ, интенсивность сигнала  $Q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$  составляла примерно 0.7, что могло указывать на слабое отклонение структуры от центросимметричности. Параметры элементарной ячейки кристаллов составили  $a = 6.0582(4)$ ,  $b = 6.3509(3)$ ,  $c = 10.5825(5)$  Å,  $\beta = 90.338(7)$  ° в моноклинных осях, близких к орторомбическим. Соединений с аналогичными параметрами элементарной ячейки и составом не было найдено, что давало основания определить Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>) как новое соединение [185].

Для рентгеноструктурного исследования был отобран прозрачный бесцветный монокристалл размерами 0.12 x 0.072 x 0.009 мм без видимых дефектов. Трёхмерный экспериментальный набор интенсивностей в полной сфере обратного пространства для отобранного монокристалла был получен на дифрактометре XCalibur S и обработан с учётом фактора Лоренца и поправки на поляризацию. Поиск структурной модели был выполнен прямыми методами с поочерёдным заданием каждой из трёх возможных пространственных групп  $C2/m$ ,  $C2$  и  $Cm$ , которым отвечали закономерные погасания рефлексов. Лучший результат был найден для ацентричной пространственной группы  $Cm$ , в которой были выявлены 4 позиции тяжёлых атомов – Ва1, Ва2 и I1, I2 в частных положениях на зеркальной плоскости  $m$ . Пять позиций атомов О были найдены из разностных синтезов Фурье и включены в структурную модель. Анализ координационного окружения и локального баланса валентностей Полинга показал недостаток отрицательного заряда для O3, окружённого атомами Ва и не входящего в зонтичную координацию ни одного из атомов I, что дало основание определить O3 как позицию гидроксильной группы (ОН)<sup>-</sup>. Итоговая формула Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>),  $Z=4$ , была электронейтральной [185].

С учётом формулы, размеров и формы кристалла была введена необходимая поправка на поглощение. Уточнение структурной модели в изотропном приближении показало фактор расходимости  $R \sim 9\%$ . Параметр Флэка  $x = 0.33$  указывал на вероятное двойникование кристалла, поэтому дальнейшее уточнение было выполнено с введением двойнивающей плоскости  $m_z$  по матрице  $100 / 010 / 00-1$ , что соответствовало слоистому характеру структуры и спайности по (001). Доля найденного двойникового компонента составила 0.3; его учёт позволил снизить фактор расходимости  $R$  до  $\sim 5.5\%$ .

Заключительное уточнение позиционных и тепловых смещений тяжелых атомов в анизотропном приближении и кислорода в изотропном выполнено методом наименьших квадратов с учётом аномального рассеяния  $\text{MoK}\alpha$  излучения и весовой схемы. Данные о параметрах эксперимента и результатах уточнения структуры  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$  приведены в Таблице 13, координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры смещения – в Таблице 14, межатомные расстояния – в Таблице 15. Информация о структуре содержится в структурной базе данных CCDC (CSD) под номером 2095849 [185].

**Таблица 13.** Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ .

Химическая формула	$\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$
Молекулярный вес	328.24
Сингония	моноклинная
Пространственная группа, $Z$	$Cm$ , 4
$a$ , Å	6.0582(4)
$b$ , Å, $\beta$ , °	6.3509(5), 90.338(7)
$c$ , Å	10.5825(6)
$V$ , Å <sup>3</sup>	407.16(5)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	5.355
Излучение; $\lambda$ , Å	$\text{Mo-K}\alpha$ ; 0.71073
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	178.202
$T$ , К	293(2)
Размеры образца, мм	0.120 x 0.072 x 0.009
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ , °	3.851 – 30.654
Пределы $hkl$	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -14 \leq l \leq 15$

Количество рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma / R_{\text{уср}}$	2983/1176/0.0664
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Число параметров	57
$R_{\text{all}}, R_{\text{gt}}, R_{\text{wgt}}$	0.0656, 0.0545, 0.1075
GOF ( $S$ )	1.088
$\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}}, \text{э}/\text{\AA}^3$	-3.168 / 2.373

**Таблица 14.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры для  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв.}}, \text{\AA}^2$
Ba1	0.5598(6)	0	0.2976(2)	0.017(1)
Ba2	0.0584(6)	0	0.5760(3)	0.017(1)
I1	0.5223(6)	0	0.8086(3)	0.017(1)
I2	0.0928(9)	0	0.0607(4)	0.023(2)
O1	0.606(7)	0	0.653(3)	0.11(3)
O2	0.053(11)	0	0.227(5)	0.073(19)
O3 (OH)	0.818(5)	0.2517(19)	0.444(3)	0.004(3)
O4	0.280(4)	0.145(3)	0.825(2)	0.037(6)
O5	0.225(4)	-0.267(4)	0.102(2)	0.034(6)

**Таблица 15.** Основные межатомные расстояния  $d$  в структуре  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$

Связь	Расстояние, \AA	Связь	Расстояние, \AA
Ba1 – O3 (x2)	2.66(3)	Ba2 – O3 (x2)	2.57(2)
Ba1 – O5 (x2)	2.74(2)	Ba2 – O3' (x2)	2.63(3)
Ba1 – O3' (x2)	2.72(2)	Ba2 – O1	2.86(5)
Ba1 – O2	3.08(6)	Ba2 – O4 (x2)	3.09(2)
ср. Ba1 – O	2.76	ср. Ba2 – O	2.78
I1 – O1	1.73(4)	I2 – O2	1.78(6)
I1 – O4 (x2)	1.74(2)	I2 – O5 (x2)	1.92(2)
ср. I1 – O	1.74	ср. I2 – O	1.87

Структура нового иодата  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$  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 (Рисунок 17а). В слоях L1 и L1'

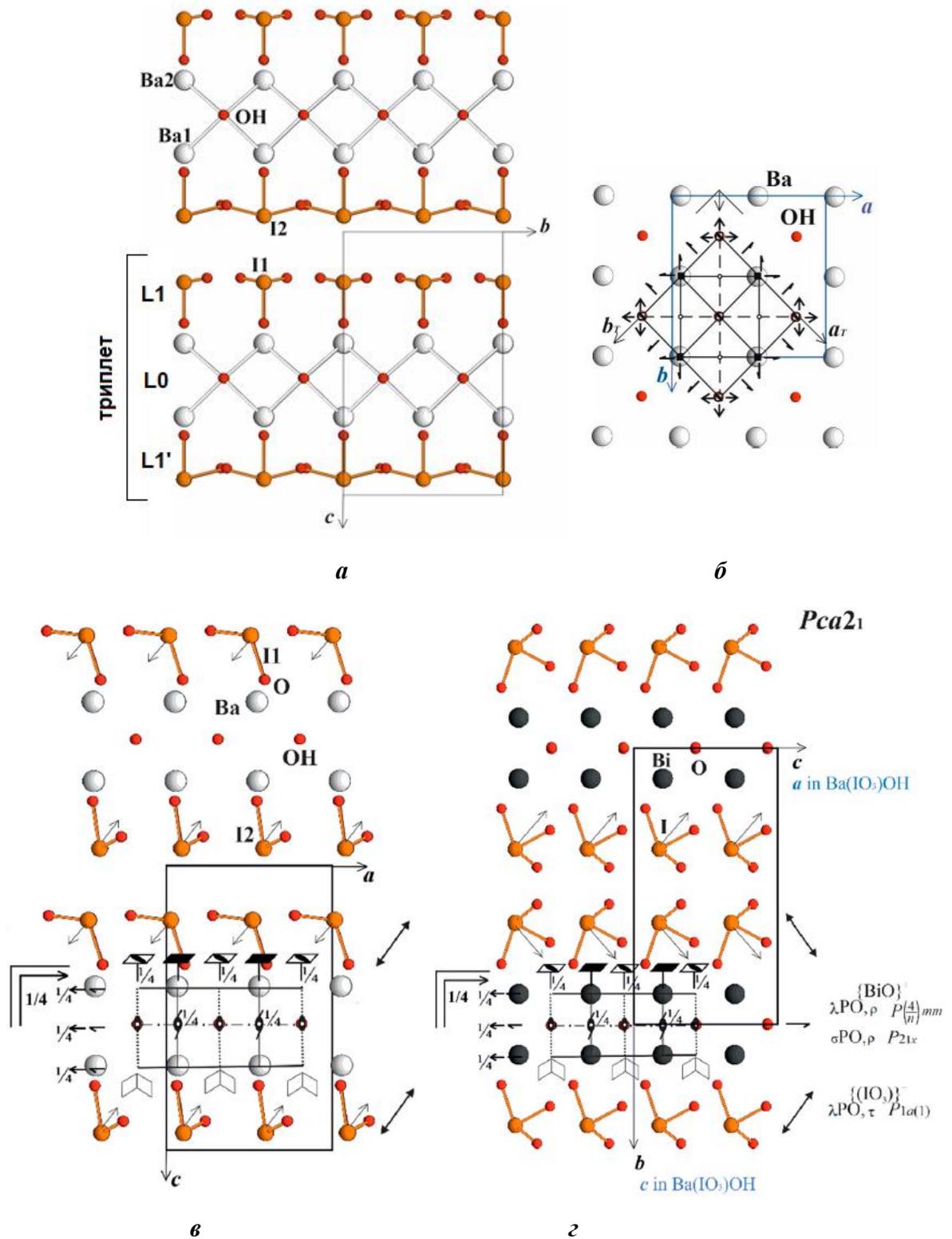
слегка различна конфигурация иодатных групп. Центральный слой L0 с формулой  $\{\text{Ba}(\text{OH})\}^+$  содержит атомы Ba и OH-группы и может быть описан в рамках анионоцентрированной модели как слой из связанных рёбрами тетраэдров  $[(\text{OH})\text{Ba}_4]$ . Данный слой имеет собственную псевдотетрагональную симметрию  $\lambda$ -PO, которая может быть описана пр.гр.  $P(4/n)mm$  (Рисунок 17б,в). Такой тип слоя достаточно распространен и имеется в минералах флюорите  $\text{CaF}_2$ , глётте  $\text{PbO}$ , в синтетических иодатах  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$  (Рисунок 17г),  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ ,  $\text{BaF}(\text{IO}_3)$  и родственных им фазах Ауривиллиуса, фазах Силлена и ряде других соединений (Рисунок 3-5). 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  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$  [185].

Согласно принципам тополого-симметричного OD-подхода для структур из двух типов слоёв, размножение иодатного слоя  $\text{L1}(\text{L1}')$  в триплетах может подчиняться одной из подгрупп  $\lambda$ -PO высокосимметричного слоя L0 с пр.гр.  $P(4/n)mm$ . Слои L1 ( $\text{L1}'$ ) в структурах  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$  и  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$ , в отличие от псевдотетрагонального слоя L0, обладают полярностью ( $\tau$ ). Для  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$  элементом симметрии, размножающим слои в триплеты, является ось  $2_{1z}$  (Рисунок 17г), 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) (Рисунок 17в), из-за чего дипольные моменты иодатных зонтиков в слоях L1 и  $\text{L1}'$  направлены (с небольшим отклонением), противоположно друг другу, что многократно снижает нелинейно-оптическую активность в кристаллах.

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

<p>L0</p> <p><math>\{\text{Ba}(\text{OH})\}^+</math> или <math>\{\text{BiO}\}^+</math></p> <p><math>\lambda</math>-PO, <math>\rho P(4/n)mm</math></p>	<p>L1</p> <p><math>\{\text{IO}_3\}^-</math></p> <p><math>\lambda</math>-PO, <math>\tau C1m(1)</math> или <math>P1a(1)</math></p>
<p><math>\sigma</math>-PO, <math>[2_{1z} \parallel 2_{1y}]</math></p>	

Таким образом, можно предположить существование периодических и аperiodических структур, в которых в различном порядке чередовались бы разные способы размножения слоёв L1 ( $\text{L1}'$ ) относительно центрального слоя L0. Однако, на практике большую роль в реализации того или иного способа объединения слоёв в триплеты в структурах семейства  $\text{AX}(\text{IO}_3)$  ( $A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ;  $X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$ ), вероятно, играет центральный катион A.

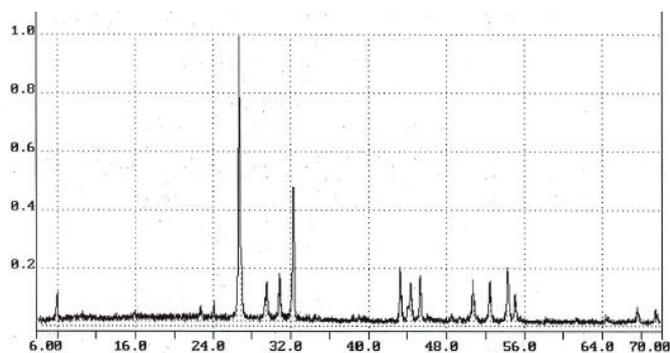


**Рисунок 17.** (а) Структура  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$  в проекции  $bc$ ; (б) флюоритоподобный слой L0 в структуре  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$ , проекция  $ab$ , показаны локальные элементы псевдосимметрии слоя; (в) структуры  $\text{Ba}(\text{IO}_3)(\text{OH})$  и (z)  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$  в аналогичных проекциях, показаны локальные элементы псевдосимметрии слоя L0, направление дипольных моментов иодатных групп (тонкие стрелки) и способ размножения слоев L1(L1') (двойные стрелки) [185].

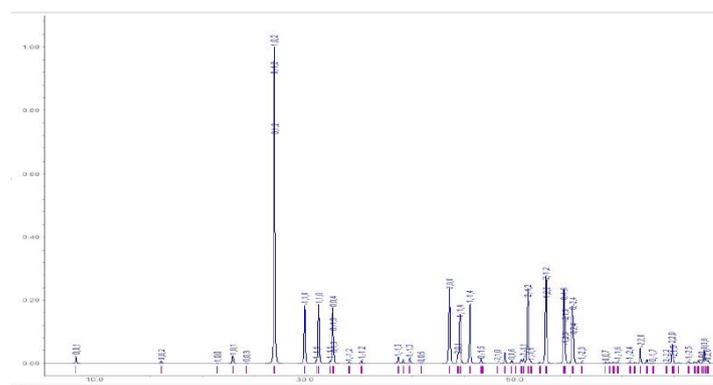
#### 4.4. Кристаллическая структура новой разновидности нелинейно-оптического иодата $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ и сравнительный анализ структур семейства $\text{AX}(\text{IO}_3)$ ( $A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}; X = \text{O}, \text{F}, \text{OH}$ )

Кристаллы новой модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  получены из исходных компонентов  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , и  $\text{I}_2\text{O}_5$ . В продуктах опыта были обнаружены две морфологические разновидности: прозрачные бесцветные удлинённо-призматические кристаллы, часто трещиноватые, длиной до 0.5 мм, и более совершенные изометричные кристаллы меньшего размера, ~0,05–0,15 мм. Соотношение составляло ~1:4. Общий выход кристаллов был близок к ~90%. Рентгеноспектральный анализ показал присутствие Pb и I в составе обеих фаз [90].

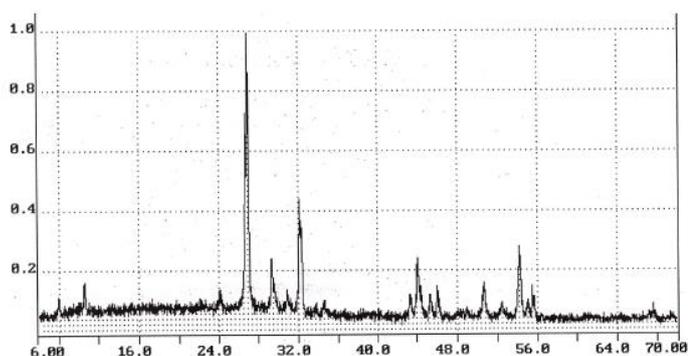
Параметры ячейки изометричных кристаллов отвечали известному иодату  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ , тогда как для удлинённых кристаллов предварительная оценка параметров давала два варианта ячейки – ромбическую и моноклинную. Ни для одной из них не было найдено соответствия в ICSD, так что соединение являлось новым. Это подтверждалось экспериментальным дифракционным спектром порошка предварительно отобранных из общей массы удлинённо-призматических кристаллов (Рисунок 18а), для которого не было соответствий в базе ICDD. После определения кристаллической структуры (см. ниже) в программе STOE XPow [21] был рассчитан теоретический порошковый спектр новой модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ , согласующийся с экспериментальными данными (Рисунок 18б). Рентгенограмма для общей массы кристаллов в эксперименте продемонстрировала преобладание кристаллов  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  по отношению к новой фазе. Экспериментальный и теоретический спектр для  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  показан на Рисунке 18 в,г.



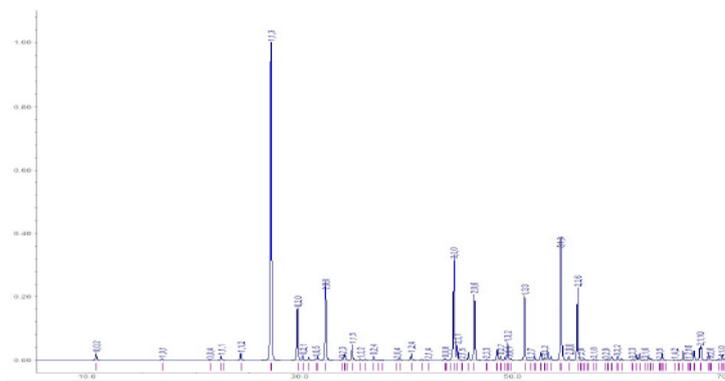
а



б



**а**

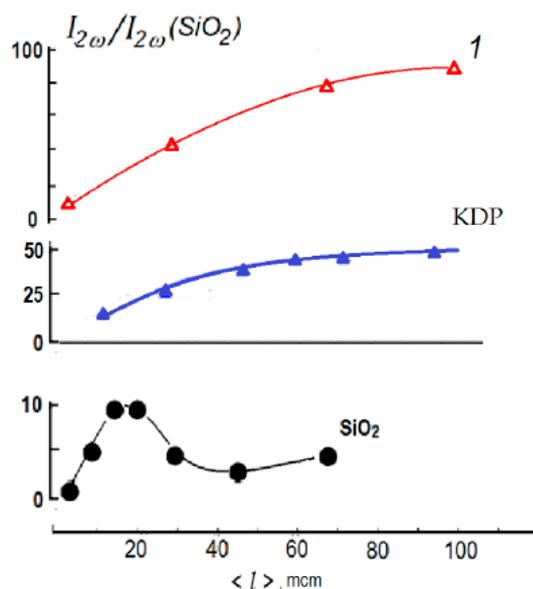


**б**

**Рисунок 18.** Экспериментальный порошковый дифракционный спектр для  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ , снятый на дифрактометре DRON-UM,  $\text{Cu K}\alpha$  излучение в интервале  $2\theta$ - 6 – 70.0 ° (**а**); теоретический спектр для  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  (**б**); экспериментальный спектр общей массы порошка с преобладанием  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  (**в**); теоретический спектр для  $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$  (**г**) [90].

Измерение сигнала ГВГ также проводилось на предварительно отобранных из общей массы образцах. В качестве эталона использовался порошок  $\alpha\text{-SiO}_2$  с размером зёрен 5 мкм. Интенсивность сигнала ГВГ и его зависимость от размера зерна в порошке показана на Рисунке 19. Усредненный в пространстве эффективный нелинейно-оптический коэффициент второго порядка для порошка  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  размером 100 мкм  $\langle d_{\text{eff}} \rangle = 1,15$  пм/В, что в два раза выше по отношению порошку KDP с тем же размером зёрен [90].

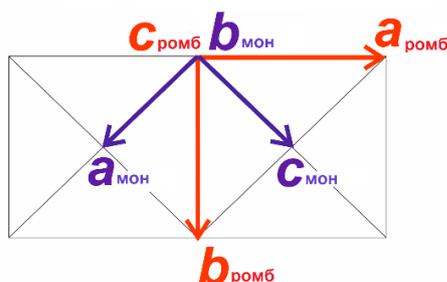
Для рентгеноструктурного исследования был выбран прозрачный бесцветный кристалл размером  $0,11 \times 0,10 \times 0,03$  мм. Эксперимент проводился при комнатной температуре, однако индексация отражений, как и в предварительном эксперименте, показывала два варианта ячейки – моноклинную и ромбическую. Для выявления истинной симметрии структуры проведен низкотемпературный эксперимент при  $T = 150$  К на дифрактометре Bruker AXS, для которого был отобран бесцветный прозрачный монокристалл размером  $0,15 \times 0,05 \times 0,025$  мм. На основании всей совокупности экспериментальных данных была зарегистрирована и использована в итоговых расчётах моноклинная элементарная ячейка с незначительным отклонением от  $90^\circ$  по двум углам.



**Рисунок 19.** Зависимость сигнала ГВГ от среднего размера зёрен в порошке  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  (1) в сравнении  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) и  $\alpha$ -кварцем ( $\text{SiO}_2$ ) [90].

Параметры ромбической элементарной ячейки, определяемые программой CrysAlis [18],  $a = 6,0438(2)$ ,  $b = 5,7840(2)$ ,  $c = 11,0731(3)$  Å, коррелировали с элементарной ячейкой  $\text{BiO}(\text{IO}_3)$  [9],  $a = 5,658$ ,  $b = 11,039$ ,  $c = 5,748$  Å, пр.гр.  $Pca2_1$ . Для нового иодата-фторида была выбрана пр.гр.  $C2ma$ , в отличие от предложенной CrysAlis centrosymmetric пр.гр.  $Cmma$  ( $C$ -решетка подтверждалась погасаниями отражений), которая была невозможна из-за проявления нелинейно-оптических свойств в кристаллах. Прямыми методами было найдено две позиции тяжелых атомов Pb и I, координированных атомами O, положения которых были найдены по пикам остаточной электронной плотности. Тяжелые атомы находились в частных позициях на зеркальной плоскости, которая удваивала атомы O в иодатных зонтичных группах  $\text{IO}_3$ , что требовало их статистической заселённости. Далее была введена поправка на поглощение с учётом огранки кристалла. Уточнение модели в SHELXL показало удовлетворительные параметры теплового смещения атомов, межатомные расстояния (без учёта расщепления атомов O) и  $R$ -фактор. На основе тепловых параметров и локального баланса валентных усилий, один из атомов O (в центре анионоцентрированного Pb-тетраэдра) был заменён на F, с учётом избытка фтора в системе. Полученная модель была электронейтральной и имела химическую формулу  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ ,  $Z = 2$  [90].

Моноклинная ячейка, как второй вариант индексации, имела параметры  $a = 4,1867(1)$ ,  $b = 11,0837(3)$ ,  $c = 4,1870(1)$  Å и  $\beta = 92,518(3)^\circ$  и соотносилась с ромбической при выборе осей  $c_{\text{ромб}} = b_{\text{мон}}$ , и моноклинных  $a_{\text{мон}}$  и  $c_{\text{мон}}$  по двум векторам  $C$  ромбической ячейки (Рисунок 20).



**Рисунок 20.** Альтернативный выбор осей моноклинной  $P$ -ячейки (показаны синим) и ромбической  $C$ -ячейки (показаны красным) в структуре  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  [90].

Как и для ромбической системы, предложенная CrysAlis центросимметричная пр.гр.  $P12/n1$  не могла быть верной в связи с наличием в кристаллах нелинейно-оптических свойств, поэтому для расчётов выбрана ацентричная группа  $P1n1$ . Расчёты для моноклинного варианта ячейки проводились с использованием данных низкотемпературного эксперимента, поскольку он однозначно показывал моноклинную ячейку. Параметры ячейки при низкотемпературном эксперименте показали сжатие по сравнению с экспериментом при комнатной температуре, и составили  $a = 4,1581(4)$ ,  $b = 4,1548(4)$ ,  $c = 11,042(1)$  Å,  $\gamma = 92,470(5)$  в пр. гр.  $P1n1$ . Для расчётов была введена поправка на поглощение. Прямыми методами в SHELXS [20] снова были найдены две позиции тяжёлых атомов Pb и I, из разностных синтезов Фурье определён ряд позиций O с типичными для иодатных групп  $\text{IO}_3$  межатомными расстояниями I–O. Как и ранее в ромбической модели, некоторые позиции O в группе  $\text{IO}_3$  были расщеплёнными, что требовало объяснения. Наиболее вероятным было наличие двойникового по плоскости  $m$  в моноклинной группе, что и приводило к ошибочному завышению симметрии до ромбической. Уточнение с учётом двойникующей диагональной вертикальной плоскости  $m$  по матрице 010/100/001 снизило  $R$ -фактор, а дополнительные пики, соответствующие расщеплению атомов O, не проявлялись. Доля двойникового компонента составила 0.58, химическая формула также отвечала  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ ,  $Z = 2$ . Итоговое уточнение структурной модели выполнено методом наименьших квадратов в анизотропном приближении атомных смещений для всех атомов с учётом аномального рассеяния и варьирования весовой схемы.

Таким образом, истинной для новой структурной модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  является моноклинная ячейка с двойникованием по зеркальной плоскости  $m$ . Если рассматривать эту плоскость как реальный элемент симметрии, структура мероздрического двойника может быть описана как ромбическая в пр.гр.  $C2ma$  и соответствует структурным данным, полученным при комнатной температуре. Кристаллографические характеристики и параметры эксперимента для истинной моноклинной и для ромбической ячеек представлены в Таблице 16, координаты атомов для моноклинной ячейки в Таблице 17, основные межатомные расстояния для моноклинной

ячейки в Таблице 18. Информация о ромбической и истинной моноклинной структуре новой модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$  содержится в базе данных CCDC (ICSD) под номерами 2212814 и 2212815 соответственно [90].

**Таблица 16.** Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры новой модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ , моноклинная и ромбическая элементарные ячейки.

Химическая формула	$\text{PbF}(\text{IO}_3)$	
Молекулярный вес	401.09	
Сингония	моноклинная	ромбическая
Пространственная группа, $Z$	$Pn, 2$	$C2ma, 4$
$a, \text{Å}$	4.1581(4)	6.0438(1)
$b, \text{Å}$	4.1548(4),	5.7840(1)
$c, \text{Å}, \gamma, ^\circ$	11.0416(10), 92.470(5)	11.0731(3)
$V, \text{Å}^3$	190.58(3)	387.085(2)
$D_x, \text{г/см}^3$	6.990	6.882
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	Mo-K $\alpha$ ; 0.71073	Mo-K $\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	52.240	51.440
$\theta_{\min} - \theta_{\max}, ^\circ$	3.69 – 38.90	3.68 – 30.63
Количество рефлексов измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma / R_{\text{уср}}$	3613/1755/0.0651	3000/615/0.0871
Число параметров	56	28
$R_{\text{all}}, R_{\text{gt}}, R_{\text{wgt}}$	0.0522, 0.0504, 0.1314	0.0471, 0.0431, 0.1025
GOF ( $S$ )	1.115	1.104
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	-14.387 / 3.760	-5.324 / 2.228

**Таблица 17.** Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре моноклинной модификации  $\text{PbF}(\text{IO}_3)$ .

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equ}}, \text{Å}^2$
Pb	0.6616(2)	-0.6616(2)	0.13207(3)	0.00514(18)
I	0.1299(5)	-0.1290(5)	0.36880(7)	0.0061(4)
F1	0.147(3)	-0.634(4)	-0.003(2)	0.0105(18)
O2	0.154(4)	0.081(3)	0.2217(13)	0.015(2)
O4	0.533(3)	-0.034(3)	0.4317(14)	0.015(2)
O7	0.195(4)	-0.516(4)	0.019	0.3042(16)

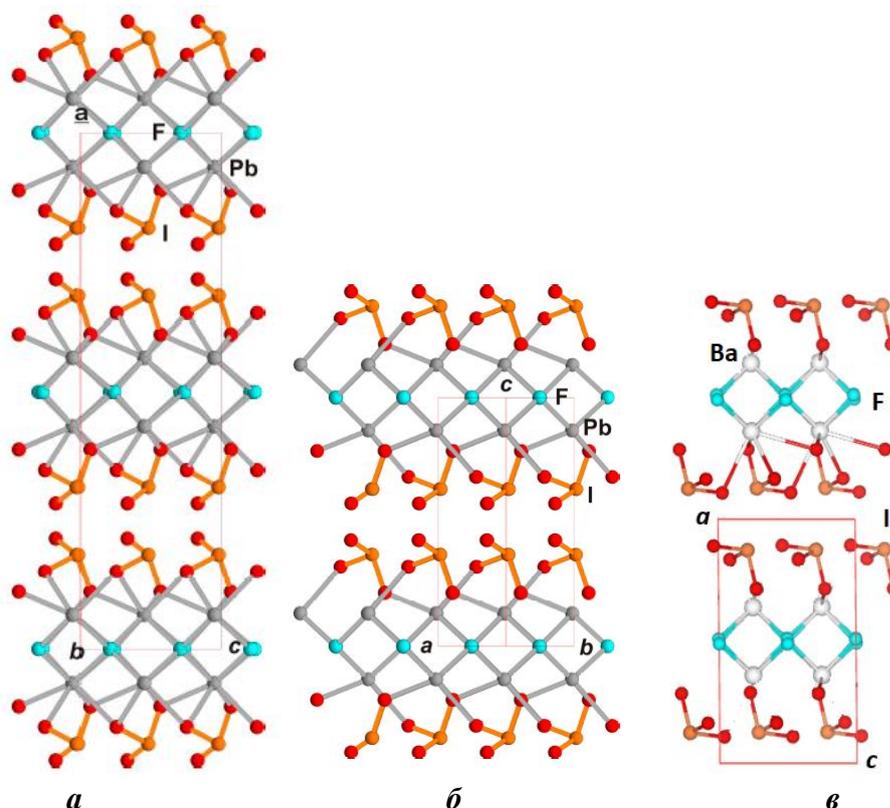
Таблица 18. Межатомные расстояния в структуре моноклинной модификации PbF(IO<sub>3</sub>)

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Pb – F1	2.421(16)	Pb – O2	2.527(15)
Pb – F1	2.510(17)	Pb – O2	2.553(15)
Pb – F1	2.62(2)	Ср. Pb – O	2.54
Pb – F1	2.616(17)		
Ср. Pb – F	2.542		
I – O7	1.790(17)		
I – O4	1.840(15)		
I – O2	1.845(14)		
Ср. I – O	1.825		

Структура новой моноклинной модификации PbF(IO<sub>3</sub>), пр. гр. *P11n*, как и структура описанной ранее ромбической с пр.гр. *Iba2*[92], имеет слоистое строение (Рисунок 21а,б) и составлена из флюоритоподобного центрального слоя {Pb<sub>2</sub>F<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>, аналогичного нейтральному слою {Pb<sub>2</sub>O<sub>2</sub>} в глете PbO. Параметры ячейки глета  $a = 4,004$ ,  $c = 5,071$  Å сопоставимы с осями  $a$  и  $b$  в структуре PbF(IO<sub>3</sub>). Слои такого же типа {Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> были описаны в структуре иодата BiO(IO<sub>3</sub>) с пр. гр. *Pca21* как фрагменты фаз Ауривиллиуса [9]. Вторым типом слоя в структурах обеих разновидностей PbF(IO<sub>3</sub>), как и в структурах Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>) и BiO(IO<sub>3</sub>), является полярный слой из изолированных иодатных групп {IO<sub>3</sub>}<sup>-</sup>. Как и в случае BiO(IO<sub>3</sub>) (Рисунок 17б), размножение полярного иодатного слоя относительно высокосимметричного флюоритоподобного слоя в PbF(IO<sub>3</sub>) происходит за счёт одной из осей 2<sub>1</sub> с сохранением полярности структуры, благодаря чему обе разновидности PbF(IO<sub>3</sub>) характеризуются достаточно высокой нелинейно-оптической активностью. В то же время в структуре ВаF(IO<sub>3</sub>) (Рисунок 21в) реализуется centrosymmetric вариант размножения иодатных слоев, как и в Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>) (Рисунок 17а). Однако, в отличие от Ва(ОН)(IO<sub>3</sub>), где расположение иодатных групп слегка отклоняется от центра инверсии, структура ВаF(IO<sub>3</sub>) с пр.гр. *P2<sub>1</sub>/c* является истинно centrosymmetric и не проявляет нелинейно-оптических свойств [90].

Описанные иодаты, несмотря на различия в симметрии, имеют близкие структуры и могут быть объединены в единое структурное семейство с общей формулой AX(IO<sub>3</sub>) (A = Bi, Pb, Ва; X = O, F, OH) [9, 92, 93]. Все структуры семейства составлены из триплетов с флюоритоподобным центральным слоем {M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>, заключённым между двух слоёв {IO<sub>3</sub>}<sup>-</sup> из изолированных иодатных групп. Различия в симметрии между членами семейства определяются, главным образом, расположением иодатных групп IO<sub>3</sub><sup>-</sup> относительно центрального слоя. Слой {M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> при этом во всех случаях имеет локальную тетрагональную псевдосимметрию *P(4/n)mm*, что выше симметрии структуры в целом для каждого из членов семейства. Наличие

флюоритоподобного слоя  $\{M_2X_2\}_{\infty}$  в структурах семейства  $AХ(IO_3)$  ( $A = Ba, Pb, Bi; X = O, F, OH$ ) 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  $Pb_5H_2(IO_2)_4Cl_3$ . Слоистые синтетические иодаты  $Pb(IO_3)_2$ ,  $LiMoO_3(IO_3)$ ,  $ZnIO_3(OH)$ ,  $Co(IO_3)F$ ,  $(NH_4)Bi_2(IO_3)_2F_5$ , рассмотренные подробно в Главе 1, не содержат флюоритоподобных слоев, но имеют полярные слои из иодатных групп, что также роднит их с семейством  $AХ(IO_3)$  ( $A = Ba, Pb, Bi; X = O, F, OH$ ) [90].



**Рисунок 21.** Кристаллическая структура ромбической (*a*) и новой моноклинной (*б*) модификации  $PbF(IO_3)$  в аналогичных проекциях; структура центросимметричного  $BaF(IO_3)$  в проекции *ac* (*в*) [90].

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

Новый иодат  $Na_3Fe(IO_3)_6$  был получен из исходных компонентов  $NaIO_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $NaNO_3$  в массовом соотношении 1 : 1 : 1. Продукты опыта были представлены мелкими прозрачными призматическими кристаллами (до 0.1 мм в длину и до 0.025 мм в поперечном сечении) бежевого

и желтоватого цвета, образующими крупные сростки размером до 0.5 мм. Выход кристаллов был небольшим (~30%). Рентгеноспектральный анализ выявил в составе кристаллов атомы Na, Fe, I. Тесты на ГВГ показали отсутствие сигнала, что указывало на centrosymmetrichность структуры. В результате предварительной оценки параметров была определена триклинная ячейка с параметрами  $a = 6.6886(3)$ ,  $b = 6.7756(3)$ ,  $c = 10.1397(6)$  Å и  $\alpha = 74.6^\circ$ ,  $\beta = 71.7^\circ$ ,  $\gamma = 80.0^\circ$ , для которой не было найдено соответствий для данного состава, и для нового соединения была выполнена структурная расшифровка [186].

Для рентгеноструктурного эксперимента был отобран небольшой прозрачный монокристалл игольчатой формы размерами  $0.025 \times 0.02 \times 0.162$  мм. Набор отражений был получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре XCaliburS. Предварительные расчёты были выполнены в предложенной автоматически пространственной группе  $P\bar{1}$  прямыми методами в SHELXS, что позволило выявить позиции тяжёлых атомов, однако получить удовлетворительную структурную модель не удавалось. Дальнейшие расчёты были выполнены методом «тяжёлого атома» с использованием анализа функции Паттерсона (*Pinv*) в программе CSD [187]. Было выявлено три позиции для атомов I, две – для атомов Na, и одна – для атома Fe. Их координационное окружение атомами O (всего 9 позиций), выявленными из разностных синтезов электронной плотности, соответствовало типу катионов. Уточнение модели в изотропном приближении показывало удовлетворительный результат с  $R_{\text{int}} = 0.045$ , что указывало на верный выбор структурной модели. Среднее расстояние Fe–O в FeO<sub>6</sub>-октаэдре составляло 2.020 Å, что соответствовало Fe<sup>3+</sup>. Полученная формула Na<sub>3</sub>Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> ( $Z = 1$ ) была электронейтральной. Ввиду небольшого размера кристалла, поглощение было пренебрежимо мало ( $\mu_{\text{r средн.}} \approx 0.3$ ,  $\mu_{\text{r max}} \approx 0.99$ ) и не учитывалось. Итоговое уточнение позиционных и анизотропных параметров атомов выполнено в SHELXL методом наименьших квадратов с учетом аномального рассеяния Mo K $\alpha$ -излучения и варьированием весовой схемы. Все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а межатомные расстояния соответствовали найденным сортам атомов. Заключительный фактор расходимости составил  $R = 0.0270$ . Параметры эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения приведены в Таблице 19, координаты атомов в – Таблице 20, основные межатомные расстояния в – Таблице 21. Данные о структуре размещены в базе данных CCDC под номером 1938629 [186].

**Таблица 19.** Параметры эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры Na<sub>3</sub>Fe(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

Химическая формула	Na <sub>3</sub> Fe <sup>3+</sup> (IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>
<i>M</i>	587.11
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	триклинная, $P\bar{1}$ , 1
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	6.6886(3), 6.7756(3), 10.1397(6)

$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	74.589(4), 71.511(4), 79.965(3)
$V, \text{Å}^3$	418.09(8)
$D_x, \text{g/cm}^3$	4.660(1)
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{mm}^{-1}$	12.151
T, K	293
Размер образцы, mm	0.162 $\times$ 0.025 $\times$ 0.02
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\Omega$
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	32.60
Пределы h, k, l	$-10 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 10, -15 \leq l \leq 14$
Число отражений измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma / R_{\text{int}}$	8537/2498/0.0352
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0199P)^2 + 0.0P]$ , $P = [\max(F_o)^2 + 2(F_c)^2]/3$
Число параметров	130
Rall	0.0329
Rgt, Rwgt	0.0270, 0.0557
S	1.059
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{e}/\text{Å}^3$	-1.432/1.054
Программы	CSD, SHELX

**Таблица 20.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры для  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
I1	0.22935(4)	0.07401(4)	0.11299(3)	0.00908(6)
I2	0.36711(4)	0.96066(4)	0.69841(3)	0.00819(6)
I3	0.69141(4)	0.46765(4)	0.60737(3)	0.00986(6)
Fe	0	0	0.5	0.00911(15)
Na1	0.0857(3)	0.4579(3)	0.8033(2)	0.0180(4)
Na2	0.5	0.5	0	0.0253(6)
O1	0.6504(5)	0.3130(4)	0.2586(3)	0.0165(6)
O2	0.2614(4)	0.0399(4)	0.5407(3)	0.0123(6)
O3	0.1452(5)	0.1072(5)	0.2971(3)	0.0157(6)
O4	0.4619(5)	0.3397(4)	0.6330(4)	0.0180(6)
O5	0.1320(4)	0.0475(4)	0.8265(3)	0.0159(6)

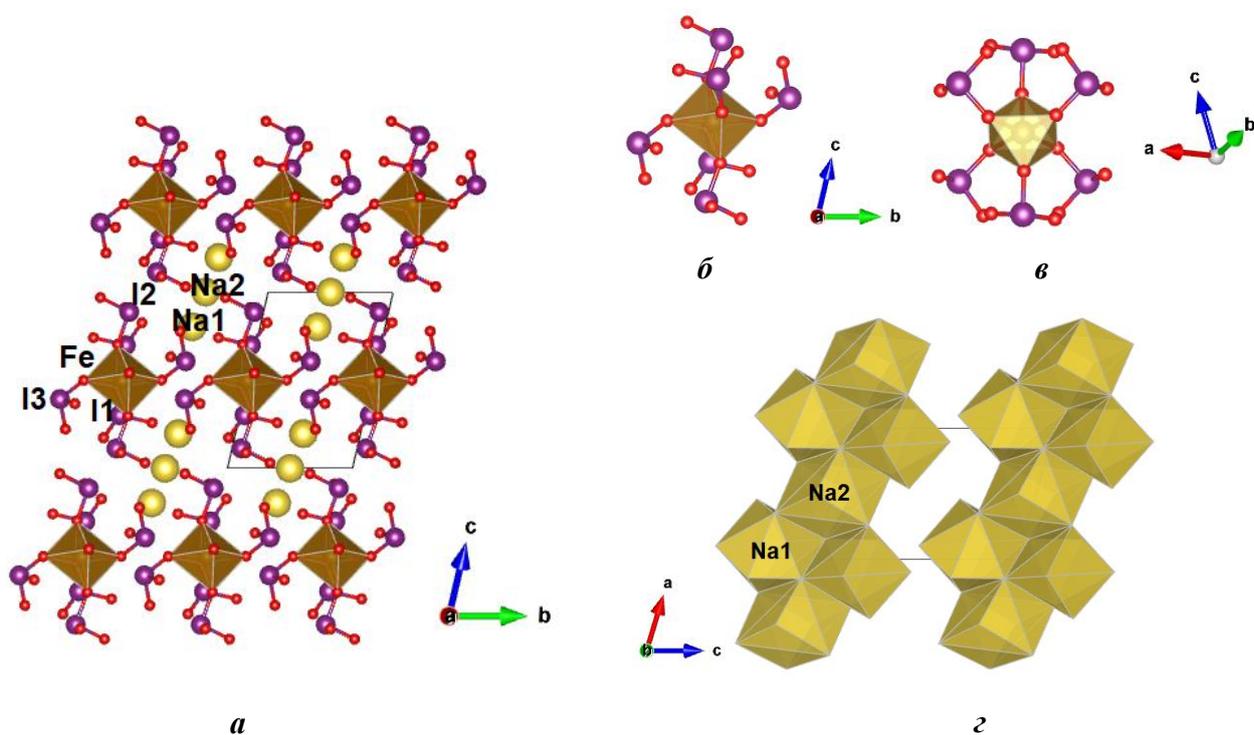
O6	0.5024(5)	0.1184(5)	0.0887(3)	0.0166(6)
O7	0.7415(5)	0.3680(5)	0.7779(3)	0.0201(7)
O8	0.9000(5)	0.3105(4)	0.5004(3)	0.0163(6)
O9	0.1519(5)	0.3310(4)	0.0304(3)	0.0175(6)

**Таблица 21.** Основные межатомные расстояния в структуре  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Na1–O1	2.378(3)	Na2–O6 ×2	2.500(3)
Na1–O9	2.388(3)	Na2–O7 ×2	2.596(3)
Na1–O9'	2.490(3)	Na2–O9 ×2	2.667(3)
Na1–O7	2.586(3)	Na2–O1 ×2	2.992(3)
Na1–O4	2.689(3)	Ср. Na2–O	2.689
Na1–O5	2.699(3)		
Na1–O8	3.042(4)		
Na1–O3	3.150(4)		
Ср. Na1–O	2.678		
Fe–O3 ×2	1.972(3)	I2–O1	1.804(3)
Fe–O2 ×2	1.995(3)	I2–O5	1.815(3)
Fe–O8 ×2	2.094(3)	I2–O2	1.864(3)
Ср. Fe–O	2.020	Ср. I2–O	1.828
II–O9	1.785(3)	I3–O7	1.796(3)
II–O3	1.835(3)	I3–O4	1.807(3)
II–O6	1.831(3)	I3–O8	1.842(3)
Ср. II–O	1.817	Ср. I3–O	1.815

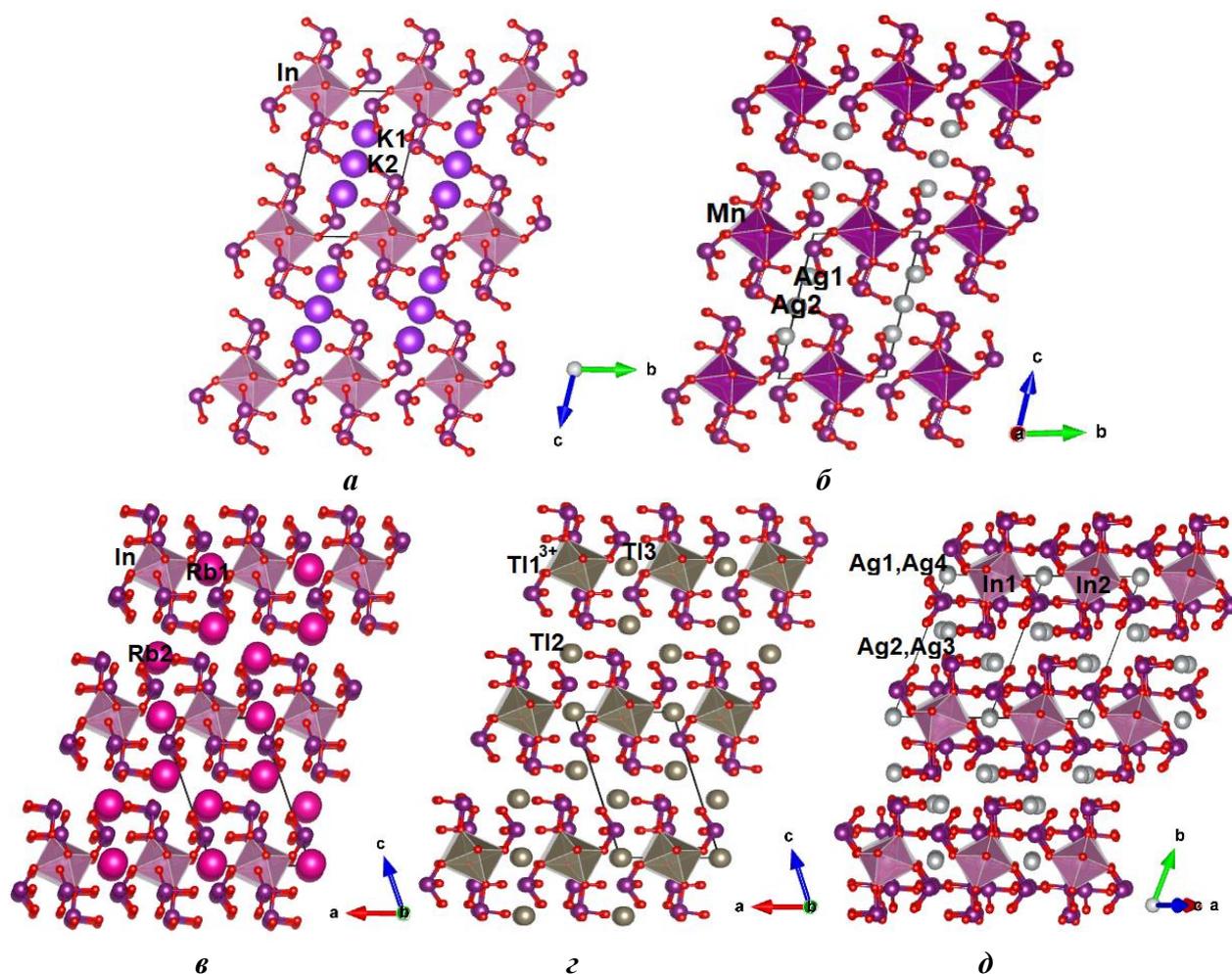
В структуре  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$  атомы Fe расположены в октаэдре  $[\text{FeO}_6]$ , к каждой из кислородных вершин которого присоединена зонтичная группа  $[\text{IO}_3]$ , формируя, таким образом, изолированные блоки  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  (Рисунок 22а–в). Блоки располагаются на одном уровне в плоскости  $ab$  (Рисунок 22а). Поскольку атом Fe находится в частной позиции в центре инверсии, блоки  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  имеют центросимметричную конфигурацию [186]. Однако в проекции вдоль одной из тройных осей октаэдра (Рисунок 22в) видно, что блоки также имеют локальные элементы псевдосимметрии – зеркальную плоскость  $m$  и перпендикулярную ей ось  $2$  – отсутствующие для всей структуры в целом. Таким образом, точечная группа симметрии отдельного блока соответствует  $2/m$ .

Между блоками  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  расположены атомы Na1 и Na2. Их координационное окружение представлено полиэдрами  $[\text{NaO}_8]$  неправильной формы, которые, связываясь друг с другом общими ребрами, формируют ленты, вытянутые вдоль оси  $a$  структуры (Рисунок 22).



**Рисунок 22.** Кристаллическая структура  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ , проекция вдоль оси  $a$  (а); отдельный блок  $[\text{Fe}(\text{IO}_3)_6]^{3-}$  в проекции вдоль оси  $a$  ячейки (б) и по одной из граней  $[\text{FeO}_6]$ -октаэдра (в); ленты из  $[\text{NaO}_8]$ -полиэдров в структуре  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ , проекция вдоль оси  $b$  (г)

Новый иодат  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$  изоструктурен иодатам  $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  [134] и  $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$  [189] и близок к структурам  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  [136],  $\text{Tl}^+\text{Tl}^{3+}(\text{IO}_3)_6$  [190] и  $\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  [137] (Рисунок 23а-д). Все они характеризуются пр. гр.  $P\bar{1}$ , близкими параметрами элементарной ячейки, и могут быть объединены в единое семейство с общей формулой  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ). При этом основное различие между структурами семейства заключается в позиции  $A$ -катионов: один из них всегда находится в общем положении, тогда как второй в структурах  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$  занимает позицию в центре инверсии между уровнями блоков  $[M(\text{IO}_3)_6]$ , а в структурах  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$  – в другом центре инверсии, на одном уровне с блоками [186]. 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 по сравнению с другими членами семейства, однако общий структурный мотив сохраняется и аналогичен  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$ .



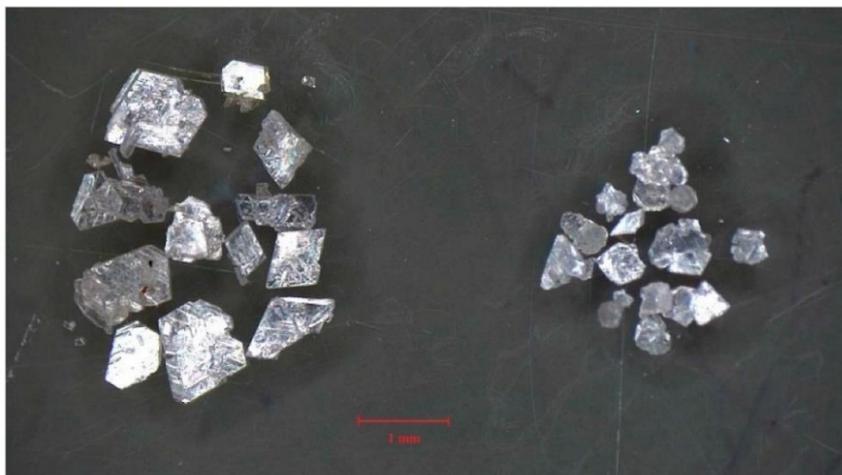
**Рисунок 23.** Кристаллические структуры членов семейства  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ):  $\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (а) и  $\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$  (б),  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (в) и  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$  (г),  $\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (д) в аналогичных проекциях.

Таким образом, иодат  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$  является новым членом структурного семейства  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ) с пр. гр.  $P\bar{1}$ , а также одним из немногих известных представителей иодатов со структурами на основе фундаментальных строительных блоков  $[M(\text{IO}_3)_6]$ , где октаэдрическая позиция  $M$  в блоке занята атомом  $\text{Fe}^{3+}$  [89, 186].

#### 4.6. Кристаллическая структура двух политипов нового нелинейно-оптического иодата $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$

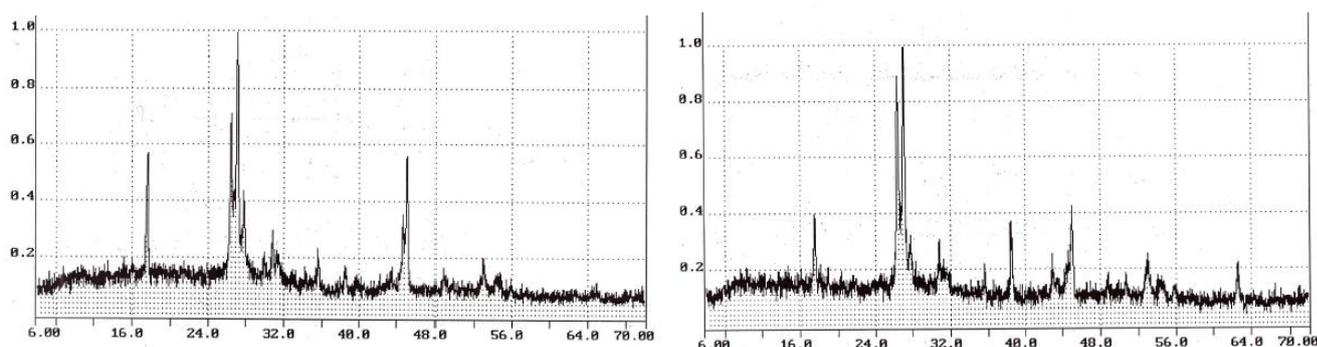
Кристаллы нового иодата  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  были получены из исходных компонентов  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_5$  и  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  в массовом соотношении 1 : 6 : 4 в двух автоклавах разного объёма – 20 (опыт 1) и 7 мл (опыт 2) с коэффициентом заполнения 25% и 80% соответственно. Оба эксперимента проводились с одними и теми же растворами и в одинаковых условиях; единственным отличием было давление, которое коррелирует с коэффициентом заполнения автоклава. Длительность экспериментов составила 5 суток при температуре 270 °С. Основным продуктом кристаллизации

(выход ~90%) в обоих опытах были прозрачные бесцветные кристаллы псевдоромбоэдрической формы. В первом опыте кристаллы имели более совершенную огранку, уплощённый облик и достигали размера 1 мм, тогда как во втором опыте кристаллы были значительно мельче и имели более изометричный облик (Рисунок 24) [188].

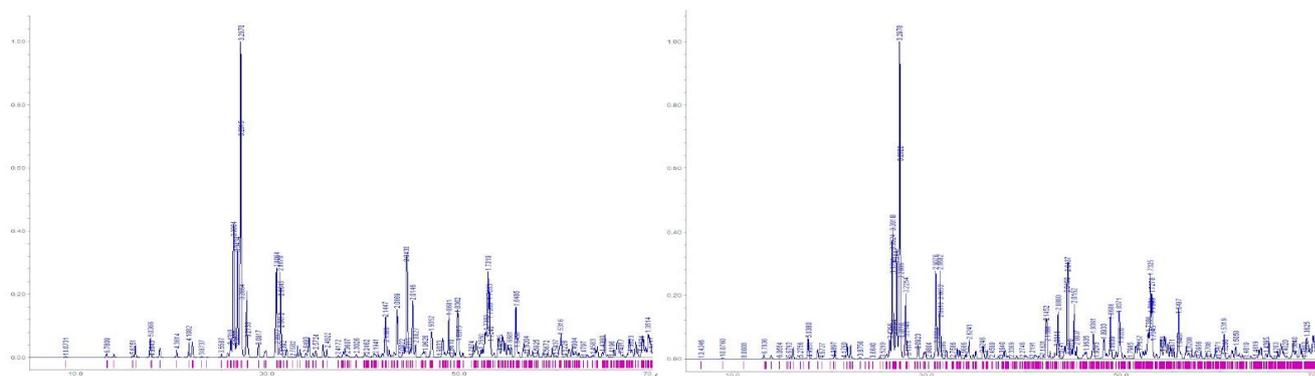


**Рисунок 24.** Кристаллы  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  из опыта 1 (слева) и опыта 2 (справа) [188].

Рентгеноспектральный анализ поверхности кристаллов определил присутствие атомов Rb, Sc и I в составе обеих фаз. Рентгенофазовый анализ на порошковых образцах показал схожие картины для обоих экспериментов (Рисунок 25). После определения кристаллической структуры (см. ниже) на основе .cif файлов были также рассчитаны теоретические спектры для двух полимонов с использованием программы STOE XPow, согласующиеся с экспериментальными (Рисунок 26) .

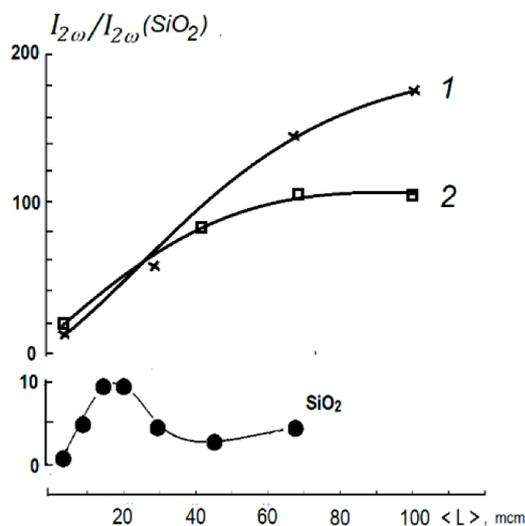


**Рисунок 25.** Дифракционные порошковые спектры кристаллов  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ , полученные на дифрактометре DRON-UM (излучение  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $2\theta$ -интервал  $6 - 70.0^\circ$ ) для образцов из первого (слева) и второго опыта (справа) [188].



**Рисунок 26.** Теоретические дифракционные спектры политипных разновидностей  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с параметром  $b \sim 20 \text{ \AA}$  (слева) и  $\sim 40 \text{ \AA}$  (справа) [188].

Измерение сигналов ГВГ проводилось на порошковых образцах, приготовленных из кристаллов, взятых из обоих вышеупомянутых опытов. После измельчения порошки разделяли с помощью сита на фракции от 30–100 мкм, за исключением наиболее мелкого порошка размером 5 мкм, который готовили путём длительного растирания в спирте до образования суспензии. Эта фракция использовалась для количественного определения активности ГВГ в сравнении с эталонным образцом  $\alpha\text{-SiO}_2$  с тем же размером зёрен. Более высокий сигнал ГВГ, возрастающий по мере увеличения размера зёрен, наблюдался для образцов из первого опыта (Рисунок 27), что свидетельствует о более упорядоченной структуре кристаллов (см. ниже). Тем не менее, интенсивность ГВГ  $Q = I_{2\omega} / I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  в тонком порошке с размером зёрен  $l = 5 \text{ мкм}$  практически одинакова для образцов из обоих опытов [188].



**Рисунок 27.** Зависимость сигнала ГВГ от среднего размера зёрен в порошке  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  в сравнении с  $\alpha$ -кварцем ( $\text{SiO}_2$ ): кривая 1 – более крупные уплощённые кристаллы из первого опыта; кривая 2 – мелкие изометричные кристаллы из второго опыта [188].

Предварительная оценка параметров элементарной ячейки была выполнена на мелких бесцветных прозрачных монокристаллах размерами  $0,283 \times 0,250 \times 0,102 \text{ мм}$  (кристалл из опыта 1)

и  $0,225 \times 0,125 \times 0,05$  мм (кристалл из опыта 2) (Рисунок 28) и выявляла ромбическую ячейку с параметрами, близкими к известным иодатам  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  [134] и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  [135]. Однако соединение с составом  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  отсутствовало в базе данных и являлось новым. Для него была выполнена структурная расшифровка. Экспериментальные наборы дифракционных данных были получены в полной сфере обратного пространства на дифрактометре X Calibur S на тех же образцах кристаллов и обработаны в программе CrysAlis с введением необходимых поправок. Уточнение параметров элементарной ячейки привело к смене осей с ромбических на моноклинные с отличающимся вдвое параметром по оси  $b$ , равным  $\sim 20$  Å для кристалла из первого эксперимента и  $\sim 40$  Å – для второго.

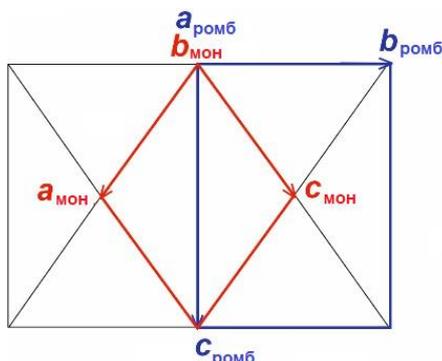


**Рисунок 28.** Кристаллы, отобранные для дифракционного эксперимента из продуктов гидротермального синтеза: из первого опыта (**слева**) размерами  $0,283 \times 0,250 \times 0,102$  мм; из второго опыта (**справа**) размерами  $0,225 \times 0,125 \times 0,05$  мм [188].

Оси  $a$  и  $c$  моноклинной ячейки нового соединения с параметрами  $a = 7,1147(1)$ ,  $b = 20,1463(3)$ ,  $c = 7,0991(1)$  Å,  $\beta = 107,620(2)^\circ$  (первый эксперимент) коррелируют с ромбическими ячейками структур  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с пр. гр.  $Fdd2$  [134,135] и отвечают двум векторам  $F$ -трансляции ромбической ячейки (Рисунок 29). Попытки индцировать полученные экспериментальные данные в ромбических осях по аналогии с  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  приводили к ухудшению фактора усреднения отражений, по погасаниям наблюдалась не  $F$ -, а только  $C$ -решётка, и один из углов отклонялся от  $90^\circ$ . Таким образом, снова определялась моноклинная симметрия в псевдоромбических осях  $a = 8,3901(2)$ ,  $b = 11,4700(3)$ ,  $c = 40,265(1)$  Å,  $\beta = 89,909(3)^\circ$ . Однако сходство параметров обнаруженной псевдоромбической ячейки нового соединения с ячейками исследованных ранее ромбических  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  свидетельствует о связи структур [188].

Благодаря визуализации обратной решётки в программе CrysAlis и контролю величин  $F^2_{\text{hkl}}$  и  $\sigma(F^2_{\text{hkl}})$ , в наборе данных для первого эксперимента было обнаружено присутствие слабых отражений, отвечающих удвоенной моноклинной ячейке с параметром  $b = 40,3039(8)$  Å. Сложность в определении истинного параметра по одной из осей свидетельствовало о полиптипии и разупорядоченном характере структуры. Поскольку для кристалла из второго эксперимента

был получен однозначно удвоенный параметр по оси  $b$ , очевидно, что в первом опыте преобладают кристаллы с более упорядоченной структурой с меньшим параметром  $b$ , что согласуется с их морфологией (более совершенной огранкой, крупным размером и уплощённым обликом).



**Рисунок 29.** Моноклинная  $P$ -ячейка структуры  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (показана красным) выбранная по двум векторам ромбической  $F$ -ячейки (показана синим) [188].

Структура политипа с параметром  $b \sim 20 \text{ \AA}$ . Изначально расшифровка структуры кристалла из первого эксперимента была выполнена с использованием отражений, соответствующих меньшей ячейке с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ . Предложенная автоматически программой CrysAlis пространственная группа  $P2_1/c$  не могла быть истинной из-за высокой ГВГ-активности кристаллов, свидетельствующей об отсутствии в структуре центра инверсии. Из двух вероятных пр. гр.  $Pc$  и  $P2$  в программе SHELXS с помощью прямых методов для первой была получена лучшая структурная модель. Было выявлено 10 позиций тяжелых атомов, идентифицированных как I, Rb и Sc в соответствии с высотой пиков и составом кристаллов. Атомы O, для которых из разностных синтезов электронной плотности было выявлено 18 позиций, составляли координационное окружение катионов. Все 6 атомов I имели зонтичную координацию с типичными для групп  $[\text{IO}_3]^-$  межатомными расстояниями. Sc был координирован октаэдром, а координация Rb была представлена крупными полиэдрами с КЧ = 8. В соответствии с балансом валентностей Полинга найденная структурная модель была нейтральной и имела формулу  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ,  $Z = 2$ .

Далее была рассчитана необходимая поправка на поглощение с учётом огранки кристалла и выполнено уточнение модели. Значение параметра Флэка при уточнении указывало на наличие двойникового компонента в кристалле. Рацемический двойник был задан матрицей  $1 \ 0 \ 0 / 0 \ -1 \ 0 / 0 \ 0 \ -1$ , что снизило  $R$ -фактор; доля двойникового компонента составила 0.436. На заключительном этапе уточнения модели в анизотропном приближении все тепловые эллипсоиды имели положительные полуоси, а средние межатомные расстояния соответствовали стандартным для найденных сортов атомов. Итоговый фактор расходимости составил  $R = 0.0358$ . Параметры эксперимента и результаты уточнения структуры политипной разновидности  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с

меньшей ячейкой ( $b \sim 20 \text{ \AA}$ ) приведены в Таблице 22, координаты атомов – Таблице 23, основные межатомные расстояния в – Таблице 24. Информация о кристаллической структуре размещена в базе данных CCDC (ISCD) № 2186415.

**Таблица 22.** Параметры эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ .

Химическая формула	$\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$
$M$	1350.77
Сингония, пр. гр., $Z$	моноклинная, $Pc$ , 2
$a, b, c, \text{ \AA}$	7.1147(1) 20.1463 (3), 7.0991(1)
$\beta, ^\circ$	107.620(2)
$V, \text{ \AA}^3$	969.81(3)
$D_x, \text{ g/cm}^3$	4.626
Излучение; $\lambda, \text{ \AA}$	$\text{MoK}\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{ mm}^{-1}$	17.493
$T, \text{ K}$	293
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\Omega$
Пределы $\theta, ^\circ$	2.973–30.615
Число отражений измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma / R_{\text{int}}$	15521 / 5453 / 0.0528
Метод уточнения	МНК по $F^2(\text{hkl})$
Число параметров	254
$R_{\text{all}} / R_{\text{gt}} / R_{\text{wgt}}$	0.0367 / 0.0358 / 0.0826
GOF (S)	1.059
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{ e/\AA}^3$	-3.117 / 2.684

**Таблица 23.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры для структуры политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ .

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{eq}}, \text{ \AA}^2$
I1	0.70731(8)	0.42982(2)	0.14981(8)	0.00801(11)
I2	1.60853(8)	0.34392(3)	0.59819(8)	0.00855(11)
I3	0.51840(7)	0.06437(3)	-0.04938(7)	0.00769(11)
I4	1.04838(8)	0.15404(2)	0.00050(8)	0.00729(11)
I5	1.55987(8)	0.15423(3)	0.48422(8)	0.00749(11)
I6	1.16140(8)	0.34339(3)	1.04581(8)	0.00817(11)
Rb1	2.04302(17)	0.05383(4)	0.49041(16)	0.01640(18)
Rb2	2.08153(15)	0.25748(5)	0.52022(14)	0.0189(2)
Rb3	1.17803(16)	0.45356(5)	0.60513(14)	0.0184(2)
Sc	0.6092(3)	0.24727(9)	0.0458(2)	0.0072(3)

O1	0.9134(9)	0.2221(3)	0.0806(9)	0.0149(13)
O2	1.6367(10)	0.2225(3)	0.3461(9)	0.0135(13)
O3	0.2606(9)	0.0526(3)	-0.0779(11)	0.0145(14)
O4	0.5137(11)	0.0539(3)	-0.3009(10)	0.0169(15)
O5	0.7184(11)	0.3385(3)	0.1618(10)	0.0138(12)
O6	1.3115(9)	0.2753(3)	1.0037(10)	0.0159(14)
O7	0.9145(10)	0.0843(4)	0.0579(10)	0.0174(14)
O8	0.9664(10)	0.4397(3)	0.1794(11)	0.0174(14)
O9	0.5096(10)	0.1550(3)	-0.0562(9)	0.0145(13)
O10	1.3167(10)	0.4132(3)	1.0345(10)	0.0162(13)
O11	1.5973(10)	0.4135(3)	0.7574(10)	0.0171(14)
O12	0.9412(10)	0.1598(3)	-0.2620(8)	0.0150(13)
O13	0.9989(10)	0.3474(3)	0.7971(9)	0.0132(13)
O14	1.3586(10)	0.3460(3)	0.4343(9)	0.0180(15)
O15	1.2966(9)	0.1601(3)	0.3826(9)	0.0145(13)
O16	1.5680(10)	0.2753(3)	0.7488(9)	0.0173(14)
O17	1.6137(10)	0.0853(3)	0.3512(9)	0.0172(14)
O18	0.7140(13)	0.4416(4)	0.4059(11)	0.0229(17)

**Таблица 24.** Основные межатомные расстояния в структуре политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ .

Связь	Расстояние, $\text{Å}$	Связь	Расстояние, $\text{Å}$
I1 – O8	1.802(7)	I2 – O14	1.807(7)
I1 – O18	1.820(7)	I2 – O11	1.818(6)
I1 – O5	1.842(5)	I2 – O16	1.823(6)
Среднее I1 – O		Среднее I2 – O	
I3 – O4	1.788(7)	I4 – O12	1.791(6)
I3 – O3	1.799(7)	I4 – O7	1.811(7)
I3 – O9	1.828(5)	I4 – O1	1.859(6)
Среднее I3 – O		Среднее I4 – O	
I5 – O17	1.785(6)	I6 – O13	1.796(6)
I5 – O15	1.796(6)	I6 – O10	1.806(6)
I5 – O2	1.865(6)	I6 – O6	1.817(6)
Ср. I5 – O		Ср. I6 – O	
Rb1 – O3	2.772(6)	Rb2 – O15	2.837(6)
Rb1 – O17	2.980(7)	Rb2 – O14	2.857(7)
Rb1 – O3	2.986(7)	Rb2 – O12	2.862(6)
Rb1 – O12	2.991(6)	Rb2 – O13	2.862(6)
Rb1 – O7	2.990(7)	Rb2 – O1	3.069(6)
Rb1 – O7	3.013(7)	Rb2 – O2	3.110(7)
Rb1 – O15	3.043(7)	Rb2 – O6	3.345(7)
Rb1 – O4	3.226(8)	Rb2 – O16	3.368(7)
Среднее Rb1 – O		Среднее Rb2 – O	
Rb3 – O8	2.765(7)	Sc – O9	2.042(6)

Rb3 – O10	2.954(7)	Sc – O5	2.067(6)
Rb3 – O8	2.954(7)	Sc – O16	2.116(6)
Rb3 – O14	2.960(7)	Sc – O6	2.124(7)
Rb3 – O11	2.961(7)	Sc – O2	2.140(6)
Rb3 – O10	3.017(7)	Sc – O1	2.163(7)
Rb3 – O13	3.018(6)		
Rb3 – O18	3.183(9)		
Среднее Rb3 – O		Среднее Sc – O	

Структура политипа с параметром  $b \sim 40 \text{ \AA}$ . На основе экспериментальных данных, полученных для кристалла из первого эксперимента (включая слабые отражения, соответствующие удвоенной ячейке с параметром  $b \sim 40 \text{ \AA}$ ) прямыми методами найдена структурная модель второй политипной разновидности  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ . По аналогии с определённой ранее структурой с  $b \sim 20 \text{ \AA}$  была выбрана пр. гр. *Pc*. Попытки поиска структурной модели в возможных пр. гр. *Pa* и *Pm* не были успешными. Часть модели, не затрагивающая центральную область ячейки, была легко определена и совпадала предыдущей моделью с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ . Эта часть структуры, по-видимому, совпадает с простейшим, наиболее упорядоченным из возможных политипов данного семейства, и отвечает структуре семейства («family structure»). Положения атомов в центральной части ячейки удалось определить после серии уточнений: они отличались от позиций модели с параметром  $b = 20.1463(3) \text{ \AA}$  и нарушали первоначальную трансляцию, что приводило к удвоению ячейки. Уточнение анизотропных тепловых смещений было выполнено только для атомов Rb. Рацемический двойник также был уточнён (доля двойникового компонента составила 0.54), однако его задание, в отличие от модели с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ , не привело к снижению *R*-фактора. Это связано с политипной природой кристалла и неупорядоченностью структуры [188].

Определение структурной модели в SHELXS по экспериментальным данным, полученным для кристалла из второго опыта, для которого на предварительном эксперименте изначально был выявлен параметр  $b \sim 40 \text{ \AA}$ , повторяло ход предыдущих расчётов. Часть структуры, соответствующая варианту с  $b \sim 20 \text{ \AA}$ , также была легко найдена прямыми методами, тогда как центральная часть модели имела неупорядоченное распределение атомов, и попытки уточнения их позиций с заданием иной симметрии или координат атомов из найденной модели для первого эксперимента с  $b \sim 40 \text{ \AA}$  позволяли снизить фактор расходимости лишь до  $R \sim 15\%$ . Это свидетельствовало о значительном структурном беспорядке в кристалле из второго опыта, поэтому в качестве основной структурной модели политипной разновидности  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с параметром  $b \sim 40 \text{ \AA}$  была принята модель, рассчитанная по набору данных из первого эксперимента с учётом дополнительных слабых отражений. Данные об этой структуре размещены в базе данных CCDC (ISCD) №2186468. Результаты уточнения структуры,

координаты атомов и основные межатомные расстояния приведены в Таблице 25, Таблице 26 и Таблице 27 соответственно [188].

**Таблица 25.** Параметры эксперимента, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с  $b \sim 40 \text{ \AA}$ .

Химическая формула	$\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$
$M$	1350.77
Сингония, пр. гр., $Z$	моноклинная, $Pc$ , 4
$a, b, c, \text{ \AA}$	7.1166(2), 40.3039(8), 7.1009(2)
$\beta, ^\circ$	107.598(3)
$V, \text{ \AA}^3$	1941.43(8)
$D_x, \text{ g/cm}^3$	4.621
Излучение; $\lambda, \text{ \AA}$	MoK $\alpha$ ; 0.71073
$\mu, \text{ mm}^{-1}$	17.477
$T, \text{ K}$	293
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\Omega$
Пределы $\theta, ^\circ$	3.00–30.77
Число отражений измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma / R_{\text{int}}$	31125/10905/0.0647
Метод уточнения	МНК по $F^2(\text{hkl})$
Число параметров	256
$R_{\text{all}} / R_{\text{gt}} / R_{\text{wgt}}$	0.1158, 0.0966, 0.2203
GOF (S)	1.261
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{ e/\AA}^3$	-9.283/7.767

**Таблица 26.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры для структуры политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с  $b \sim 40 \text{ \AA}$ .

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equ}}, \text{ \AA}^2$
I1	0.2505(2)	0.07707(4)	0.4812(2)	0.0014(3)
I2	0.6883(2)	0.17265(4)	0.8849(2)	0.0027(3)
I3	0.5900(2)	0.21519(4)	0.3328(2)	0.0043(3)
I4	-0.2204(2)	0.03268(4)	-0.4684(2)	0.0017(3)
I5	0.7358(2)	0.07732(4)	-0.0024(2)	0.0030(3)
I6	0.1352(2)	0.17250(4)	0.4384(2)	0.0029(3)
I7	1.2484(3)	0.42306(5)	-0.0265(3)	0.0149(4)
I8	0.5910(3)	0.28543(5)	-0.1768(3)	0.0129(4)
I9	-0.3082(3)	0.32890(5)	-0.6266(3)	0.0146(4)
I10	0.7409(3)	0.42311(5)	-0.5096(3)	0.0124(4)
I11	0.7793(3)	0.46835(5)	0.0223(3)	0.0139(4)

I12	0.1388(3)	0.32929(5)	-0.0748(3)	0.0132(4)
Rb1	0.2535(5)	0.02634(7)	-0.0083(4)	0.0093(5)
Rb2	0.2138(5)	0.12865(8)	0.9610(4)	0.0122(6)
Rb3	0.1275(5)	0.22707(7)	0.8778(4)	0.0093(5)
Rb4	1.2559(7)	0.47241(10)	0.4820(6)	0.0261(8)
Rb5	0.2191(7)	0.37085(11)	-0.5471(6)	0.0287(8)
Rb6	0.1071(6)	0.27401(12)	-0.6344(6)	0.0290(9)
Sc1	-0.3087(8)	0.12421(13)	0.4341(7)	0.0005(8)
Sc2	-0.3135(10)	0.37804(17)	-1.0694(10)	0.0141(11)
O1	-0.209(3)	0.0767(4)	-0.461(2)	0.000(3)
O2	0.718(3)	0.1384(5)	0.732(2)	0.000(3)
O3	0.576(3)	0.1697(5)	0.326(3)	0.008(4)
O4	0.040(3)	0.0270(5)	-0.445(3)	0.000(3)
O5	-0.206(3)	0.0260(6)	-0.222(3)	0.012(4)
O6	0.659(3)	0.1100(5)	0.138(3)	0.003(3)
O7	0.581(3)	0.2210(6)	0.084(3)	0.012(4)
O8	-0.013(3)	0.1368(5)	0.479(3)	0.000(3)
O9	0.678(3)	0.0455(5)	0.136(3)	0.005(3)
O10	0.383(3)	0.0404(5)	0.423(3)	0.002(3)
O11	0.334(3)	0.2225(6)	0.309(3)	0.010(4)
O12	0.389(3)	0.1122(5)	0.402(3)	0.004(3)
O13	0.587(5)	0.2796(9)	-0.437(5)	0.034(7)
O14	0.690(3)	0.2061(6)	0.721(3)	0.015(4)
O15	-0.011(3)	0.2074(5)	0.452(3)	0.003(3)
O16	0.293(3)	0.1732(5)	0.681(3)	0.003(3)
O17	1.360(5)	0.4163(8)	0.235(5)	0.029(7)
O18	1.012(3)	0.0799(5)	0.102(3)	0.007(4)
O19	0.949(3)	0.1760(5)	1.054(3)	0.007(4)
O20	0.586(4)	0.3310(6)	-0.190(3)	0.015(4)
O21	0.662(5)	0.3868(9)	-0.377(5)	0.034(8)
O22	-0.074(4)	0.3313(7)	-0.460(4)	0.027(6)
O23	0.314(5)	0.3252(8)	0.182(4)	0.030(6)
O24	0.352(3)	0.0793(4)	0.744(3)	0.001(3)
O25	0.332(3)	0.2821(6)	-0.205(3)	0.013(4)
O26	-0.289(3)	0.2926(6)	-0.773(3)	0.012(4)
O27	0.990(4)	0.4199(7)	-0.413(4)	0.023(5)
O28	0.782(5)	0.4215(9)	0.025(5)	0.041(8)
O29	1.380(4)	0.4548(8)	-0.086(4)	0.027(6)
O30	0.694(4)	0.4634(8)	-0.376(4)	0.028(6)
O31	-0.249(4)	0.3661(8)	-0.773(4)	0.024(6)
O32	1.381(3)	0.3907(6)	-0.111(3)	0.015(4)
O33	0.776(4)	0.4728(7)	0.280(4)	0.019(5)
O34	1.074(3)	0.4685(5)	0.233(3)	0.006(3)

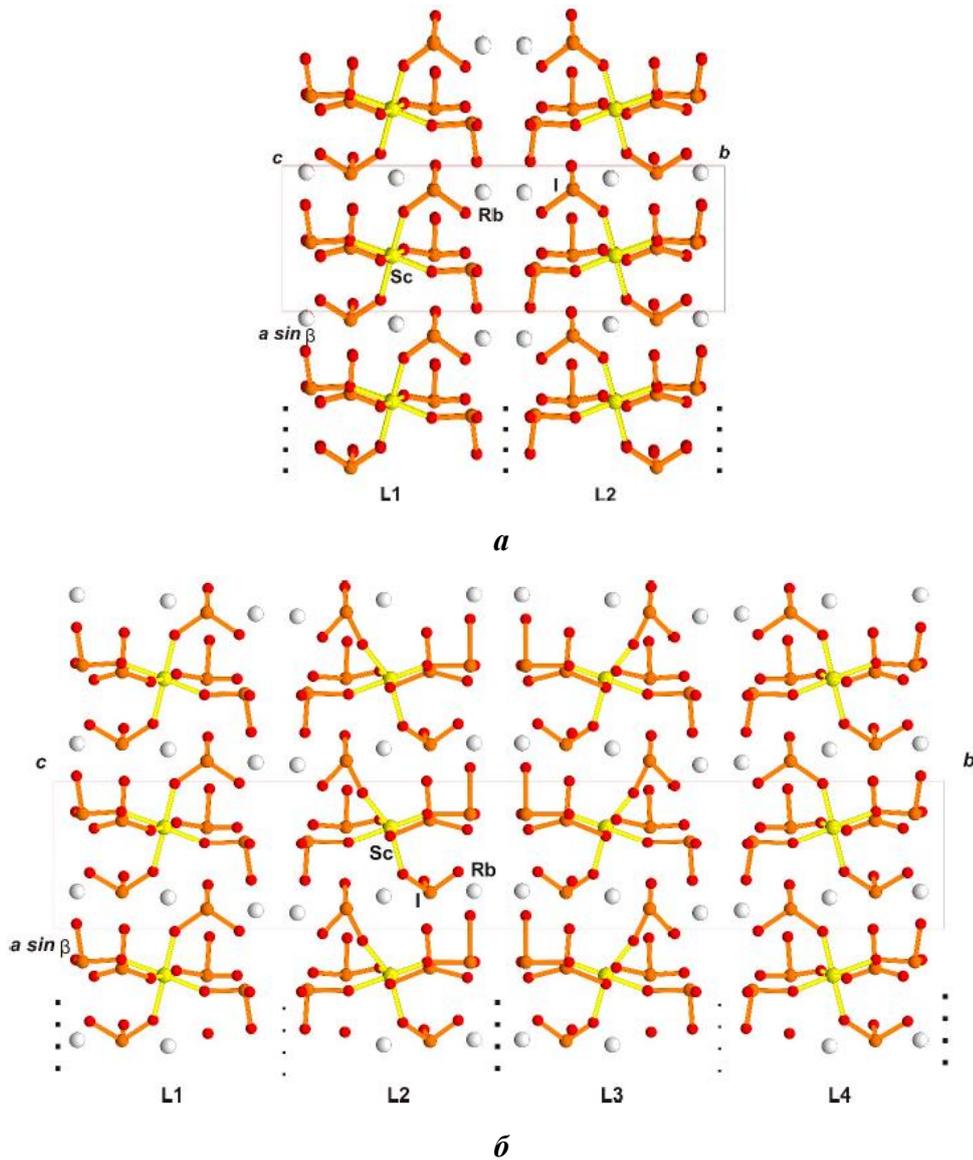
O35	-0.078(14)	0.344(2)	-0.075(14)	0.15(3)
O36	-0.035(6)	0.2956(10)	-0.077(6)	0.042(9)

Таблица 27. Основные межатомные расстояния в структуре политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с  $b \sim 40 \text{ \AA}$ .

Связь	Расстояние, $\text{Å}$	Связь	Расстояние, $\text{Å}$
I1–O24	1.791(17)	I2–O2	1.807(18)
I1–O10	1.866(19)	I2–O14	1.78(2)
I1–O12	1.904(19)	I2–O19	1.89(2)
Среднее I1–O	1.854	Среднее I2–O	1.826
I3–O7	1.76(2)	I4–O5	1.74(2)
I3–O11	1.80(2)	I4–O1	1.777(17)
I3–O3	1.84(2)	I4–O4	1.825(19)
Среднее I3–O	1.800	Среднее I4–O	1.781
I5–O9	1.74(2)	I6–O16	1.748(18)
I5–O18	1.88(2)	I6–O15	1.769(19)
I5–O6	1.830(19)	I6–O8	1.856(18)
Среднее I5–O	1.817	Среднее I6–O	1.791
I7–O29	1.71(3)	I8–O25	1.80(2)
I7–O32	1.82(2)	I8–O13	1.85(3)
I7–O17	1.80(3)	I8–O20	1.84(2)
Среднее I7–O	1.780	Среднее I8–O	1.830
I9–O22	1.73(3)	I10–O27	1.70(3)
I9–O26	1.82(2)	I10–O30	1.96(3)
I9–O31	1.94(3)	I10–O21	1.91(4)
Среднее I9–O	1.830	Среднее I10–O	1.860
I11–O33	1.85(3)	O36	1.83(4)
I11–O28	1.89(4)	O35	1.65(10)
I11–O34	2.18(2)	O23	1.88(3)
Среднее I11–O	1.970	Среднее I12–O	1.790
Rb1–O4	2.745(19)	Rb2–O18	2.79(2)
Rb1–O10	2.932(19)	Rb2–O19	2.89(2)
Rb1–O10	2.975(18)	Rb2–O16	2.860(19)
Rb1–O24	2.978(18)	Rb2–O24	2.861(18)
Rb1–O9	2.98(2)	Rb2–O12	3.072(19)
Rb1–O18	3.01(2)	Rb2–O6	3.127(19)
Rb1–O4	3.012(17)	Rb2–O8	3.331(17)
Rb1–O5	3.16(2)	Rb2–O	3.432(18)
Среднее Rb1–O	2.974	Rb2–O3	3.47(2)
		Среднее Rb2–O	3.092
Rb3–O25	2.81(2)	Rb4–O34	1.85(2)
Rb3–O19	2.89(2)	Rb4–O30	3.00(3)
Rb3–O11	2.98(2)	Rb4–O17	3.09(3)
Rb3–O15	2.992(18)	Rb4–O29	3.01(3)

Rb3–O16	3.010(19)	Rb4–O27	3.07(3)
Rb3–O14	3.09(2)	Rb4–O29	3.14(3)
Rb3–O7	3.12(2)	Rb4–O33	3.28(3)
Rb3–O36	3.05(4)	Rb4–O34	3.45(2)
Среднее Rb3–O	2.990	Среднее Rb4–O	2.986
Rb5–O17	2.78(3)	Rb6–O11	2.74(2)
Rb5–O23	2.89(3)	Rb6–O26	2.79(2)
Rb5–O22	2.84(3)	Rb6–O15	2.93(2)
Rb5–O21	3.08(4)	Rb6–O25	3.00(2)
Rb5–O27	2.90(3)	Rb6–O22	3.08(3)
Rb5–O32	3.06(2)	Rb6–O23	3.05(3)
Rb5–O31	3.24(3)	Rb6–O13	3.28(3)
Rb5–O20	3.44(2)	Rb6–O36	3.12(4)
Среднее Rb5–O	3.030	Среднее Rb6–O	2.999
Sc1–O3	2.06(2)	Sc2–O28	1.92(4)
Sc1–O8	2.096(18)	Sc2–O31	2.07(3)
Sc1–O6	2.126(18)	Sc2–O20	2.12(2)
Sc1–O2	2.145(17)	Sc2–O35	2.19(10)
Sc1–O1	2.099(18)	Sc2–O21	2.17(3)
Sc1–O12	2.151(19)	Sc2–O32	2.16(2)
Среднее Sc1–O	2.113	Среднее Sc2–O	2.105

В структуре политипа  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с параметром  $b \sim 20 \text{ \AA}$  атомы Sc находятся в достаточно правильных октаэдрах со стандартными для связей Sc–O межатомными расстояниями (среднее  $2,109 \text{ \AA}$ ). Каждая из кислородных вершин октаэдра является общей с одной из шести зонтичных групп  $\text{IO}_3$  со средним I–O  $1,82 \text{ \AA}$  (Таблица 21). Таким образом, группы  $\text{IO}_3$  совместно с октаэдром  $\text{ScO}_8$  формируют изолированные блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$ . Блоки в структуре лежат на одном уровне в плоскости  $ac$  (Рисунок 30а). На одной высоте с блоками расположены катионы Rb2, тогда как катионы Rb1 и Rb3 занимают положения между уровнями. Координация атомов Rb представлена крупными 8-вершинниками. Связываясь по рёбрам, полиэдры  $\text{RbO}_8$  образуют каркас, в котором можно выделить тройки полиэдров Rb1-Rb2-Rb3 вдоль оси  $b$ . Структура второй политипной разновидности  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  с параметром  $b \sim 40 \text{ \AA}$  может быть описана теми же полиэдрами, но с бóльшим разбросом межатомных расстояний и искажённым октаэдром в случае атома Sc2 (Рисунок 30б; Таблица 27). В структуре с  $b \sim 20 \text{ \AA}$  соседние уровни блоков связаны  $c$ -плоскостью скользящего отражения, параллельной  $ac$ , тогда как в структуре с  $b \sim 40 \text{ \AA}$  из-за небольших отклонений истинная  $c$ -плоскость связывает только соседние пары уровней. Между уровнями в паре  $c$ -плоскость присутствует лишь как элемент псевдосимметрии и не является истинной [188].



**Рисунок 30.** Кристаллические структуры двух политипных разновидностей  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  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 [188].

Структуры моноклинных политипов  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (пр. гр.  $Pc$ ), как и предполагалось на этапе диагностики кристаллов, близки к структурам ромбических  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (пр. гр.  $Fdd2$ ), где блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{In}, \text{Sc}$ ) расположены на одном уровне в плоскости  $bc$  вместе с одним из катионов  $K$ , а позиции двух других атомов  $K$  находятся между уровнями блоков.

Сходство структур  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  позволяет объединить их в семейство с общей формулой  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $M = \text{In}, \text{Sc}$ ). Все члены семейства характеризуются полярными пространственными группами, а их кристаллы обладают нелинейно-оптическими свойствами, однако в случае ромбических структур сигнал ГВГ невысокий и значительно ниже, чем в кристаллах нового  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  [134, 135, 188]. Различия в

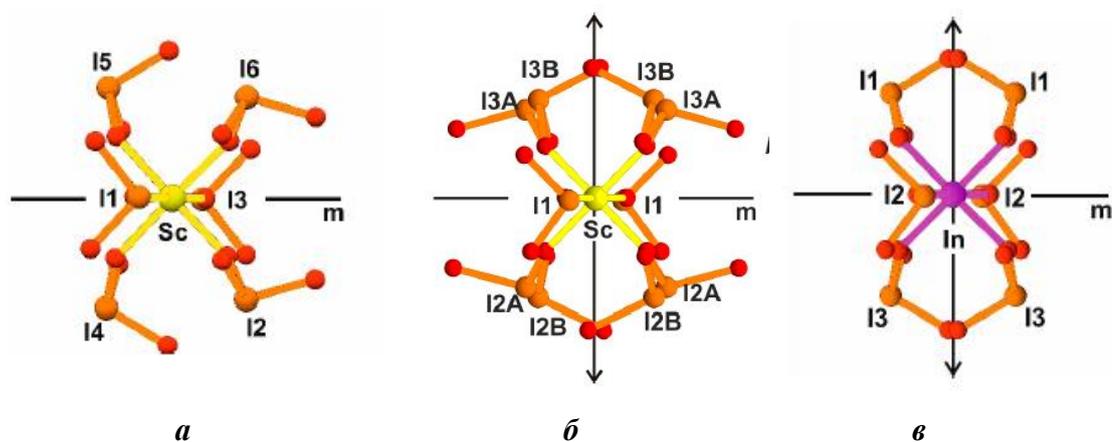
симметрии и нелинейно-оптических свойствах для структур семейства, как будет показано далее, определяются симметрией отдельных блоков  $[M(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{In}, \text{Sc}$ ) и способом их размножения.

#### 4.7. Тополого-симметричный анализ и связь структура-свойство в семействах иодатов



Отдельные блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  в структурах обоих политипов  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (пр. гр.  $Pc$ ) характеризуются собственной псевдосимметрией, соответствующей точечной группе  $m$  (Рисунок 31а). В ромбических  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  симметрия блока  $[M(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{In}, \text{Sc}$ ), как и в триклинных структурах семейства  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+; M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ), может быть описана точечной группой  $2/m$  (Рисунок 31б,в). В случае структур с пр. гр.  $Fdd2$  элементами псевдосимметрии в блоках являются центр инверсии и плоскость  $m$ , а ось 2 является истинной. В случае структур с пр. гр.  $P\bar{1}$  – плоскость  $m$  и ось 2 являются элементами псевдосимметрии, тогда как центр инверсии истинный.

В структуре  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (пр. гр.  $Fdd2$ ) блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  были описаны в [135] как разупорядоченные со статистической заселённостью позиций I2A, I2B и I3A, I3B (Рисунок 31б). При этом, если из статистически заселённых позиций выбрать однозначно позиции I2B и I3B, то конфигурация блока будет аналогична псевдо-центросимметричному блоку  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$  в структуре  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и центросимметричным блокам  $[M(\text{IO}_3)_6]$  в структурах семейства  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+; M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ) (Рисунок 31в). 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 полярной и аналогичной конфигурации блока  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  в структурах двух политипов нового  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (Рисунок 31а). [188].



**Рисунок 31.** (а) Блок  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  с локальной псевдосимметрией  $m$  в структуре  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ; (б) - разупорядоченный блок  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  с локальной псевдосимметрией  $2/m$  в структуре  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ; (в)

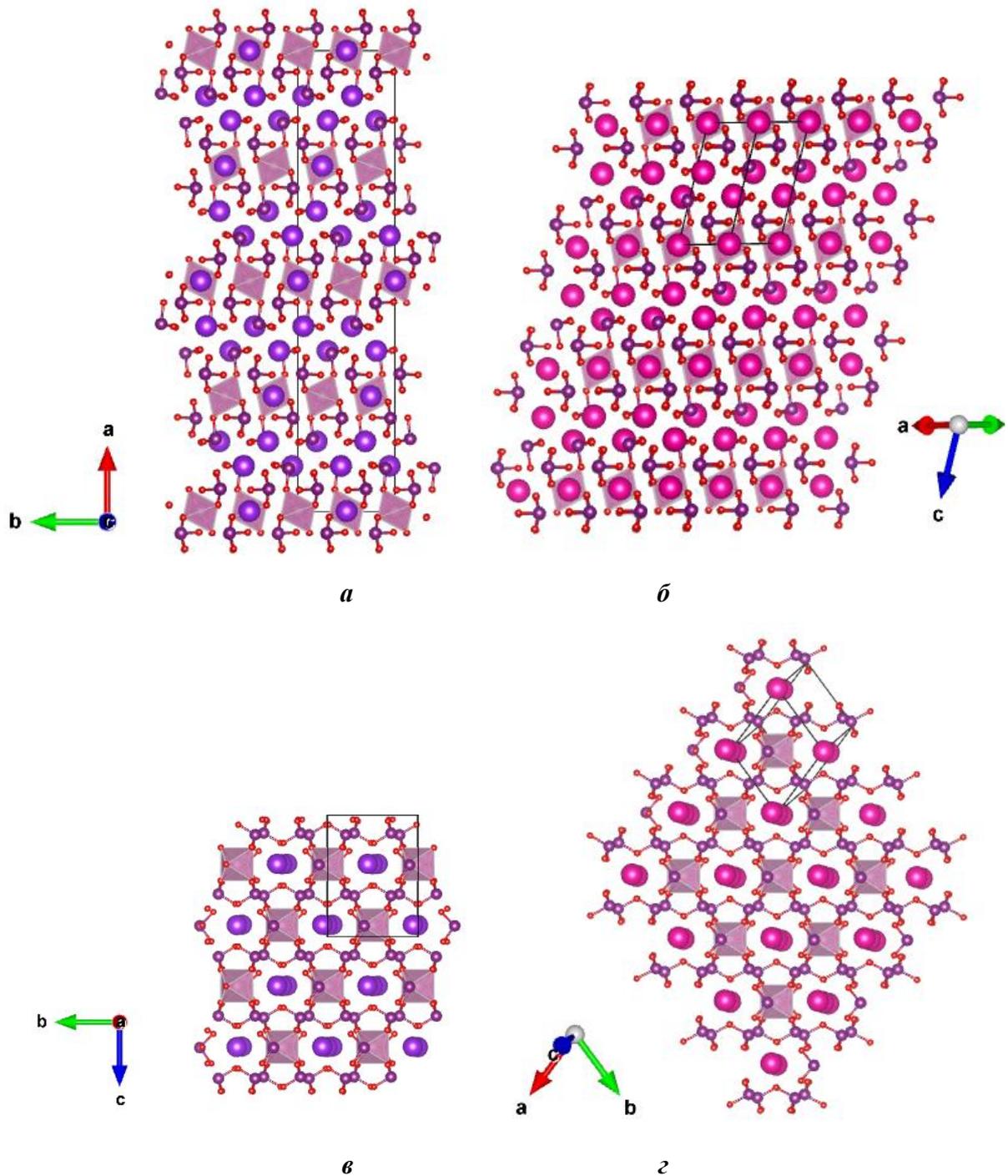
- блок  $[M(\text{IO}_3)_6]$  с локальной псевдосимметрией  $2/m$  в структурах ромбического  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и в триклинных  $A_3M(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ )

Как было отмечено выше, во всех структурах иодатов с общей формулой  $A_3M(\text{IO}_3)_6$ , триклинных ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Ag}, \text{Tl}^+$ ;  $M = \text{In}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$ ), ромбических и псевдо-ромбических моноклинных ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $M = \text{In}, \text{Sc}$ ), блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$  лежат на одном уровне (Рисунок 32а,б). Данные уровни могут рассматриваться в терминах ОД-теории Дорнбергер-Шифф как слои, обладающие собственной локальной симметрией  $\lambda$ -РО. В случае ромбических структур  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  и триклинных  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$  слои имеют одну и ту же симметрию  $\lambda$ -РО, которая описывается моноклинной пр. гр.  $C1(2/m)1$  (Рисунок 32в,г) и наследует симметрию точечной группы блока  $2/m$ . Однако операции симметрии  $\sigma$ -РО, размножающие слой, в ромбических и триклинных структурах различаются: в  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  слои размножены  $d$ -плоскостью, тогда как в  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$  каждый слой переходит в соседний за счёт косо́й трансляции и центра инверсии (Рисунок 32б).

Таким образом, структуры  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  с пр. гр.  $Fdd2$  и  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  (или  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$ ) с пр. гр.  $P\bar{1}$  можно представить как MDO политипы ОД-семейства с группоидом:

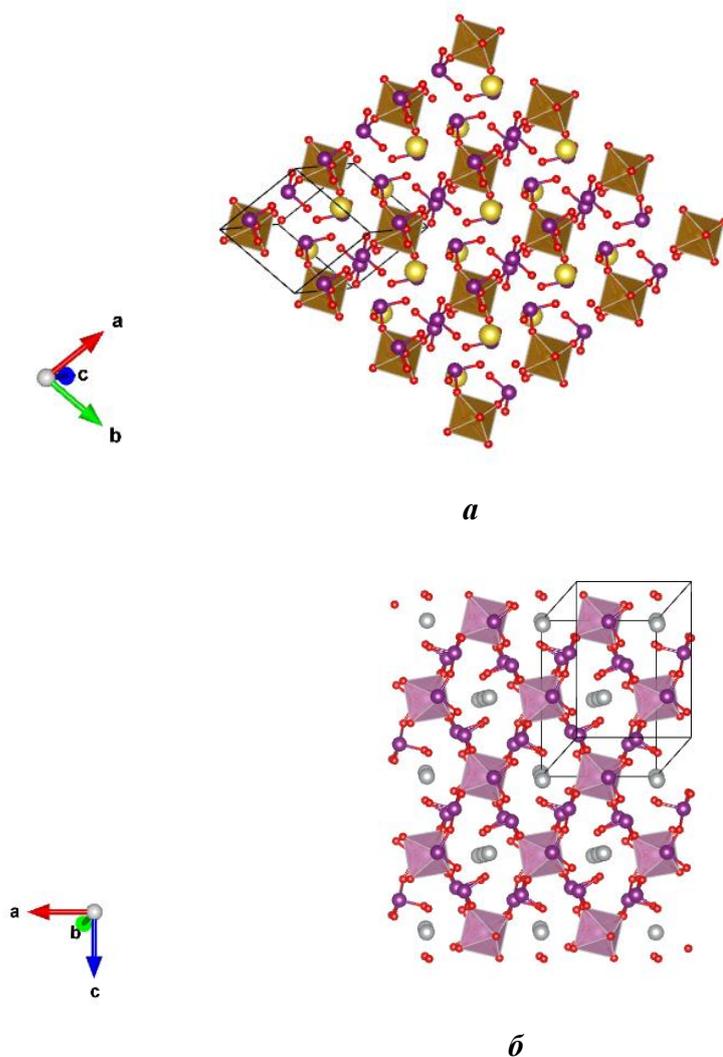
$$\begin{array}{ll} \{A_3M(\text{IO}_3)_6\}_{\infty\infty} & \\ \lambda\text{-РО}, \rho & C(1) 2/m 1 \\ \sigma\text{-РО}, \rho & [d_y \parallel t_z] \end{array}$$

В первом случае для всей структуры с пр. гр.  $Fdd2$  сохраняется ось 2, присутствующая как в слое, так и в отдельных блоках  $[M(\text{IO}_3)_6]$ , но нарушается центр инверсии. Однако, несмотря на полярную симметрию структуры, сигнал ГВГ в кристаллах  $\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  имеет низкие значения, поскольку псевдо-центросимметричность отдельных блоков компенсирует дипольные моменты групп  $\text{IO}_3$ . В триклинных структурах  $\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{Tl}_3\text{Tl}(\text{IO}_3)_6$  с пр. гр.  $P\bar{1}$ , из всех элементов симметрии  $\lambda$ -РО слоя для всей структуры сохраняется лишь центр инверсии. В данном случае центр инверсии является истинным, в связи с чем в кристаллах не может наблюдаться нелинейно-оптический эффект.



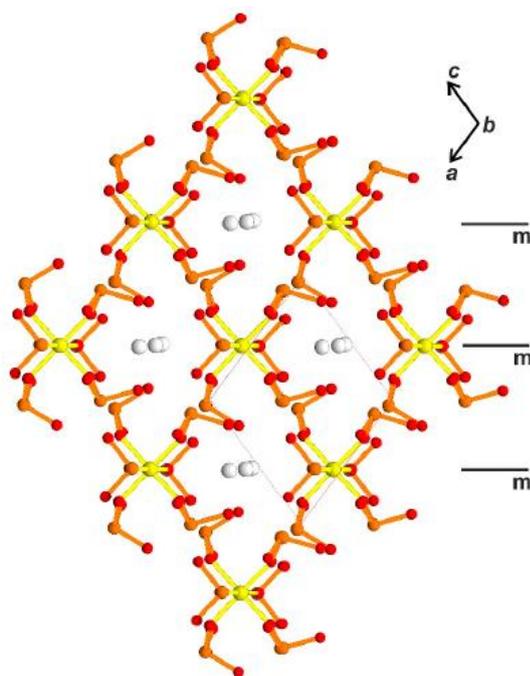
**Рисунок 32.** Кристаллические структуры  $\alpha$ - $K_3In(IO_3)_6$  (a) и  $Rb_3In(IO_3)_6$  (б) в боковых проекциях; отдельный слой из  $[M(IO_3)_6]$ -блоков в структурах  $\alpha$ - $K_3In(IO_3)_6$  (в) и  $Rb_3In(IO_3)_6$  (z).

В структурах других членов семейства  $A_3M(IO_3)_6$  ( $A = Na, K, Ag, Tl^+$ ;  $M = In, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Tl^{3+}$ ) с пр.гр  $P\bar{1}$  –  $Na_3Fe(IO_3)_6$ ,  $\beta$ - $K_3In(IO_3)_6$ ,  $Ag_3Mn(IO_3)_6$  и  $Ag_3In(IO_3)_6$  – в аналогичных слоях расположение блоков друг относительно друга, в отличие от  $Rb_3In(IO_3)_6$  и  $Tl_3Tl(IO_3)_6$ , нарушает зеркальную симметрию  $m$  и ось 2, и может быть описано лишь центром инверсии, что соответствует пр. гр.  $P\bar{1}$  всей структуры (Рисунок 33 аб). Проявление нелинейно-оптических свойств в данных структурах также невозможно из-за их центросимметричности.



**Рисунок 33.** Центросимметричный слой  $\{A_3M(IO_3)_6\}_{\infty}$  в структурах  $Na_3Fe(IO_3)_6$ ,  $\beta$ - $K_3In(IO_3)_6$ ,  $Ag_3Mn(IO_3)_6$  (а); в структуре  $Ag_3In(IO_3)_6$  (б).

Иная ситуация наблюдается в моноклинных структурах политипов  $Rb_3Sc(IO_3)_6$ . В данном случае симметрия слоя  $\lambda$ -РО наследует симметрию точечной группы  $m$  блока  $[Sc(IO_3)_6]$  (Рисунок 31а) и отвечает моноклинной пр. гр.  $Cm$  (Рисунок 34). Как и отдельный блок, слой  $\{Rb_3Sc(IO_3)_6\}_{\infty}$  обладает полярностью, и размножение данного слоя в  $Rb_3Sc(IO_3)_6$  происходит за счёт  $c$ -плоскости (или псевдо-  $c$ -плоскости) с сохранением полярной ориентации блоков в структуре, благодаря чему кристаллы обеих разновидностей  $Rb_3Sc(IO_3)_6$  характеризуются наиболее выраженной нелинейно-оптической активностью среди членов семейства  $A_3M(IO_3)_6$  ( $A = K, Rb$ ;  $M = In, Sc$ ).

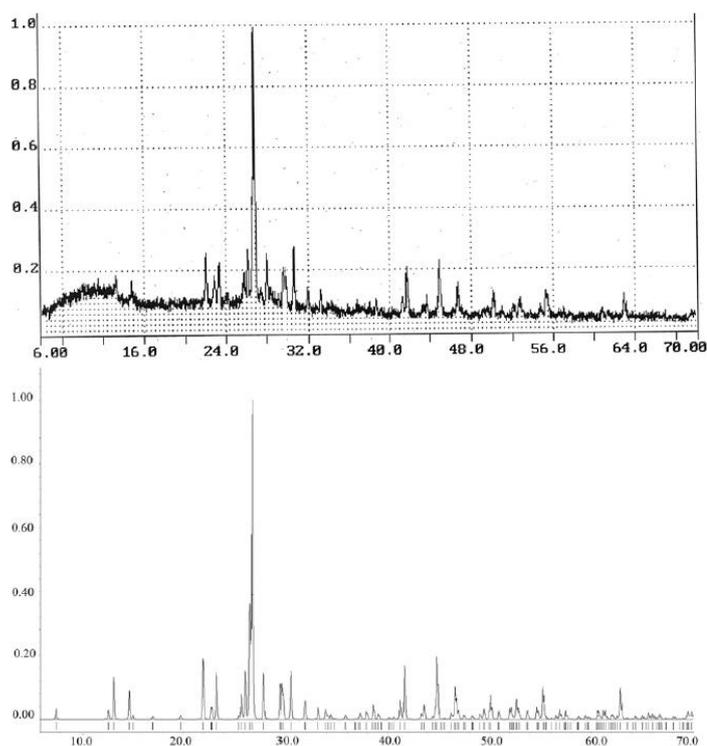


**Рисунок 34.** Полярный слой с симметрией  $\lambda$ -PO  $C1m(1)$  из блоков  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  с точечной симметрией  $m$  в структурах политипов  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  [188]

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  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  (Рисунок 31). В структуре  $\alpha$ - $\text{K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  авторы [134] связывают 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.

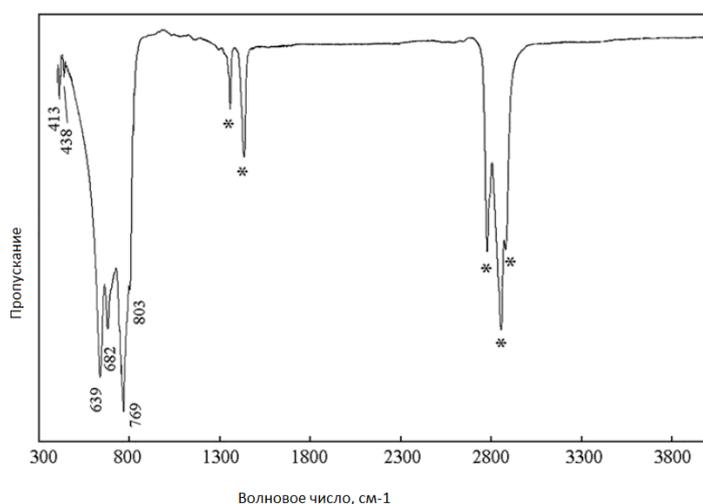
#### **4.8. Кристаллическая структура нового нелинейно-оптического иодата $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ : тополого-симметричный анализ и предсказание структурных разновидностей**

Кристаллы нового иодата  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  были получены из исходных компонентов  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  :  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  :  $\text{I}_2\text{O}_5$ , их массы составляли 0,5 г  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , 1 г  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и 3 г  $\text{I}_2\text{O}_5$ . В опыте наблюдались бесцветные прозрачные кристаллы в виде плоских гексагональных призм размером до 1 мм. Массовый выход эксперимента был близок к 90%. Рентгеноспектральный анализ показал присутствие Cs, Ta и I в составе кристаллов [191]. Экспериментальный порошковый спектр подтверждался теоретическим, рассчитанным на основе .cif файла после определения структуры, и указывал на отсутствие в опыте иных фаз (Рисунок 35).



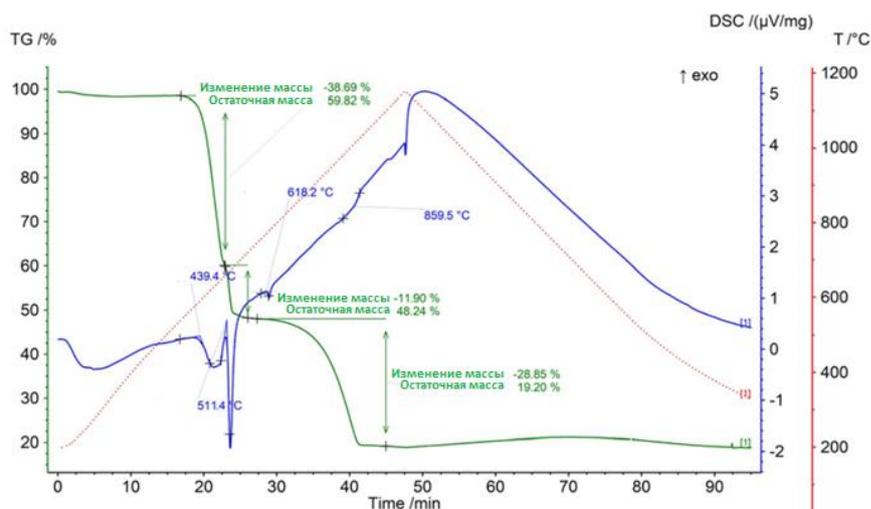
**Рисунок 35.** Экспериментальный (сверху) и теоретический (снизу) дифракционный спектр порошка кристаллов  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ , [191].

ИК-спектр исследуемого образца  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  представлен интенсивной полосой поглощения, состоящей из трех компонент с максимумами поглощения на  $639$ ,  $682$  и  $769$   $\text{cm}^{-1}$  (Рисунок 36). В соответствии со структурными данными (см.далее), первые две компоненты, вероятно, отвечают колебаниям (I–O–I) в слое  $\text{L1} \{ \text{Cs}_2\text{Ta}(\text{IO}_3)_6 \}^+_{\infty\infty}$ , а третья компонента отвечает симметричным (тип симметрии  $A_1$  для точечной группы симметрии  $C_{3v}$ ) и асимметричным (тип симметрии  $E$ ,  $C_{3v}$ ) валентным колебаниям связей O–I в изолированных группах  $[\text{IO}_3]^-$  [192].



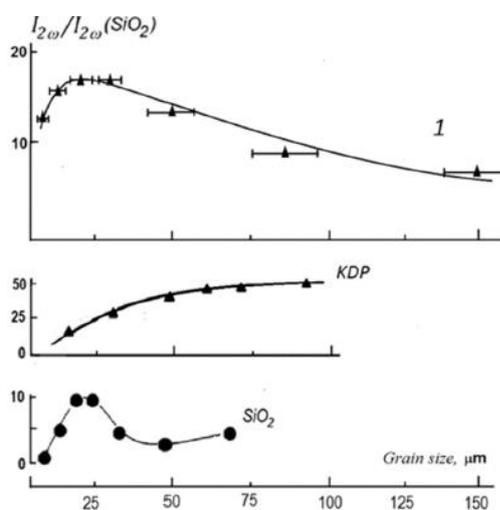
**Рисунок 36.** ИК-спектр поглощения кристаллов  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ ; \* – полосы поглощения парафинового масла [191]

Для определения температуры плавления проводили дифференциальный термический анализ  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_6$ , кривые ДТА/ТГ показаны на Рисунке 37. Кривая ДТА имеет четыре эндопика: первый соответствует температуре около 440 °С и показывает начало разложения образца. Наличие промежуточных эндотермических пиков при температурах 510 и 620 °С, совпадающих с потерей веса образца, указывает на многостадийный процесс разложения. Общая потеря веса исследуемого образца составляет более 80%, разложение образца полностью прекращается при 860 °С, а его масса стабилизируется. В диапазоне температур 50–1000 °С плавления не происходит.



**Рисунок 37.** Кривые ДТА/ТГ для нового иодата  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_6$ . [191]

Результаты теста на ГВГ для порошков  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  разной зернистости в сравнении с аналогичными зависимостями для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) и  $\alpha$ -кварца ( $\text{SiO}_2$ ) (Рисунок 38) показывают, что нелинейно-оптическая активность  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  невелика, однако по крайней мере в два раза выше, чем для  $\alpha$ -кварца ( $\sim 0.5 \times \text{KDP}$ ), а её наличие указывает на нецентросимметричность структуры.



**Рисунок 38.** Зависимость сигнала ГВГ от среднего размера зёрен в порошке  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  (1) в сравнении с  $\alpha$ -кварцем ( $\text{SiO}_2$ ) и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) [191]

Для определения кристаллической структуры  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  был отобран небольшой бесцветный прозрачный кристалл размерами  $0.165 \times 0.138 \times 0.083$  мм. Структура кристалла была решена прямыми методами в полярной пространственной группе  $P31c$ . Полученная модель с формулой  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  ( $Z = 2$ ) была электронейтральной. Согласно параметру Флэка, в кристалле имелся рацемический двойник, который был введён по матрице  $-100/0-10/00-1$ . Двойниковый компонент составил 0.328. Также было учтено поглощение в кристалле. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и результаты уточнения показаны в Таблице 28, координаты атомов в Таблице 29, основные межатомные расстояния Таблице 30. Данные о структуре  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  имеются в базе данных CCDC (ICSD) №2246049 [191].

**Таблица 28.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$

Формула	$\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$
$M$	1978.88
Сингония, пр.гр., $Z$	тригональная, $P31c$ , 2
$a$ , Å	8.0774(1)
$c$ , Å	23.4262(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	1323.67(3)
$D_x$ , г/см <sup>3</sup>	4.965
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	17.642
$\lambda$ , Å	0.71073
Пределы $\theta$ , °	2.91- 30.87
Число отражений измеренных / независимых с $I \geq 1.96 \sigma / R_{\text{int}}$	21164 / 2644 / 0.0481
Число параметров	110
$GOF (S)$	1.133
$R_{\text{all}}, R_{\text{gt}}, R_{\text{wgt}}$	0.0384, 0.0361, 0.0873
$\Delta\rho$ min / $\Delta\rho$ max, э/ Å <sup>3</sup>	-7.066/ 1.682

$$^1 R_{\text{gt}} = \Sigma. || F_o | - | F_c || / \Sigma | F_o | \text{ и } R_{\text{wgt}} = [\Sigma w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w (F_o^2)^2]^{1/2} \text{ для } F_o^2 > 2\sigma (F_o^2).$$

**Таблица 29.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$

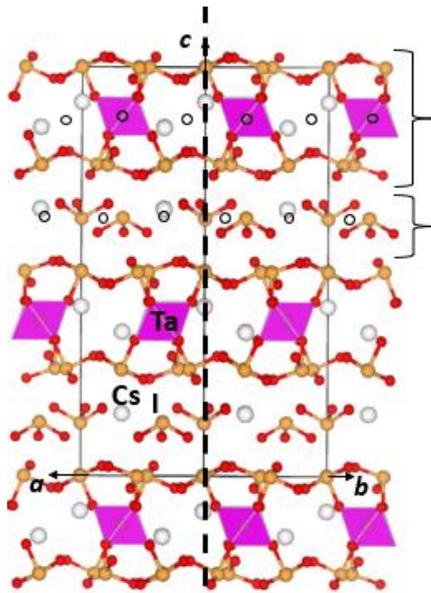
Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equ}}$ , Å <sup>2</sup>
I1	0.6667	0.3333	0.13162(5)	0.0196(2)
I2	0.88012(7)	0.67265(7)	0.26158(2)	0.01160(13)
I3	0.45888(8)	0.00075(7)	0.00020(2)	0.01239(13)
I5	1.0000	0.0000	0.12891(5)	0.0206(2)
Ta	0.6667	0.3333	0.38072(3)	0.01008(12)
Cs1	1.3333	0.6667	0.35321(6)	0.0290(3)

Cs2	1.3333	0.6667	0.15339(7)	0.0330(3)
Cs3	1.0000	0.0000	-0.08599(6)	0.0300(3)
O1	1.1750(13)	0.2135(12)	0.1656(3)	0.0295(18)
O2	0.7740(10)	0.5654(9)	0.3326(3)	0.0180(14)
O3	0.4566(9)	-0.1020(9)	-0.0728(3)	0.0148(13)
O4	0.9341(11)	0.4939(11)	0.2369(4)	0.0234(16)
O5	0.6588(13)	0.5291(12)	0.0964(4)	0.037(2)
O6	0.4101(11)	0.1771(11)	-0.0290(3)	0.0219(15)
O7	0.2279(11)	-0.1774(11)	0.0242(3)	0.0244(16)
O8	1.1050(11)	0.8446(11)	0.2931(3)	0.0221(15)

Таблица 30. Основные межатомные расстояния ( $d$ ) в структуре Cs<sub>3</sub>Ta(IO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>

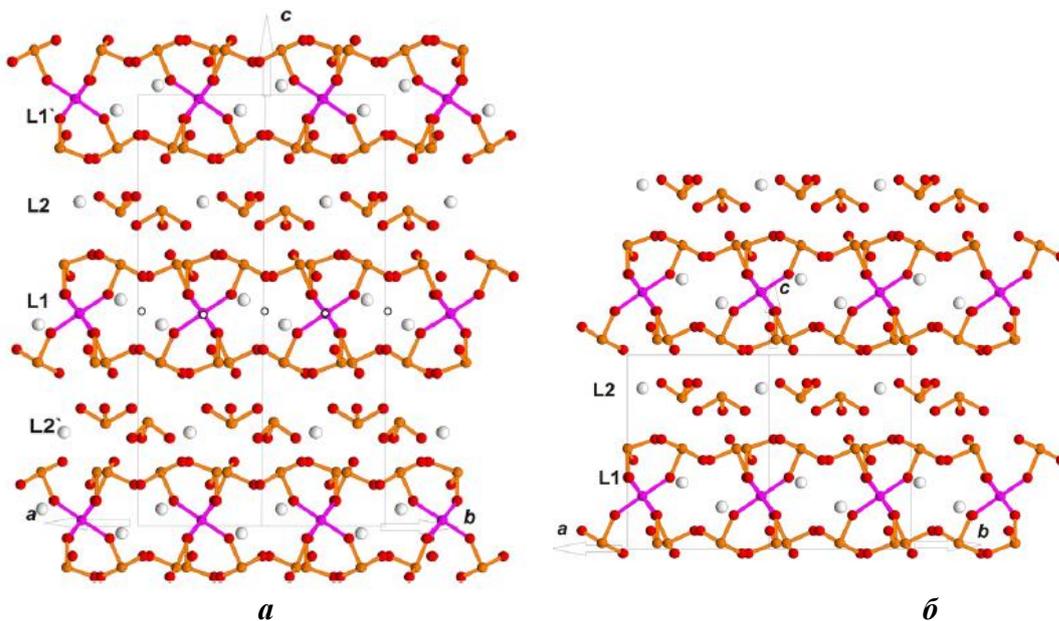
Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
I1 – O5 (x3)	1.812(8)	I5 – O1 (x3)	1.810(8)
Средн. I1 – O	1.812	Средн. I5 – O	1.810
I2 – O4	1.800(7)	I3 – O7	1.784(7)
I2 – O8	1.803(8)	I3 – O6	1.792(7)
I2 – O2	1.874(7)	I3 – O3	1.896(6)
<b>Средн. I2 – O</b>	<b>1.826</b>	<b>Средн. I3 – O</b>	<b>1.824</b>
Ta – O3 (x3)	1.952(6)	Cs1 – O8 (x3)	3.178(8)
Ta – O2 (x3)	1.978(6)	Cs1 – O6 (x3)	3.299(8)
		Cs1 – O3 (x3)	3.504(6)
<b>Средн. Ta – O</b>	<b>1.965</b>	<b>Средн. Cs1 – O</b>	<b>3.327</b>
Cs2 – O1 (x3)	3.230(8)	Cs3 – O6 (x3)	3.173(7)
Cs2 – O4 (x3)	3.417(7)	Cs3 – O8 (x3)	3.373(8)
Cs2 – O7 (x3)	3.541(8)	Cs3 – O2 (x3)	3.589(7)
<b>Средн. Cs2 – O</b>	<b>3.396</b>	<b>Средн. Cs3 – O</b>	<b>3.378</b>

Структура нового иодата Cs<sub>3</sub>Ta(IO<sub>3</sub>)<sub>8</sub> имеет слоистый характер и состоит из двух типов слоев. Первый слой L1 составлен из изолированных блоков [Ta(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], представляющих собой Ta-октаэдр, к вершинам которого присоединены иодатные группы; между блоками расположены атомы Cs (Рисунок 39). Формулу слоя можно представить как {Cs<sub>2</sub>Ta(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>}<sup>+</sup>. При детальном рассмотрении слой L1 оказывается практически centrosymmetrichnym: в центре октаэдра и между атомами Cs расположены псевдо-центры инверсии, которые не выполняются для всей структуры в целом. Группу симметрии  $\lambda$ -PO слоя L1 можно записать как  $P(\bar{3})11$ . Вторым слоем L2 с формулой {Cs(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sup>-</sup> состоит из изолированных иодатных групп и атомов цезия, и также псевдо-centrosymmetrichen, однако положение атомов Cs значительно нарушает один из центров инверсии, поэтому  $\lambda$ -PO слоя L2 соответствует пр.гр.  $P311$  без центра инверсии.



**Рисунок 39.** 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.

Пары слоёв L1-L2 в исследованной структуре  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  размножены скользящей плоскостью  $c$ . Согласно OD-теории, возможно существование двух потенциальных MDO-политипов на основе данной структуры: ацентричного, где слои L1 и L2 размножены простой трансляцией  $t$ , либо centrosимметричный, где слой L2 переходит в L2', подчиняясь псевдо-центрам инверсии слоя L1 (Рисунок 40аб).



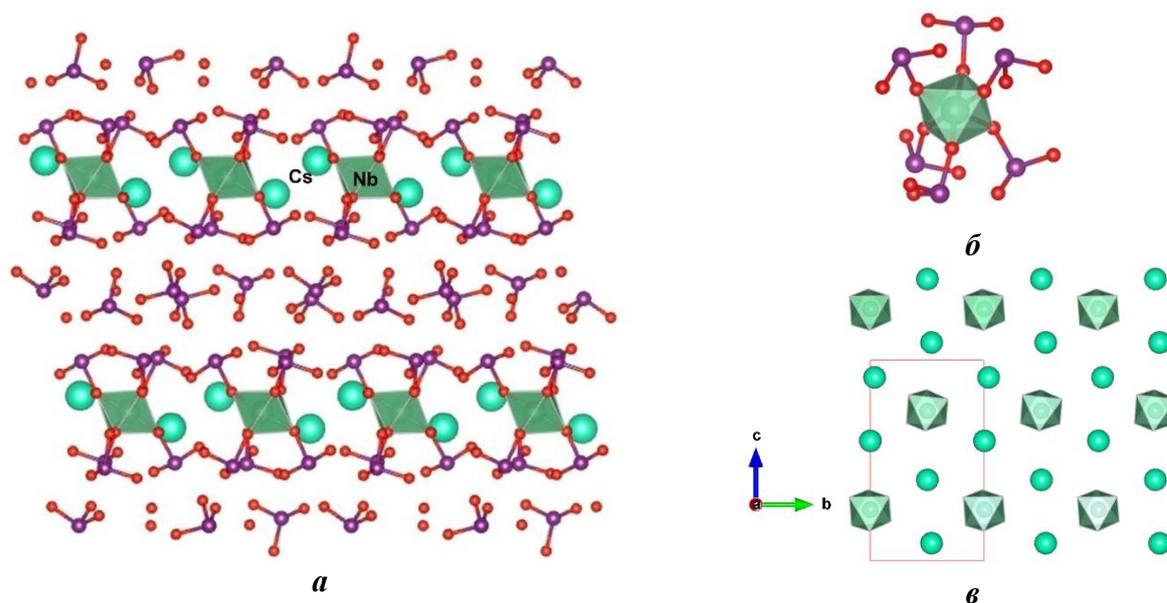
**Рисунок 40.** Структура предсказанных политипных разновидностей  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ : (а) centrosимметричной, пр.гр.  $P\bar{3}$ , показаны центры инверсии; (б) ацентричной, пр. гр.  $P3$  [191].

Исследованную структуру  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  вместе с предсказанными разновидностями можно представить как политипное OD-семейство с группоидом [191]:

	$\{\text{Cs}_2\text{Ta}(\text{IO}_3)_6\}^+$	$\{\text{Cs}(\text{IO}_3)_2\}^-$
$\lambda$ -PO	$P(\bar{3})11$	$P(3)11$
$\sigma$ -PO	$[c, t, \bar{1}]$ .	

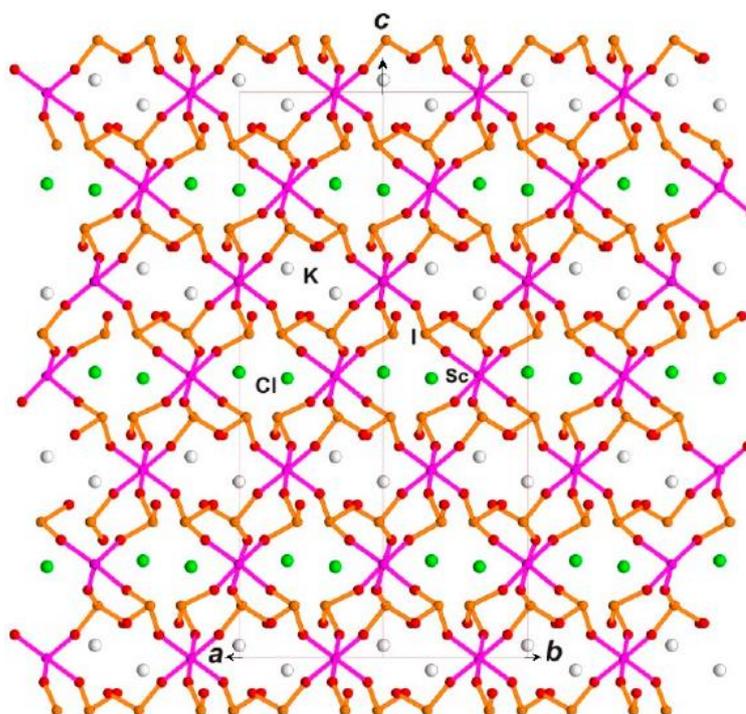
Слабая нелинейно-оптическая активность кристаллов  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ , несмотря на полярную пространственную группу, объясняется присутствием локальных псевдо-центров инверсии в слоях, а также в блоках  $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ . Таким образом, предсказанная centrosимметричная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

Среди известных иодатов наиболее близкой к новому  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  структурой обладает  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$ , кристаллизующийся в моноклинной пр.гр.  $P2_1$  [75]. Его структура также составлена из двух типов слоёв, в одном из которых находятся изолированные блоки  $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$  и катионы Cs, а второй содержит изолированные  $\text{IO}_3$ -группы (Рисунок 41а). Однако ни один из слоёв структуры  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$  не содержит локальных центров инверсии, и симметрия блока  $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$ , в отличие от псевдо-центросимметричного  $[\text{Ta}(\text{IO}_3)_6]$ , отвечает точечной группе 1 (Рисунок 41б). Кристаллы  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$  обладают высокой нелинейно-оптической активностью ( $6 \times \text{KDP}$ ), связанной с полярным расположением иодатных групп. При этом расположение Nb-октаэдров (без учёта  $\text{IO}_3$ -групп) и атомов Cs подчиняется псевдо-тройной оси (Рисунок 41в), что роднит структуру с тригональной  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$ .



**Рисунок 41.** Кристаллическая структура  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$  (а); ацентричный блок  $[\text{Nb}(\text{IO}_3)_6]$  в структуре  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$  (б); псевдо-тригональный слой из октаэдров  $\text{NbO}_6$  и атомов Cs без учёта  $\text{IO}_3$ -групп (в).

При анализе симметрии блоков  $[M(\text{IO}_3)]$  в структурах иодатов был обнаружен похожий на  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  случай: псевдоцентросимметричные блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  с точечной симметрией  $\bar{3}$  при полярной пр.гр.  $R3$  структуры имеются в  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$  [135]. В его структуре блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  объединены в каркас общими  $\text{IO}_3$ -группами, а в полостях каркаса на разных уровнях расположены атомы К и Cl (Рисунок 42). Для кристаллов  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$  авторами [135] описана достаточно высокая нелинейно-оптическая активность ( $2.5 \times \text{KDP}$ ), однако при детальном рассмотрении структуры нами не было обнаружено отклонений от центросимметричности, несмотря на указанную полярную группу  $R3$ . Произведённые по опубликованным структурным данным расчёты в SHELX в центросимметричной группе  $R\bar{3}$  показали итоговый R-фактор 0.0215, что подтверждает пропущенный центр инверсии в структуре  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$  и говорит о вероятном присутствии другой фазы при измерении сигнала ГВГ.



**Рисунок 42.** Структура  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$  в диагональной проекции [191].

Фазой, дающей сигнал ГВГ, предположительно может являться  $\text{KIO}_3$ , присутствовавший в шихте при синтезе  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ . Из-за наложения пиков, небольшая примесь  $\text{KIO}_3$  в порошке может быть незаметна на дифрактограмме, однако его кристаллы по разным оценкам обладают высокой нелинейно-оптической активностью [8]. Вероятным присутствием небольшого количества примеси  $\text{KIO}_3$  также можно объяснить высокий сигнал ГВГ у К-содержащих иодатов  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$  [135] и  $\text{K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$  [134], структуры которых составлены из псевдоцентросимметричных блоков  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  и  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$  с точечной группой  $2/m$  (Рисунок 31, см. выше).

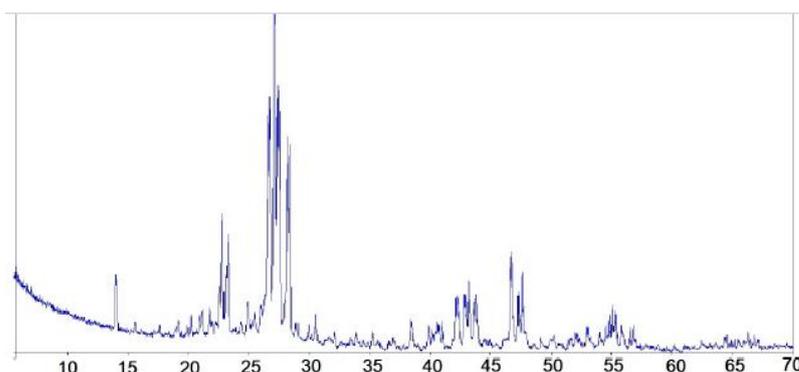
#### 4.9. Кристаллическая структура нового иодата $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ со смешанным каркасом из блоков $[Sc(IO_3)_6]$

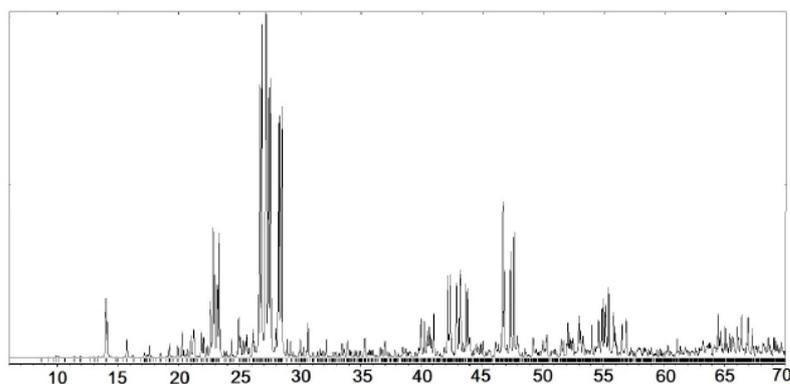
Кристаллы нового иодата  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  получены из исходных компонентов  $Sc_2O_3:Cs_2CO_3:I_2O_5$  в массовом соотношении 1:4:8. Суммарный выход эксперимента был близок к 95%. В продуктах опыта наблюдались две фазы, различные по морфологии: бесцветные прозрачные плоскопризматические гексагональные кристаллы размером до 0.5 мм, а также бледно-розовые прозрачные изометричные кристаллы до 2 мм (Рисунок 43). Объёмное соотношение фаз составляло ~1:5. Рентгеноспектральный анализ показал присутствие в составе первой фазы Sc и I, в составе второй фазы – Cs, Sc и I. Параметры элементарной ячейки первой фазы отвечали известному соединению  $Sc(IO_3)_3$  с пр.гр.  $R\bar{3}$ , что коррелирует с формой кристаллов [39]. Для второй фазы была зарегистрирована моноклинная ячейка с параметрами  $a = 21.4044(3)$ ,  $b = 10.86740(14)$ ,  $c = 17.5707(3)$  Å,  $\beta = 108.335(2)^\circ$ , для которой не нашлось совпадений в структурных базах [193].



**Рисунок 43.** Бесцветный прозрачный кристалл  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  размерами  $0.230 \times 0.195 \times 0.140$  мм, отобранный для рентгеноструктурного эксперимента [193].

Рентгенофазовый анализ порошка предварительно отобранных кристаллов второй фазы также не выявил совпадений. Рассчитанный по структурным данным теоретический порошковый дифракционный спектр  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  соотносится с экспериментальным и указывает на отсутствие примесей в порошке (Рисунок 44 аб).

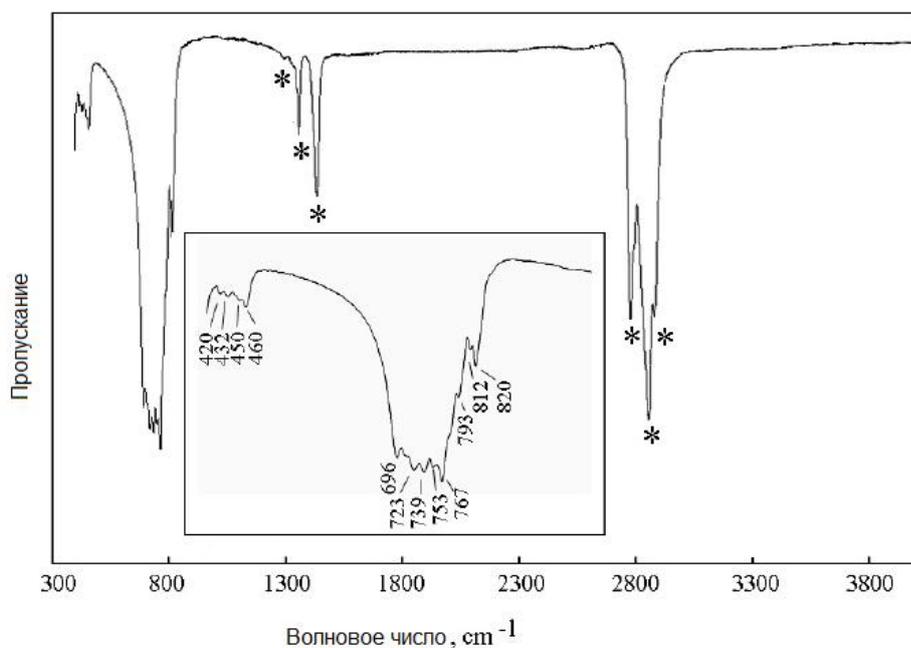




б

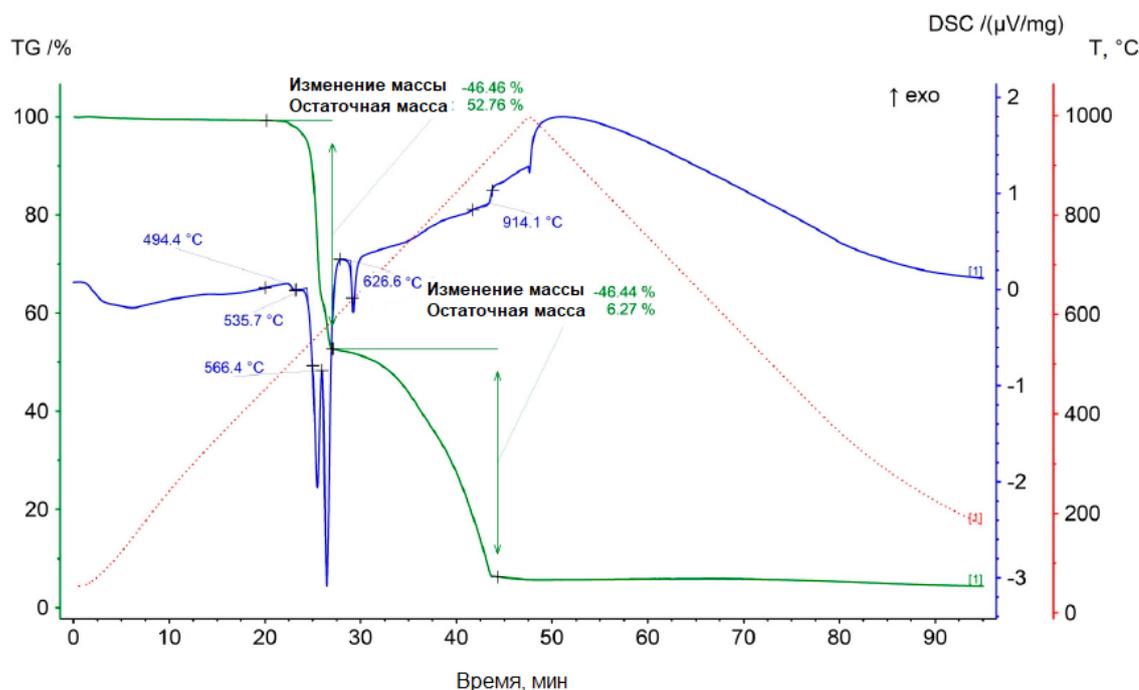
**Рисунок 44.** Экспериментальный (а), полученный с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  излучения в интервале  $2\theta$  6–70.0 °, и теоретический (б) спектры порошковой дифракции для  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  [193].

Тесты на ГВГ не выявили сигнала, что указывало на centrosymmetry кристаллов. ИК-спектр  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  (Рисунок 45) представлен двумя широкими многокомпонентными полосами поглощения. Согласно [192, стр.189], высокочастотная полоса с максимумами поглощения на 696, 723, 739, 753, 767, 793, 812 и 820  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям связей O-I в «зонтиках»  $[\text{IO}_3]^-$ , а сложную полосу поглощения с низкой интенсивностью и максимумами поглощения при 420, 432, 450 и 460  $\text{cm}^{-1}$  можно отнести к трансляционным колебаниям катион-кислород [193].



**Рисунок 45.** ИК-спектр поглощения  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ ; \*- полосы поглощения вазелинового масла [193].

ДТА анализ (Рисунок 46) показывает, что разложение  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  начинается при температуре  $494.4^\circ\text{C}$  с резкой потерей массы и последовательным образованием промежуточных фаз, стабильных до  $536$  и  $566^\circ\text{C}$ . При дальнейшем нагревании конечная стабильная фаза плавится при температуре  $626.6^\circ\text{C}$ , далее при росте температуры до  $914^\circ\text{C}$  происходит разложение расплава с возрастающей скоростью. Потеря массы при этом достигает  $94\%$  от исходной.



**Рисунок 46.** Данные ДТА/ТГ для нового иодата  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ .

Для рентгеноструктурного исследования  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  был отобран небольшой бесцветный прозрачный кристалл размерами  $0.230 \times 0.195 \times 0.140$  мм. Структура кристалла была определена прямыми методами в моноклинной пространственной группе  $P2_1/c$ . Было предложено считать содержимое элементарной ячейки аналогичным  $\text{K}_8\text{Ce}_2\text{I}_{18}\text{O}_{53}$ , поскольку это соединение имело схожие параметры и объем ячейки [194]. Всего было идентифицировано 5 позиций атомов Cs, 9 позиций I и 3 позиции Sc. Все атомы I имели зонтичную координацию из трёх атомов O, расстояния I-O отвечали стандартным. Атомы Sc имели октаэдрическую координацию, две из трёх позиций Sc являлись частными (2a и 2b) в центрах инверсии. Общее количество атомов кислорода составило 33, все находились в общих положениях. Итоговая структурная модель соответствовала формуле  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ ,  $Z = 4$ , и подтверждалась суммой валентных усилий по Полингу. Уточнение модели было выполнено с учётом поглощения в кристалле. Кристаллографические данные, координаты атомов и основные межатомные расстояния представлены в Таблицах 28-30 соответственно. Данные о структуре размещены в базе CCDC (ICSD) № 2285771 [193].

**Таблица 28.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры Cs<sub>5</sub>[Sc<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Формула	Cs <sub>5</sub> [Sc <sub>2</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub> ](IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .
<i>M</i>	2678.37
Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	моноклинная, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> , 4
<i>a</i> , Å	21.4044(3)
<i>b</i> , Å, β, °	10.8674(1), 108.335(2)
<i>c</i> , Å	17.5707(3)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3879.63(10)
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	4.586
<i>μ</i> , мм <sup>-1</sup>	13.828
<i>λ</i> , Å	0.71073
Пределы θ, °	2.60- 30.82
Число отражений измеренных / независимых с <i>I</i> ≥ 1.96 σ / <i>R</i> <sub>int</sub>	35370 / 11043 / 0.0481
Число параметров	463
<i>GOF</i> ( <i>S</i> )	1.145
<i>R<sub>I</sub></i> , <i>wR</i> <sub>2</sub> <sup>1</sup> [ <i>I</i> > 2σ ( <i>I</i> )]	0.0396, 0.0842
Δρ min / Δρ max, э/ Å <sup>3</sup>	-5.170/ 1.654

<sup>1</sup>  $R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  и  $wR_2 = [\sum w (F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w (F_o^2)^2]^{1/2}$  для  $F_o^2 > 2\sigma (F_o^2)$ .

**Таблица 29.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре Cs<sub>5</sub>[Sc<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>9</sub>](IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Атом	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>equ</sub></i> , Å <sup>2</sup>
I1	0.05126(2)	0.19953(4)	0.17631(2)	0.01039(8)
I2	-0.25840(2)	0.52037(4)	0.00814(3)	0.01322(9)
I3	-0.45165(2)	0.26200(4)	-0.35185(3)	0.01352(9)
I4	-0.11550(2)	0.26107(4)	-0.00650(2)	0.01286(9)
I5	-0.29508(2)	0.27463(4)	-0.17225(3)	0.01582(9)
I6	-0.36355(2)	0.79144(4)	0.00693(2)	0.01309(9)
I7	0.15803(2)	0.47752(4)	0.16145(3)	0.01390(9)
I8	0.08250(2)	0.44504(4)	0.34586(2)	0.01182(9)
I9	-0.33246(2)	0.53679(4)	0.19024(3)	0.01494(9)
I10	-0.43912(2)	0.01205(4)	-0.17383(3)	0.01477(9)
I11	-0.28091(3)	0.11527(5)	0.05620(3)	0.03087(13)
Cs1	0.04634(2)	0.09965(5)	0.40967(3)	0.02713(11)

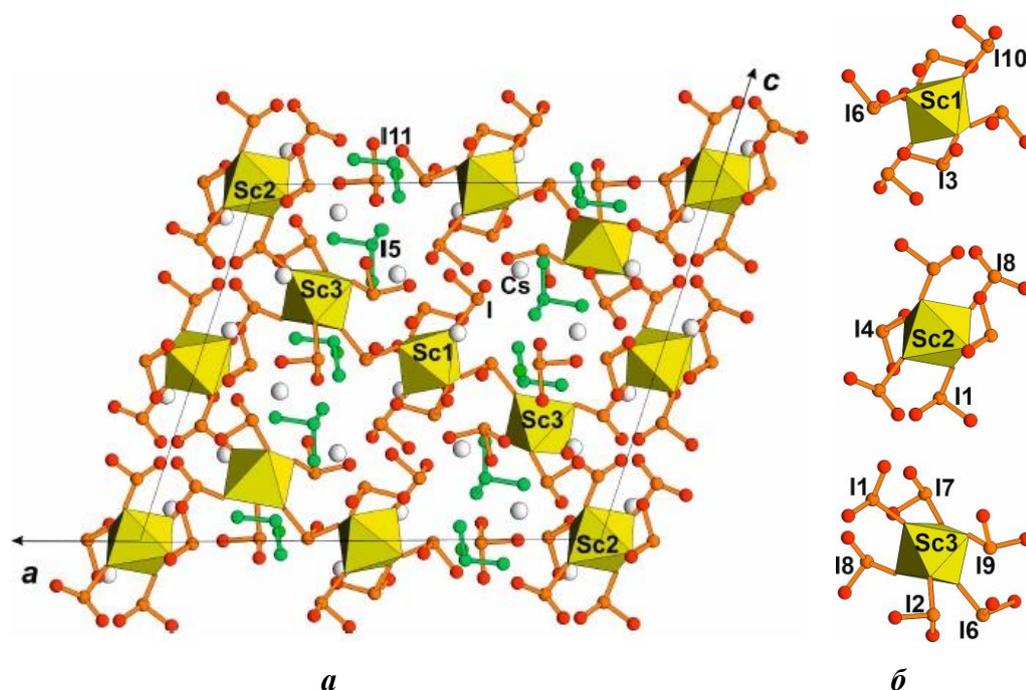
Cs2	0.19836(2)	0.11145(5)	0.08082(3)	0.02584(11)
Cs3	-0.45916(3)	0.37357(6)	-0.07989(3)	0.03748(13)
Cs4	-0.36793(2)	0.61728(5)	-0.25495(4)	0.03553(14)
Cs5	0.12455(3)	-0.15773(6)	0.25676(4)	0.04434(15)
Sc1	0.5000	0.5000	0.5000	0.0108(3)
Sc2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0102(3)
Sc3	0.21296(5)	0.2487(1)	0.32488(7)	0.0102(2)
O1	-0.29124(2)	0.8352(4)	0.0904(3)	0.0186(10)
O2	-0.2797(2)	0.6702(4)	0.2251(3)	0.0170(10)
O3	0.1509(2)	0.3352(5)	0.3782(3)	0.0204(11)
O4	-0.3761(2)	0.6392(4)	0.0372(3)	0.0217(11)
O5	0.1340(2)	0.1635(4)	0.2405(3)	0.0169(10)
O6	0.0115(2)	0.0886(5)	0.2204(3)	0.0209(11)
O7	0.2139(2)	0.3907(4)	0.2447(3)	0.0220(11)
O8	-0.5409(2)	0.2586(5)	-0.3811(3)	0.0264(12)
O9	-0.4208(2)	0.8758(5)	0.0436(3)	0.0250(12)
O10	0.0259(2)	0.3402(5)	0.2800(3)	0.0214(11)
O11	-0.4324(3)	0.1645(5)	-0.2099(3)	0.0304(13)
O12	-0.4021(2)	0.5993(5)	0.2129(3)	0.0282(12)
O13	-0.0789(2)	0.3799(5)	-0.0495(3)	0.0243(12)
O14	-0.2263(2)	0.5819(5)	0.1108(3)	0.0206(10)
O15	0.0551(2)	0.4202(5)	0.4326(3)	0.0255(12)
O16	0.0565(2)	0.1062(4)	0.0929(3)	0.0195(11)
O17	-0.0667(2)	0.2739(6)	0.0964(3)	0.0316(14)
O18	-0.3218(2)	0.3177(5)	-0.2756(3)	0.0297(13)
O19	-0.4417(2)	0.3638(5)	-0.4299(3)	0.0226(11)
O20	-0.1807(2)	0.4720(5)	0.0014(3)	0.0263(12)
O21	-0.2716(2)	0.6632(5)	-0.0468(3)	0.0259(12)
O22	-0.3038(3)	0.4242(5)	-0.1307(3)	0.0316(13)
O23	0.1120(2)	0.3520(5)	0.1041(3)	0.0271(12)
O24	-0.5163(2)	-0.0382(5)	-0.2412(3)	0.0265(12)
O25	-0.4336(2)	0.1193(5)	-0.3909(3)	0.0277(12)
O26	-0.2072(2)	0.2682(5)	-0.1544(3)	0.0282(13)
O27	-0.4688(3)	0.0594(5)	-0.0928(3)	0.0294(12)
O28	-0.0771(2)	0.1303(5)	-0.0384(3)	0.0306(13)
O29	0.1045(3)	0.5314(5)	0.2147(3)	0.0322(14)
O30	-0.2955(3)	0.4457(6)	0.2771(4)	0.054(2)
O31	-0.3160(3)	0.0357(7)	-0.0373(4)	0.056(2)
O32	-0.1952(3)	0.1022(7)	0.0673(5)	0.058(2)
O33	-0.2958(4)	0.2714(7)	0.0266(6)	0.097(4)

Таблица 30. Основные межатомные расстояния ( $d$ ) в структуре  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$ .

Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å	Связь	$d$ , Å
I1 – O6	1.787(5)	I2 – O20	1.784(4)	I3 – O25	1.786(5)
I1 – O16	1.815(4)	I2 – O21	1.803(5)	I3 – O8	1.817(4)
I1 – O5	1.818(4)	I2 – O14	1.842(5)	I3 – O19	1.826(5)
Ср. I1 – O	1.807	Ср. I2 – O	1.810	Ср. I3 – O	1.810
I4 – O17	1.787(5)	I5 – O18	1.786(5)	I6 – O4	1.783(5)
I4 – O13	1.796(5)	I5 – O26	1.808(4)	I6 – O9	1.804(4)
I4 – O28	1.817(5)	I5 – O22	1.815(5)	I6 – O1	1.828(4)
Ср. I4 – O	1.800	Ср. I5 – O	1.803	Ср. I6 – O	1.805
I7 – O29	1.790(5)	I8 – O10	1.795(5)	I9 – O30	1.783(6)
I7 – O23	1.795(5)	I8 – O15	1.817(5)	I9 – O12	1.794(5)
I7 – O7	1.832(4)	I8 – O3	1.836(4)	I9 – O2	1.822(4)
Ср. I7 – O	1.806	Ср. I8 – O	1.816	Ср. I9 – O	1.800
I10 – O24	1.788(5)	I11 – O33	1.773(7)	Sc3 – O3	2.075(4)
I10 – O11	1.796(5)	I11 – O32	1.789(6)	Sc3 – O2	2.080(4)
I10 – O27	1.808(5)	I11 – O31	1.799(7)	Sc3 – O5	2.082(4)
Ср. I10 – O	1.797	Ср. I11 – O	1.787	Sc3 – O1	2.083(4)
Sc1 – O27(x2)	2.050(5)	Sc2 – O16(x2)	2.053(4)	Sc3 – O7	2.095(5)
Sc1 – O19(x2)	2.074(5)	Sc2 – O15(x2)	2.104(5)	Sc3 – O14	2.107(5)
Sc1 – O9(x2)	2.113(5)	Sc2 – O28(x2)	2.117(5)	Ср. Sc3 – O	2.087
Ср. Sc1 – O	2.079	Ср. Sc2 – O	2.091		
Cs1 – O13	2.992(4)	Cs2 – O21	3.066(5)	Cs3 – O12	3.163(5)
Cs1 – O20	3.132(5)	Cs2 – O16	3.110(4)	Cs3 – O24	3.169(5)
Cs1 – O6	3.173(5)	Cs2 – O30	3.245(6)	Cs3 – O25	3.193(5)
Cs1 – O23	3.302(5)	Cs2 – O31	3.269(6)	Cs3 – O11	3.395(6)
Cs1 – O13	3.339(5)	Cs2 – O23	3.301(6)	Cs3 – O27	3.424(6)
Cs1 – O29	3.362(5)	Cs2 – O15	3.359(5)	Cs3 – O25	3.453(5)
Cs1 – O10	3.404(5)	Cs2 – O2	3.365(5)	Ср. Cs3 – O	3.300
Cs1 – O15	3.505(6)	Cs2 – O3	3.431(5)		

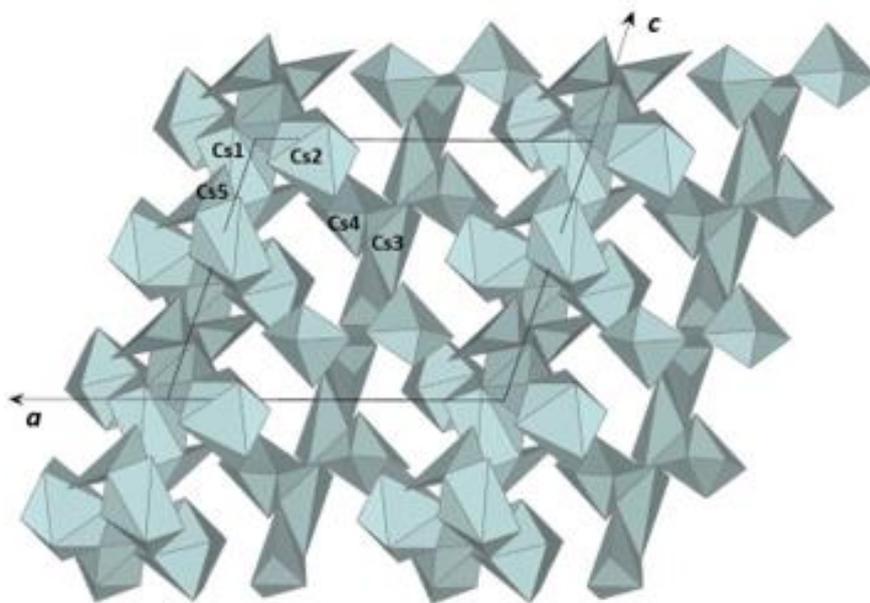
Cp. Cs1 – O	3.276	Cs2– O32	3.473(8)		
Cs4 – O24	2.982(5)	Cp. Cs2–O	3.291		
Cs4 – O22	3.028(5)	Cs5 – O10	3.078(4)		
Cs4 – O2	3.073(5)	Cs5 – O26	3.132(5)		
Cs4 – O12	3.174(5)	Cs5 – O17	3.279(5)		
Cs4 – O7	3.245(5)	Cs5 – O29	3.456(6)		
Cs4 – O9	3.361(5)	Cs5 – O5	3.514(5)		
Cs4 – O18	3.454(6)	Cs5 – O6	3.529(5)		
Cp. Cs 4 – O	3.188	Cp. Cs5 – O	3.331		

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  $IO_3$  (Рисунок 47а). 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 centrosимметричные блоки, в то время как Sc3 находится в общем положении, и в образованном им блоке отсутствует центр инверсии (Рисунок 47б).



**Рисунок 47.** Структура  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  в проекции  $ac$  (а), зеленым цветом показаны изолированные иодатные группы; отдельные блоки  $[Sc(IO_3)_6]$  различной симметрии и топологии, формирующие каркас в структуре  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  (б) [193].

Пять независимых атомов Cs в структуре  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  координированы атомами O на расстояниях 3.529 Å и формируют полиэдры с различными координационными числами (КЧ) = 8, 9, 6, 7, и 6 для Cs1, Cs2, Cs3, Cs4, и Cs5 соответственно. В полиэдрическом представлении атомы Cs образуют собственный каркас (Рисунок 48), пересекающийся с каркасом из блоков  $[Sc(IO_3)_6]$ .



**Рисунок 48.** Каркас из полиэдров Cs в структуре  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$ , проекция  $ac$  [193].

Структура нового иодата  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  является редким примером конденсации блоков  $[M(IO_3)_6]$  в каркас при наличии в структуре крупных щелочных катионов. Имеется некоторое сходство со структурой известного  $KSc(IO_3)Cl$  [195], однако в ней трёхмерный каркас, составленный также из блоков  $[Sc(IO_3)_6]$ , имеет иную топологию [89].

#### 4.10. Структура новой тригональной разновидности $Cs_2HfIn(IO_3)_6$ и сравнительный кристаллохимический анализ структур иодатов на основе фундаментальных строительных блоков $[M(IO_3)_6]$

Синтез новой структурной разновидности  $Cs_2HfIn(IO_3)_6$  осуществлялся в системе  $In(NO_3)_3 : I_2O_5 : CsCO_3$ , взятых в весовых соотношениях 1 : 6 : 1. В опыте наблюдались бесцветные прозрачные кристаллы различной морфологии: крупные ограниченные уплощённые октаэдры (первая фаза) и более мелкие кристаллы в форме искаженных кубов (вторая фаза). Обе фазы были представлены как одиночными кристаллами, так и их сростками. Рентгеноспектральный анализ показал присутствие In и I для первой фазы и Cs, In, I для второй [89]. Параметры элементарных ячеек, определенные на небольших, достаточно совершенных прозрачных монокристаллах описанной морфологии показали, что первая фаза представляет собой известное соединение  $\beta$ -

$\text{In}(\text{IO}_3)_3$ , пр.гр.  $R\bar{3}$  [126]. Вторая фаза обладала также тригональной ячейкой с параметрами  $a = 11.8999(4)$ ,  $c = 11.6513(5)$  Å, что позволило провести аналогию с семейством известных тригональных иодатов общей формулой  $A_nM(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}^+, \text{Ag}, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$ ;  $M = \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Pt}, \text{Ga}, \text{In}$ ;  $n = 1, 1.5, 2$ ) [10-13, 128-133], изоструктурных  $\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$ . Однако среди них не было соединения, содержащего в составе Cs и In, что дало основание для определения структуры.

Трёхмерный экспериментальный набор интенсивностей для определения структуры был получен для прозрачного монокристалла в форме искажённого куба с размерами  $0.222 \times 0.194 \times 0.173$  мм. Малый размер кристалла определил долю зарегистрированной обратной решётки по углу рассеяния  $\theta$  как 0.941, однако число отражений было достаточным для выполнения уточнения. Определение структуры прямыми методами подтвердило ожидаемую модель. В ней имелась одна частная позиция для атома In в центре инверсии, одна общая позиция для атома I и одна позиция для атома Cs на тройной оси; три атома O1-3 занимали общие позиции в группе  $R\bar{3}$ . Однако полученная формула  $\text{Cs}_2\text{In}(\text{IO}_3)_6$  обладала недостатком одного положительного заряда при  $Z = 3$ . Расчёт локального баланса валентных усилий на атомах дал следующие величины:  $V_{\text{Cs}} = 1.31$ ,  $V_{\text{In}} = 3.25$ ,  $V_{\text{I}} = 5.12$ ,  $V_{\text{O1}} = 2.00$ ,  $V_{\text{O2}} = 2.22$ ,  $V_{\text{O3}} = 2.01$  [89,174,195].

Поглощение было небольшим, и попытка ввести на него поправку с учётом огранки кристалла не улучшила результат. На разностном синтезе выявлялся единственный пик на расстоянии 0.96 Å от O1, потенциально отвечающий атому водорода в общем положении, что требовало его статистической заселённости. Он составлял ОН-группу с атомом O1, что искажало баланс валентностей на данном атоме. Более вероятным является положение Н в центре инверсии с координатами  $1/3, 1/6, 1/6$ , что согласуется с предложенной позицией атома Н в триклинном  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  [89, 136].

Введение анизотропных тепловых смещений всех атомов на заключительном этапе уточнения позволило получить хорошие показатели; параметры эксперимента и результаты уточнения структуры приведены в Таблице 31, координаты атомов – в Таблице 32, межатомные расстояния – в Таблице 33. Полная информация о структуре находится в базе данных CCDC (ICSD) № 2331747 [89].

**Таблица 31.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$

Химическая формула	$\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$
$M$	1430.04
Сингония, пр. гр., $Z$	Тригональная, $R\bar{3}$ , 3
$a, c$ , Å	11.8999(4), 11.6513(5)

$V, \text{Å}^3$	1428.8(1)
$D_x, \text{г/см}^3$	4.986
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	Mo-K $\alpha$ , 0.71073
$\mu, \text{мм}^{-1}$	14.814
$T, \text{К}$	293(2)
Размер образца, мм	0.222 × 0.194 × 0.173
Дифрактометр	XCalibur S
Тип сканирования	$\omega$
$\theta_{\text{max}}, ^\circ$	30.589
Пределы $hkl$	$-16 \leq h \leq 12; -15 \leq k \leq 16; -13 \leq l \leq 16$
Число рефлексов измеренных / усредненных/ независимых с $I \geq 1.96\sigma$ / $R_{\text{уср}}$	4107 / 921 / 862 / 0.038
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	$1/[\sigma^2(Fo)^2 + (0.0276P)^2 + 26.5475P]$ , $P = [(Fo)^2 + 2(Fc)^2]/3$
Число параметров	42
$R_{\text{all}}$	0.0346
$R_{\text{gt}}, R_{\text{wgt}}$	0.0315, 0.0735
$S$	1.203
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	-2.539 / 0.840

**Таблица 32.** Координаты базисных атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре  $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}, \text{Å}^2$
Cs	0.00000	0.00000	0.15978(5)	0.0185(1)
In	0.00000	0.00000	0.50000	0.0101(2)
I	0.07339(4)	0.35971(4)	0.05340(3)	0.0170(1)
O1	0.1227(5)	0.2743(5)	-0.0427(5)	0.032(1)
O2	0.2248(5)	0.5123(4)	0.0495(4)	0.025(1)
O3	0.0968(5)	0.3020(5)	0.1892(4)	0.031(1)

**Таблица 33.** Основные межатомные расстояния между катионами и анионами для  $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$

Связь	Расстояние, Å	Связь	Расстояние, Å
Cs – O2 (×3)	3.070(5)	I – O1	1.796(5)
Cs – O1 (×3)	3.144(5)	I – O2	1.810(4)
Cs – O3 (×3)	3.197(5)	I – O3	1.801(5)
<b>ср. Cs – O</b>	<b>3.137</b>	<b>ср. I – O</b>	<b>1.802</b>
In – O2 (×6)	2.129(4)		

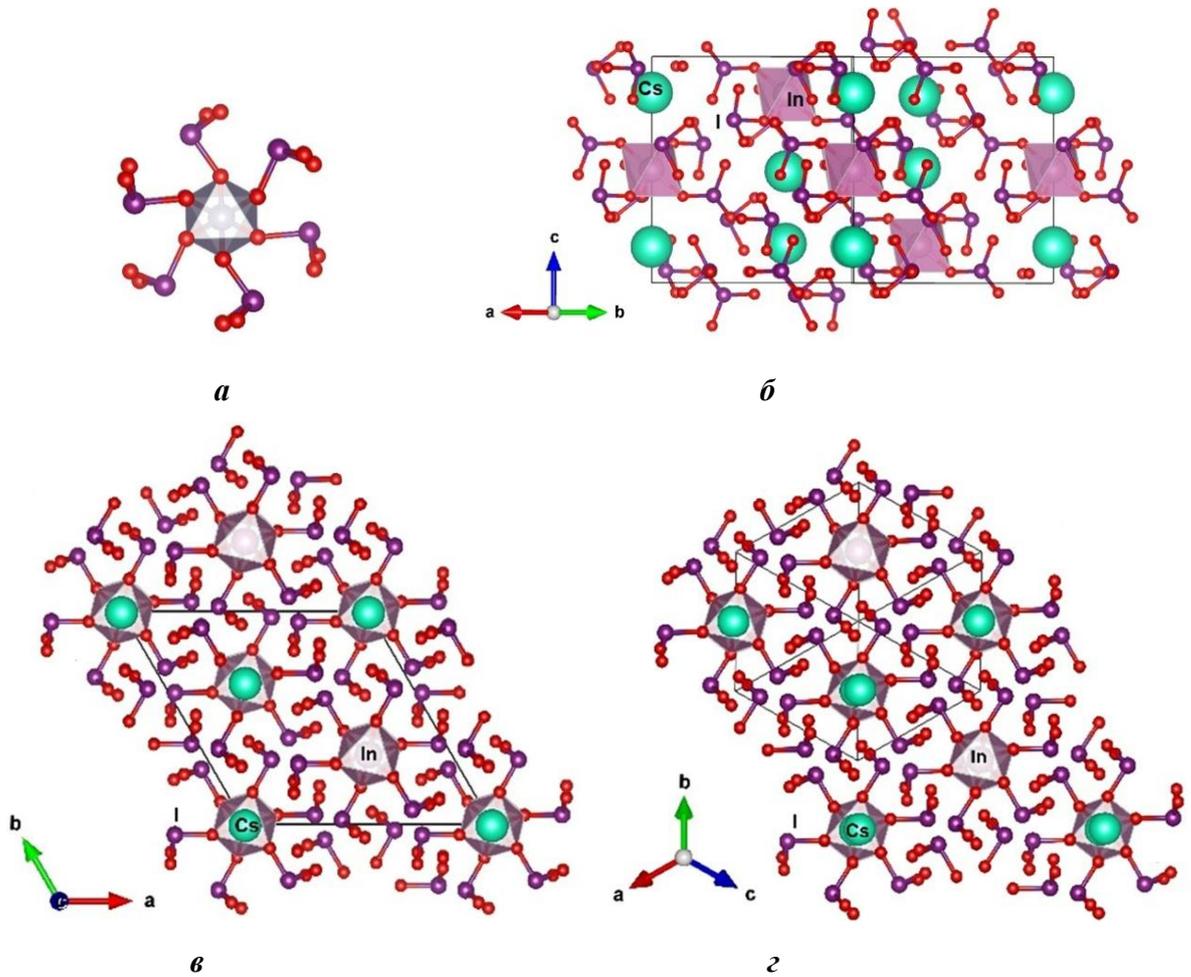
Рентгеноструктурный анализ подтвердил структурную аналогию, что позволило отнести новую тригональную модификацию  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  с пр.гр.  $R\bar{3}$  к упомянутому выше семейству иодатов с общей формулой  $A_nM(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$ ;  $M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$ ;  $n = 1, 1.5, 2$ ). Структуры семейства составлены из изолированных блоков  $[M(\text{IO}_3)_6]$ , содержащих центральный  $M$ -октаэдр и шесть групп  $\text{IO}_3$  (Рисунок 49а). В структуре  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  межатомные расстояния In-O в октаэдре и I-O в иодатных группах отвечают стандартным (Таблица 33), атомы Cs расположены между блоками  $[\text{In}(\text{IO}_3)_6]$ , с типичными межатомными расстояниями Cs-O (Рисунок 49б) [89].

Исследованная ранее и представленная в литературе [136] структурная модификация  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  с той же формулой обладает более низкой симметрией  $P\bar{1}$  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, однако точность определений не позволяет перейти к ромбоэдрической системе. При этом проекции структур новой тригональной разновидности  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  с пр.гр.  $R\bar{3}$  вдоль тройной оси и известной триклинной фазы с псевдоромбоэдрической ячейкой и пр.гр.  $P\bar{1}$  вдоль псевдо-тройной оси практически совпадают (Рисунок 49в,г). Проблема заряда формулы в триклинной модификации, как и в нашем случае, снималась заданием атома H в позицию свободного центра инверсии [89,136].

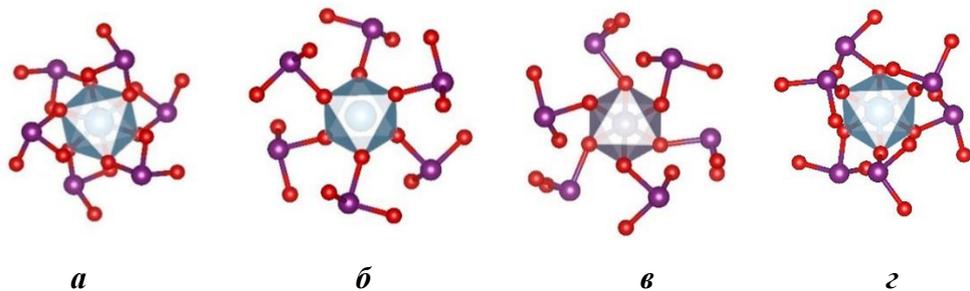
Изоструктурные  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  с триклинными пр.гр.  $P\bar{1}$ , как сообщалось в [136], были получены в гидротермальных условиях при температуре 200 С°. Более высокая температура синтеза в случае тригональной модификации  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ , очевидно, способствует симметризации структуры, а псевдоромбоэдрические структуры с общей формулой  $A_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) (пр. гр.  $P\bar{1}$ ) можно определить как подсемейство основного семейства структур с тригональной симметрией (пр.гр.  $R\bar{3}$ ) и общей формулой  $A_nM(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$ ;  $M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$ ;  $n = 1, 1.5, 2$ ).

Симметрию (или псевдосимметрию в случае триклинных  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  и  $\text{Rb}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ ) блока  $[M(\text{IO}_3)_6]$  в структурах семейства можно охарактеризовать центросимметричной точечной группой  $\bar{3}$  (Рисунок 49а). Изолированные блоки  $[\text{Ti}(\text{IO}_3)_6]$  и  $[\text{Sn}(\text{IO}_3)_6]$  с той же симметрией  $\bar{3}$  имеются в структурах  $\text{SrTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SrSn}(\text{IO}_3)_6$  (и изоструктурном ему  $\alpha\text{-BaTi}(\text{IO}_3)_6$ ) с пр. гр.  $R\bar{3}$  [130,196], близких к структурам описанного выше тригональному семейству, однако конфигурация блоков в них (Рисунок 50а,б) отличается от конфигурации блоков в семействе  $A_nM(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ag}, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}$ ;  $M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}, \text{Pt}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$ ;  $n = 1, 1.5, 2$ ) (Рисунок 49а), что не позволяет включить в него данные иодаты. Структуры  $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [196] и  $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [12] также близки к исследованной структуре  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ ,

однако характеризуются полярной пр. гр.  $R\bar{3}$ , содержат изолированные ацентричные блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{Ge}, \text{Ti}$ ) (Рисунок 50в,г) и проявляют нелинейно-оптическую активность.

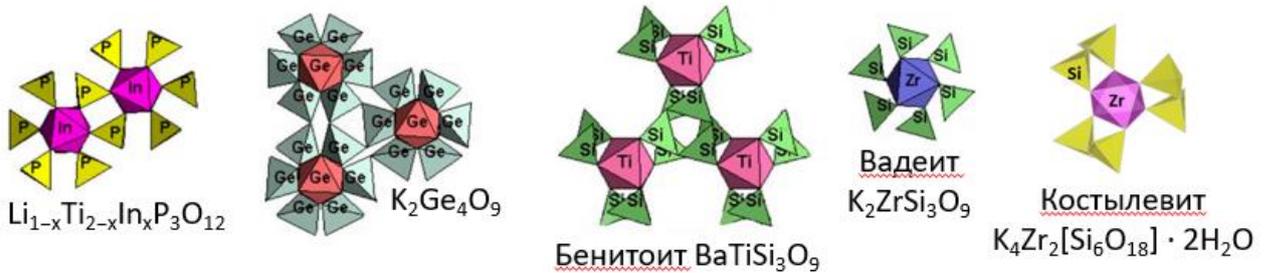


**Рисунок 49.** Центросимметричные блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$  с симметрией  $\bar{3}$  в структурах семейства  $A_nM(\text{IO}_3)_6$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}, \text{Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ba}, \text{Sn}^{2+}; M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Pt}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mo}^{4+}, \text{Ga}, \text{In}$ ) (а); боковая проекция структуры тригональной модификации  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  (б); проекции структур тригональной модификации  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  вдоль тройной оси (в) и псевдоромбоэдрической триклинной модификации  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  вдоль псевдо-тройной оси (г) [89].



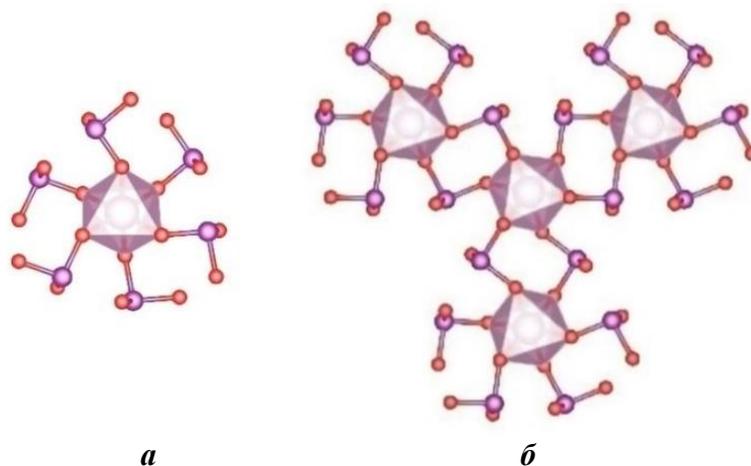
**Рисунок 50.** Центросимметричные блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{Ti}, \text{Sn}^{4+}$ ) с симметрией  $\bar{3}$  в структурах иодатов  $\text{SrSn}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\alpha\text{-BaTi}(\text{IO}_3)_6$  (а), и в структуре  $\text{SrTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б), и ацентричные блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{Ge}, \text{Ti}$ ) с симметрией 3 в структурах  $\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (в) и  $\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (г) [89].

Блоки  $[M(TO_3)_6]$  с различными  $M$ -катионами и  $T = P, Si, Ge$  [139, 197], близкие по топологии к блокам  $[M(IO_3)_6]$  в структурах иодатов, как было отмечено ранее (см. Главу 1, Главу 2), можно выделить в структурах различных природных и синтетических фосфатов, силикатов и германатов, включая структуры минерала костылевита  $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$  и его нового силикат-германатного аналога  $Ba_2In_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})_6O_{18} \cdot 2H_2O$  (Рисунок 51).

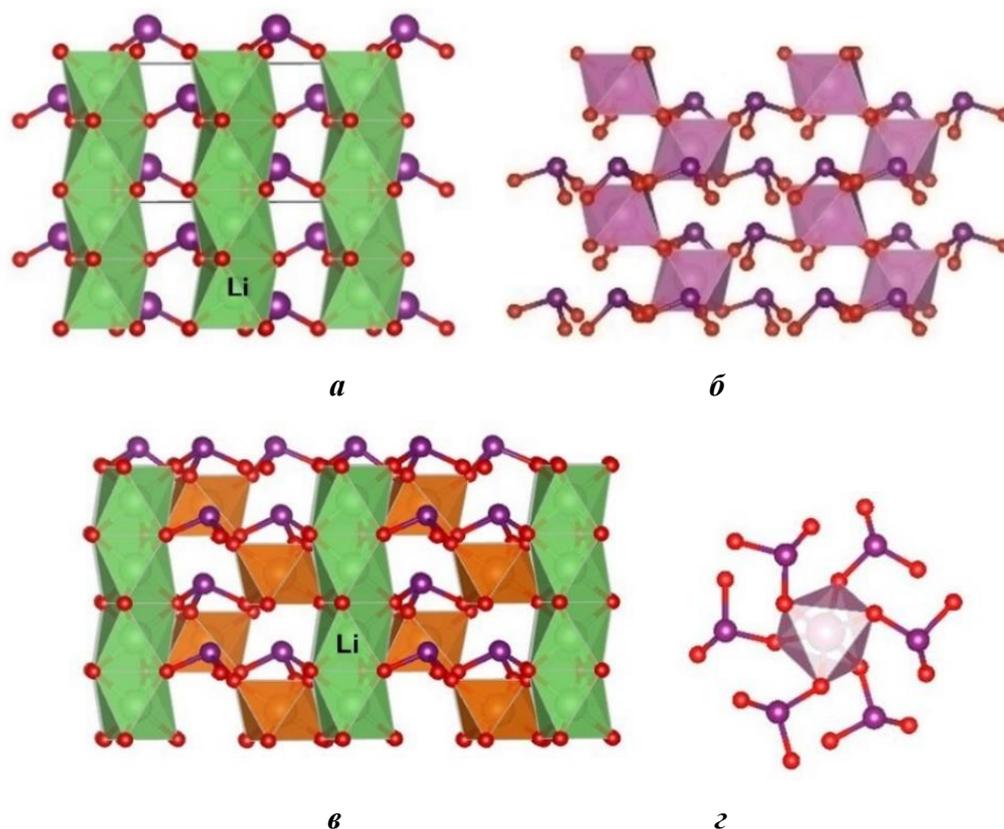


**Рисунок 51.** Блоки  $[M(TO_3)_6]$  ( $T = P, Si, Ge$ ) в структурах различных природных и синтетических фосфатов, силикатов и германатов [139].

В отличие от структур фосфатов, германатов и силикатов, где блоки  $[M(TO_3)_6]$ , как правило, формируют гетерополиэдрические каркасы, в структурах иодатов блоки  $[M(IO_3)_6]$  могут быть как изолированными (как в семействе  $A_nM(IO_3)_6$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl^+, H_3O^+, Ag, Ba, Sn^{2+}; M = Ge, Ti, Sn^{4+}, Pt, Zr, Mo^{4+}, Ga, In; n = 1, 1.5, 2$ ) и близких к нему иодатах), так и объединяться в ленты, слои и каркасы различной топологии [89]. Так, в структурах иодатов семейства  $M(IO_3)_3$  ( $M = In, Sc, Tl$ ) с пр.гр.  $R\bar{3}$  [126] центросимметричные блоки с симметрией  $\bar{3}$  формируют слои (Рисунок 52а,б), а в полярных структурах нелинейно-оптических иодатов  $\alpha-LiIO_3$ ,  $M(IO_3)_3$  ( $M = Al, Cr, Fe^{3+}, In, Ga$ ) и  $M(IO_3)_2$ , ( $M = Mg, Zn, Co, Ni, Cu^{2+}, Mn^{2+}$ ),  $LiM(IO_3)_3$  ( $M = Mg, Zn, Cd$ ) с гексагональной и псевдогексагональной симметрией различные каркасы (Рисунок 53а-в) сформированы ацентричными блоками с симметрией 3 (Рисунок 53г) [89].



**Рисунок 52.** Центросимметричные блоки  $[M(IO_3)_6]$  с точечной симметрией  $\bar{3}$  (а) и их конденсация в слой в структурах семейства  $M(IO_3)_3$  ( $M = In, Sc, Tl$ ) (б).



**Рисунок 53.** Каркасы различной топологии в структурах  $\alpha$ -LiIO (а), семейств  $M(\text{IO}_3)_3$  ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}, \text{Ga}$ ) и  $M(\text{IO}_3)_2$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ) (б),  $\text{Li}M(\text{IO}_3)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) (в) и отдельный полярный блок  $[M(\text{IO}_3)_6]$  с точечной симметрией 3, формирующий каркасы (г) [89].

С учётом имеющихся данных о иодатах, содержащих блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$ , включая новые иодаты, исследованные автором в настоящей работе, была проанализирована симметрия и конфигурация отдельных блоков и способы их конденсации структурах более чем 80 иодатных соединений, на основании чего составлена их структурная классификация, которая представлена в Таблице 34 [89].

**Таблица 34.** Структурная классификация иодатов, содержащих блоки  $[M(\text{IO}_3)_6]$ , на основе симметрии и топологии их кристаллических структур и отдельных блоков [89].

Семейство	Формула	Пр.гр.	Точечная симметрия блока, степень конденсации	Ссылка
	$\text{K}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$			[125]
	$\text{Rb}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$			[12]
	$\text{Cs}_2\text{Ge}(\text{IO}_3)_6$			

$A_nM(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{K, Rb, Cs, Tl}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ag, Ba, Sn}^{2+}$ $M = \text{Ge, Ti, Sn}^{4+}, \text{Pt, Zr, Mo}^{4+}, \text{Ga, In};$ $n = 1, 1.5, 2$	$\text{K}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ изолиров. блок	[10]
	$\text{Rb}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$			[129]
	$\text{Cs}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$			[130]
	$\text{Tl}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$			[131]
	$\text{Ag}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$			
	$(\text{H}_3\text{O})_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$			
	$\beta\text{-BaTi}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Rb}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$			[11]
	$\text{Cs}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$			
	$\beta\text{-(H}_3\text{O)}_2\text{Pt}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{K}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Rb}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$			[13]
	$\text{Cs}_2\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Sn}^{2+}\text{Sn}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Rb}_2\text{Zr}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Cs}_2\text{Zr}(\text{IO}_3)_6$			[128]
	$\text{Rb}_2\text{Mo}(\text{IO}_3)_6$			
	$\text{Ba}_3\text{Ga}_2(\text{IO}_3)_{12}$			[133]
$(\text{K}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Ba})\text{In}(\text{IO}_3)_6$	[132]			
$\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$	[89]			
$A_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Rb, Cs}$	$\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$	$P\bar{1}$	$\bar{3}$ (псевдо) изолиров. блок	[136]
	$\text{Rb}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$			
$AM(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Ba, Sr};$ $M = \text{Ti, Sn}$	$\alpha\text{-BaTi}(\text{IO}_3)_6$	$R\bar{3}$	$\bar{3}$ изолиров. блок	[196]
	$\text{SrSn}(\text{IO}_3)_6$			[130]
—	$\text{SrTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$R\bar{3}$		[130]
—	$\text{BaTi}(\text{IO}_3)_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$R3$	3 изолиров. блок	[196]
—	$\text{BaGe}(\text{IO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$			[12]
—	$\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$			$\bar{3}$ (псевдо)

			каркас	
–	<b>Cs<sub>3</sub>Ta(IO<sub>3</sub>)<sub>8</sub></b>	<i>P31c</i>	$\bar{3}$ (псевдо) изолиров. блок	[191]
–	(H <sub>3</sub> O)HCs <sub>2</sub> Nb(IO <sub>3</sub> ) <sub>9</sub>	<i>P2<sub>1</sub></i>	1 изолиров. блок	[75]
<i>M</i> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <i>M</i> = In, Sc, Tl	$\beta$ -In(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>R</i> $\bar{3}$	$\bar{3}$ слой	[127]
	Sc(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			[199]
	Tl(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			[190]
–	$\alpha$ -LiIO <sub>3</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	3 каркас	[7]
<i>M</i> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <i>M</i> = Al, Cr, Fe <sup>3+</sup> , In, Ga	Al(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	3 каркас	[200]
	$\alpha$ -In(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			[127]
	Cr(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
	Fe(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
	Ga(IO <sub>3</sub> )			
	In <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
	In <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
<i>M</i> (IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <i>M</i> = Mg, Zn, Co, Ni, Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	$\alpha$ -Cu(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<i>P2<sub>1</sub></i>	3 (псевдо) каркас	[122]
	Zn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			[124]
	Mn(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			[126]
	Mg(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
	Co(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
	Ni(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
	(Mn <sub>x</sub> Zn <sub>1-x</sub> )(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
<i>A</i> <sub>2</sub> <i>M</i> (IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <i>A</i> = Li, Na, H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ; <i>M</i> = Ti, Sn, Pt	Li <sub>2</sub> Ti(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	3 стержни	[10]
	Na <sub>2</sub> Ti(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			[13]
	Li <sub>2</sub> Sn(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			
	Na <sub>2</sub> Sn(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			
	$\alpha$ -(H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> Pt(IO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>			
Li <i>M</i> (IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <i>M</i> = Mg, Cd, Zn	LiMg(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<i>P6<sub>3</sub></i>	3 каркас	[77]
	LiCd(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			[76]
	LiZn(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			

–	$\text{LiZn}(\text{IO}_3)_3$	$P2_1$	3 (псевдо) каркас	[201]
–	$\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$			[202]
$A_3M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{K, Rb};$ $M = \text{In, Sc};$	$\alpha\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$	$Fdd2$	$2/m$ (псевдо) изолиров. блок	[134]
	$\text{K}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$			[135]
	<b><math>\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6</math></b>	$Pc$	$m$ (псевдо) изолиров. блок	[188]
$A_3M(\text{IO}_3)_6$ $A = \text{Na, K, Rb, Ag, Tl}^+;$ $M = \text{In, Tl, Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+};$	$\beta\text{-K}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$	$P\bar{1}$	$2/m$ (псевдо) изолиров. блок	[134]
	$\text{Rb}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$			[136]
	<b><math>\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6</math></b>			[186]
	$\text{Tl}_3^+\text{Tl}^{3+}(\text{IO}_3)_6$			[201]
	$\text{Ag}_3\text{In}(\text{IO}_3)_6$			[137]
	$\text{Ag}_3\text{Mn}(\text{IO}_3)_6$			[138]
$A\text{In}(\text{IO}_3)_4$ $A = \text{Na, Ag}$	$\text{AgIn}(\text{IO}_3)_4$	$P2_1/c$	1 цепочки	[137]
	$\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$		$\bar{1}$	[136]
	$\text{NaIn}(\text{IO}_3)_4$ (другой политип)		цепочки	[198]
$\text{AgM}(\text{IO}_3)_4$ $M = \text{Ga, Mn}^{3+}$	$\text{AgGa}(\text{IO}_3)_4$	$P\bar{1}$	1 цепочки	[137]
	$\text{AgMn}^{3+}(\text{IO}_3)_4$			[138]
–	$\text{Sn}(\text{IO}_3)_4$	$P\bar{1}$	$\bar{1}$	[80]
–	$\text{LiIn}(\text{IO}_3)_4$		цепочки	[136]
–	$\text{AgMn}^{2+}(\text{IO}_3)_3$	$P2_1/c$	1 каркас из димеров	[138]
–	<b><math>\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2</math></b>		$\bar{1}$ и 1 каркас из цепочек	[193]

\*Жирным шрифтом выделены новые иодаты, представленные в данной работе

### 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  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $Pnma$ ) характеризуются оригинальными структурами, тогда как новый германат-силикат  $\text{Ba}_2\text{In}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P2_1/n$ ) и иодаты  $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ ),  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$  (пр. гр.  $P\bar{1}$ ) и  $\text{Cs}_2\text{HIn}(\text{IO}_3)_6$  (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) представляют собой структурные аналоги известных минералов и синтетических фаз.

Для новых германат-силикатов  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и иодата  $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$  установлена связь изоморфных соотношений в катионных позициях с геометрическими и топологическими особенностями структуры. В структуре  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Ba}_2\text{In}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{K}_4\text{Zr}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что способствует формированию гетерополиэдрического каркаса той же топологии. В структуре  $\text{PbBa}(\text{IO}_3)_4$  одновременное вхождение крупных катионов Ba и Pb в обе позиции, занятые Sr в его структурном аналоге  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ , позволяет сохранить структурный тип, поскольку средний ионный радиус Ba и Pb сопоставим с ионным радиусом Sr.

В структурах новых германат-силикатов  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}_2\text{In}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  описаны гетерополиэдрические каркасы различной топологии, в которых каналы заполнены крупными катионами Cs, Ba и  $\text{H}_2\text{O}$ , а каркасы образованы октаэдрами  $\text{InO}_6$  и изолированными тетраэдрическими кольцами в случае  $\text{Ba}_2\text{In}_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$  или гофрированными слоями в случае  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Тетраэдрические слои в структуре  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  характеризуются оригинальной топологией и составлены из лент, обнаруженных в минерале дирите. Проанализированы топологические и симметричные особенности сочленения диритовых лент в слое нового силикат-германата  $\text{Cs}_2\text{In}_2[(\text{Si}_{2.1}\text{Ge}_{0.9})_2\text{O}_{15}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 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  $\text{AgBi}(\text{IO}_3)_4$  и  $\text{AgBi}(\text{SO}_4)(\text{IO}_3)_2$ , 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  $\text{MX}(\text{IO}_3)$  ( $M = \text{Bi}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ;  $X = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ), определена и описана в рамках OD-теории симметрия флюоритоподобного слоя  $[\text{M}_2\text{X}_2]$  и иодатных слоёв из изолированных  $\text{IO}_3$ -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  $\text{MX}(\text{IO}_3)$  ( $M = \text{Bi}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ;  $X = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ) определяется полярным расположением иодатных групп, поскольку даже минимальные отклонения от centrosимметричности в их расположении способствуют проявлению слабой нелинейно-оптической активности в кристаллах, что показано на примере  $\text{Ba}(\text{OH})(\text{IO}_3)$ .

На основе флюоритоподобного слоя  $[\text{M}_2\text{X}_2]$  и иодатных слоёв проведено кристаллохимическое сопоставление и показано структурное сходство, определяющее родство структур семейства  $\text{MX}(\text{IO}_3)$  ( $M = \text{Bi}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ;  $X = \text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{F}$ ) со структурами слоистых оксогалогенидов и оксохалькогенидов типа фаз Силлена, перовскитоподобных слоистых фаз Ауривиллиуса, а также со структурами различных слоистых иодатов.

В структурах новых иодатов  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{Cs}_2\text{HfIn}(\text{IO}_3)_6$ , двух политипов  $\text{Rb}_3\text{Sc}(\text{IO}_3)_6$ ,  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  и  $\text{Cs}_5[\text{Sc}_2(\text{IO}_3)_9](\text{IO}_3)_2$  выделены структурные блоки  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$  ( $M = \text{In}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Fe}$ ), проанализирована их симметрия и топология, определено влияние тополого-симметричных особенностей блоков на свойства кристаллов. Выполнен сравнительный анализ новых структур иодатов, содержащих блоки  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ , 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  $[\text{M}(\text{IO}_3)_6]$ , со структурами силикатов, германатов, фосфатов, содержащих блоки  $[\text{M}(\text{TO}_3)_6]$  ( $T = \text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{P}$ ).

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.

В ходе тополого-симметричного и сравнительного анализа структуры  $\text{Cs}_3\text{Ta}(\text{IO}_3)_8$  со структурами иодатов, описанных в литературе, обнаружено, что структура  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$ , также содержащая тригональные псевдоцентросимметричные блоки  $[\text{Sc}(\text{IO}_3)_6]$  с симметрией  $\bar{3}$ , может быть охарактеризована в целом как центросимметричная, что подтверждено расчётами, а высокая нелинейно-оптическая активность кристаллов  $\text{KSc}(\text{IO}_3)_3\text{Cl}$  может объясняться примесью  $\text{KIO}_3$  при измерении ГВГ. Таким образом, показано применение тополого-симметричного анализа как метода оценки структурных результатов, позволяющего обнаружить пропущенный центр инверсии в структурах.

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 псевдоцентросимметричные 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 с возможной склонностью к политипии, 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 цитируемых источников

1. *Dornberger-Schiff K.* Grundzuge einer Theorie von OD-Strukturen aus Schichten // Abh. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin. 1964. V. 3. P. 1-107
2. *Chukanov N. V., Pekov I. V.* Heterosilicates with Tetrahedral-Octahedral Frameworks: Mineralogical and Crystal-Chemical Aspects. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005. V. 57. № 1. P. 105–143.
3. *Popa K., Pavel C.C.* Radioactive wastewaters purification using titanosilicates materials: State of the art and perspectives. // Desalination. 2012. V. 293. P. 78–86.
4. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветоваева П.К.* Кристаллохимия, свойства и синтез микропористых силикатов, содержащих переходные элементы. // Успехи химии, 2004. Т. 73. № 3. с. 227-246.
5. *Gai M., Tong T., Wang Y., Yang Z., Pan S.* New Alkaline-Earth Metal Fluoroiodates Exhibiting Large Birefringence and Short Ultraviolet Cutoff Edge with Highly Polarizable (IO<sub>3</sub>F)<sub>2</sub>- Units. // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 5723–5728.
6. *Wang Y-H., Li F-Y., Jiao D-X., Wei Q., Wei L., Yang G-Y.* Optically Anisotropic Mixed-Metal Fluoroiodate Ba<sub>2</sub>[GaF<sub>5</sub>(IO<sub>3</sub>F)] with a Wide Optical Transparent Window and a Moderate Birefringence. // Inorganic Chemistry. 2023. V. 62. № 43. P. 17691-17696.
7. *De Boer J.L., van Bolhuis F., Olthof-Hazekamp R.V.* Re-investigation of the crystal structure of lithium iodate. // Acta Crystallographica. 1966. V. 21. № 5. P. 841–843.
8. *Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V.* New nonlinear optical potassium iodate K[IO<sub>3</sub>] and borates K<sub>3</sub>[B<sub>6</sub>O<sub>10</sub>]Br, KTa[B<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>·1.33H<sub>2</sub>O — Synthesis, structures and relation to the properties // Journal of Solid State Chemistry. 2012. V. 195. P. 79-85.
9. *Nguyen S.D., Yeon J., Kim S.H., Halasyamani P.S.* BiO(IO<sub>3</sub>): A new polar iodate that exhibits an Aurivillius-type (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> layer and a large SHG response // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 12422 – 12425.
10. *Chang H-Y., Kim S-H., Ok K.M., Halasyamani P.S.* Polar or Nonpolar? A Cation Polarity Control in ATi(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (A = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl). // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. № 19. P. 6865–6873.
11. *Yang B. P., Hu C.L., Xu X., Mao J.G.* New Series of Polar and Nonpolar Platinum Iodates A<sub>2</sub>Pt(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (A = H<sub>3</sub>O, Na, K, Rb, Cs) // Inorg. Chem. 2016. V. 55 №. 5. P. 2481-2487.
12. *Liu H., Jiang X., Wang X., Yang L., Lin Z., Hu Z., Meng X-G., Chen X., Qin J.* Influence of A-site Cations on Germanium Iodates as Mid-IR Nonlinear Optical Materials: A<sub>2</sub>Ge(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (A = Li, K, Rb and Cs) and BaGe(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O. // Journal of Materials Chemistry C. 2018. V. 6. P. 4698 – 4705.

13. *Kim Y. H., Tran T.T., Halasyamani P.S., Ok K.M.* Macroscopic polarity control with alkali metal cation size and coordination environment in a series of tin iodates // *Inorg. Chem. Front.* 2015. V. 2. №. 4. P. 361-368.
14. *Sun C-F., Yang, B-P., Mao J-G.* Structures and properties of functional metal iodates // *Sci. China Chem.* 2011. V. 54. P. 911–922.
15. *Hu C-L., Mao J-G.* Recent advances on second-order NLO materials based on metal iodates // *Coord. Chem. Rev.* 2015. V. 288. P. 1–17.
16. *Phanon D., Suffren Y., Taouti M. B., Benbertal D., Brenier A., Gautier-Luneau I.* Optical properties of Nd<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>-doped AgM(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> metal iodates: transparent host matrices for mid-IR lasers and nonlinear materials. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 15. P. 2715–2723.
17. *Liu H., Wu C., Liu L., Lin Z., Halasyamani P. S., Chen X., Qin J.* AgBi(SO<sub>4</sub>)(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: aliovalent substitution induces structure dimensional upgrade and second harmonic generation enhancement // *Chem. Comm.* 2021. V. 57. P. 3712–3715.
18. *Agilent CrysAlis PRO* Software System. // Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England. 2014
19. *Bruker APEX2, SAINT* // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2012
20. *Sheldrick G. M.* SHELXS-97 and SHELXL-97 Program for Crystal Structure Solution and Refinement // University of Gottingen, Gottingen, 1997.
21. *STOE WinXPow Software* // Stoe&CIE GmbH: Darmstadt, Germany, 2002.
22. *Kraus W., Nolze G.* POWDER CELL—A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29. P. 301–303.
23. *Kurtz S. K., Perry T. T.* A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials. // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. P. 3798–3813.
24. *Liebau F.* Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding, and Classification. // Springer Berlin, Heidelberg. 1985. 410 p.
25. *Пуцаровский Д.Ю.* // Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М: Недра, 1986. 160 с.
26. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии: учебное пособие. // под научн. ред. Б.И. Пирогова и Б.Б. Шкурского. М.: КДУ, 2008. 735 с.
27. *Костов И.* Минералогия. // Серия "Науки о Земле". Т. 40. М.: Мир. 1971. 590 с.
28. *Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В.* Минералогическая кристаллохимия титана. // М.: Наука. 1976. с.155
29. *Воронков А.А., Шумяцкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов // М.: Наука. 1978. с. 182.

30. *Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu.* New Data on the Crystal structures of natural zirconosilicates: structure refinements and ion-exchange behavior. // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2008. V. 223. P. 98-108.
31. *Ямнова Н.А., Волков С.Н., Гурбанова О.А., Волков А.С., Димитрова О.В., Дейнеко Д.В., Вайтиева Ю.А., Аксенов С.М.* Синтез, особенности кристаллической структуры и топологии нового микропористого станносиликата  $K_4Sn_2(Si_6O_{18}) \cdot 2H_2O$  со структурным типом костылевита. // *Журнал структурной химии*. 2023. Т. 64. №9. P. 115285.
32. *Ямнова Н.А.* Кристаллохимия новых природных и синтетических соединений с гетерополиэдрическими комплексами. // М.: ГЕОС. 2021. с. 376.
33. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* Кристаллохимия силикатов с трехслойными TOT- и НОН-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. // *Кристаллография*. 2011. Т. 56. №6. P. 975–1000.
34. *Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А.* Модулярность, политипия, топология и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор). // *Журнал структурной химии*. 2023. Т. 64. №10. С. 117102.
35. *Хомяков А.П., Воронков А.А., Полежаева Л.И., Смольянинова Н.Н.* Костылевит  $K_4Zr_2[Si_6O_{18}] \cdot 2H_2O$  - новый минерал // *Записки всесоюзного минералогического общества*. 1983. Т. 4. с. 469-474.
36. *Rocha J., Carlos L.D., Paz F.A.A., Ananias D.* Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. №2. P. 926–940.
37. *Пуцаровский Ю.М., Пуцаровский Д.Ю.* Геология мантии Земли. // М.: ГЕОС. 2010. с. 140.
38. *Keller P., Dunn P. J.* Mathewrogersit, ein neues Bleisilikatmineral von Tsumeb, Namibia. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*. 1986. V. 1986. P. 203-208
39. *Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD.* // Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe. 2011.
40. *Belokoneva E. L., Morozov I.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Stefanovich S.Yu.* New silicate-germanate  $Cs_2Pb_2[(Si_{0.6}Ge_{0.4})_2O_7]$  from the series  $A_2Pb_2[B_2O_7]$ , A = K, Cs, B = Si, Ge with the umbrella-like  $[PbO_3]_4$ - group. // *Solid State Sciences*. 2018. V. 78. P. 69-73
41. *Belokoneva E. L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O. V., Morozov I.A., Volkov A.S.* Silicate-germanates with the doubled mica-like layers  $[Pb(Si,Ge)O_4]_{2-\infty}$  in centrosymmetric  $Rb_2Pb_2[(Ge_{0.33}Si_{0.67})_2O_7]$  and isolated in acentric, optically nonlinear  $Li_6Pb_2[(Ge_{0.4}Si_{0.6})O_4]_2(OH)_2$ . // *Solid State Sciences*. 2020. V. 100. P. 106106.

42. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С.  $\text{Pb}_8\text{K}_{1.68}\text{Na}_{0.32}[(\text{Ge}_{0.65}\text{Si}_{0.35})_2\text{O}_7]_3$  – Силикато-германатный аналог минерала назонита // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 6. с. 890-893.
43. Белоконева Е. Л., Еремина Т. А., Димитрова О. В., Волков А. С. Новые силикаты свинца: структуры и тополого-симметричный анализ. // Кристаллография. 2021. V. 66. № 1. P. 87–96.
44. Белоконева Е.Л., Морозов И.А., Димитрова О.В., Волков А.С. Полярный германато-силикат  $\text{K}_{1.46}\text{Pb}_{1.54}\text{Ca}[(\text{Ge}_{0.23}\text{Si}_{0.77})_3\text{O}_9](\text{OH})_{0.54}\cdot 0.46\text{H}_2\text{O}$  с волластонитовой цепочкой и широким изоморфизмом // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 228-232
45. Topnikova A. P., Belokoneva E. L., Dimitrova O. V., Volkov A. S., Zorina L. V. Silicate-germanate  $\text{K}_2\text{Y}[(\text{Si}_3\text{Ge})\text{O}_{10}(\text{OH})]$  with unusual complex corrugated layer and its correlation to ring silicate gerenite and chain silicate chkalovite // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2020. V. 235, №. 4-5. p. 167-172.
46. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. Кн. 3: Редкие р-элементы. // М.: Недра. 1996. 352 с.
47. Перельман А.И. Геохимия. Изд.3-е. // М.: ЛЕНАНД. 2016. 544 с.
48. Okrugin V., Favero M., Liu A., Etschmann B., Plutachina E., Mills S., Tomkins A.G., Lukasheva M., Kozlov V., Moskaleva S., Chubarov M., Brugger J. Smoking gun for thallium geochemistry in volcanic arcs: nataljamalikite, TII, a new thallium mineral from an active fumarole at Avacha Volcano, Kamchatka Peninsula, Russia. // American Mineralogist. 2017. V. 102. № 8. p. 1736-1746.
49. Pekov I. V., Zubkova N. V., Britvin S. N., Agakhanov A. A., Polekhovskiy Yu. S., Pushcharovskiy D. Y., Möhn G., Desor J., Blass G. A New Mineral Hanauerite,  $\text{AgHgSI}$ , and Common Crystal Chemical Features of Natural Mercury Sulphohalides. // Crystals. 2023. V. 13. № 8. P. 1218.
50. Kampf A. R., Nash B. P., Donoso A. A. M. Mauriziodiniite,  $\text{NH}_4(\text{As}_2\text{O}_3)_2\text{I}$ , the ammonium and iodine analogue of lucabindiite from the Torrecillas mine, Iquique Province, Chile. // Mineralogical Magazine. 2020. V. 84. №2. P. 267-273.
51. Rumsey M-S., Welch M.D., Kleppe A.K., Spratt J. Siidraite,  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{OH})_2\text{I}_3$ , from Broken Hill, New South Wales, Australia: the third halocuprate(I) mineral. // European Journal of Mineralogy. 2017. V. 29. P. 1027-1030.
52. Schwarzenbach D. The crystal structure and one-dimensional disorder of the orange modification of  $\text{HgI}_2$  // Zeitschrift für Kristallographie. 1969. V. 128. P. 97-114
53. Roberts A.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C., Criddle A.J., Stirling J.A.R., Dunning G.E. Tedhadleyite,  $\text{Hg}_2+\text{Hg}_1+10\text{O}_4\text{I}_2(\text{Cl},\text{Br})_2$ , a new mineral species from the Clear Creek Claim, San Benito, California. // The Canadian Mineralogist. 2002. V. 40 № 3. P. 909-914

54. *McCormack J. K., Dickson F. W., Leshendok M. P.* Radtkeite,  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ , a new mineral from the McDermitt mercury deposit, Humboldt County, Nevada. // *American Mineralogist*. 1991. V. 76. № 9-10. P. 1715-1721.
55. *Demartin F., Gramaccioli C. M., Campostrini I.* Demicheleite-(I),  $\text{Bi}_2\text{Si}_2$ , a new mineral from La Fossa Crater, Vulcano, Aeolian Islands, Italy. // *Mineralogical Magazine*. 2010. V. 74. №1. P. 141-145
56. *Zelenski M., Balić-Žunić T., Bindi L., Garavelli A., Makovický E., Pinto D., Vurro F.* First occurrence of iodine in natural sulfosalts: The case of mutnovskite,  $\text{Pb}_2\text{AsS}_3(\text{I},\text{Cl},\text{Br})$ , a new mineral from Mutnovsky volcano, Kamchatka Peninsula, Russian Federation. // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. p. 21-28.
57. *Krupp E. R., Nottes G., Heidtke U.* Moschelite ( $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ): a new mercury mineral from Landsberg-Obermoschel. // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1989. p. 524-526.
58. *Roberts A.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C., Stirling J.A.R., Paar W.H., Stanley C.J., Dunning G.E., Burns P.C.* Vasilyevite,  $(\text{Hg}_2)_{2+100}\text{O}_6\text{I}_3\text{Br}_2\text{Cl}(\text{CO}_3)$ , a new mineral species from the Clear Creek Claim, San Benito County, California. *The Canadian Mineralogist*. 2003. V. 41. P. 1167-1172.
59. *Mumme W. G., Nickel E. H.* Crystal structure and crystal chemistry of perroudite: A mineral from Coppin Pool, Western Australia // *American Mineralogist*. 1987. V. 72. P. 1257-1262
60. *Roberts A. C., Stirling J. A. R., Criddle A. J., Dunning G. E., Spratt J.* Aurivilliusite,  $\text{Hg}_2+\text{HgI}+\text{OI}$ , a new mineral species from the Clear Creek claim, San Benito County, California, USA. // *Mineralogical Magazine*. 2004. V. 68. №2. P. 241-245
61. *Berman H., Wolfe C.W.* Bellingerite, a new mineral from Chuquicamata, Chile. // *American Mineralogist*. 1940. V. 25. P. 505-512.
62. *Mills S. J., Kampf A. R., Christy A. G., Housley R. M., Rossman G. R., Reynolds R. E., Marty J.* Bluebellite and mojaveite, two new minerals from the central Mojave Desert, California, USA // *Mineralogical Magazine*. 2014. V. 78. P. 1325-1340
63. *Kampf A.R., Harlow G.E., Ma C.* Pohlite, a new lead iodate hydroxide chloride from Sierra Gorda, Chile. // *Mineralogical Magazine*. 2023. V. 87. p. 171–177.
64. *Palache C., Jarrell O.W.* Salesite, a new mineral from Chuquicamata, Chile. // *American Mineralogist*. 1939. V. 24. №. 6. P. 388-392.
65. *Ghose S., Wan C.* Salesite,  $\text{CuIO}_3(\text{OH})$ , and  $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : A comparison of the crystal structures and their magnetic behavior. // *American Mineralogist*. 1987. V. 63. P. 172-179
66. *Bindi L, Welch M D, Bonazzi P, Pratesi G, Menchetti S.* The crystal structure of seeligerite,  $\text{Pb}_3\text{IO}_4\text{Cl}_3$ , a rare Pb-I-oxychloride from the San Rafael mine, Sierra Gorda, Chile // *Mineralogical Magazine*. 2008.V. 71. P. 771-783

67. *Welch M. D., Hawthorne F. C., Cooper M. A., Kyser T. K.* Trivalent iodine in the crystal structure of schwartzembergite,  $\text{Pb}_5\text{IO}_6\text{H}_2\text{Cl}_3$  // *The Canadian Mineralogist*. 2001. V. 39. P. 785-795
68. *Ericksen G.E., Mrose M.E., Marinenko J.W.* Mineralogical studies of the nitrate deposits of Chile. IV. Brüggenite,  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new saline mineral. // *Journal of Research of the United States Geological Survey*. 1974. V. 2. P. 471-478.
69. *Burns P. C., Hawthorne F. C.* The crystal structure of dietzeite,  $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{O}(\text{IO}_3)_2(\text{CrO}_4)$ , a heteropolyhedral framework mineral // *The Canadian Mineralogist*. 1993. V. 31. P. 313-319
70. *Cooper M.A., Hawthorne F.C., Roberts A.C., Grice J.D., Stirling J.A.R., Moffatt E.A.* Georgeericksenite,  $\text{Na}_6\text{CaMg}(\text{IO}_3)_6(\text{CrO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$ , a new mineral from Oficina Chacabuco, Chile: Description and crystal structure. // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. P. 390-399.
71. *Ghose S., Wan C., Wittke O.* The crystal structure of synthetic lautarite,  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ . // *Acta Crystallographica B*. 1978. V. 34. P. 84-88.
72. *Ericksen G.E., Evans H.T.Jr., Mrose M.E., McGee J.J., Marinenko J.W., Konnert, J.A.* Mineralogical studies of the nitrate deposits of Chile: VI. Hectorfloresite,  $\text{Na}_9(\text{IO}_3)(\text{SO}_4)_4$ , a new saline mineral. // *American Mineralogist*. 1989. V. 74. P. 1207-1214.
73. *Konnert J. A., Evans H. T., McGee J. J., Ericksen G. E.* Mineralogical studies of the nitrate deposits of Chile: VII. Two saline minerals with the composition  $\text{K}_6(\text{Na},\text{K})_4\text{Na}_6\text{Mg}_{10}(\text{XO}_4)_{12}(\text{IO}_3)_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : Fuenzalidaite ( $\text{X}=\text{S}$ ) and carloruizite ( $\text{X}=\text{Se}$ ) // *American Mineralogist*. 1994. V. 79. P. 1003-1008
74. *Пуцаровский Д.Ю.* Структура и свойства кристаллов // М.: ГЕОС. 2022. 260 с.
75. *Mao F.-F., Hu C.-L., Chen J., Tang R.-L., Wu B.-L., Mao J.-G.*  $(\text{H}_3\text{O})\text{HCs}_2\text{Nb}(\text{IO}_3)_9$  and  $\text{SrNbO}(\text{IO}_3)_5$ : a facile synthetic method using hydrofluoric acid as a solubilizer // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. №48. 6906-6909.
76. *Jia Y.-J., Chen Y.-G., Guo Y., Guan X.-F., Li C., Li B., Liu M.-M., Zhang X.-M.*  $\text{LiMII}(\text{IO}_3)_3$  ( $\text{MII}=\text{Zn}$  and  $\text{Cd}$ ): Two Promising Nonlinear Optical Crystals Derived from a Tunable Structure Model of  $\alpha\text{-LiIO}_3$  // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V.131. №48. p. 17354-17358
77. *Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F., Zhang X.-H., Yang B.-P., Mao J.-G.*  $\text{LiMg}(\text{IO}_3)_3$ : an excellent SHG material designed by single-site aliovalent substitution. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. №47. P. 10870-10875.
78. *Wu C., Lin L., Jiang X., Lin Z., Huang Z., Humphrey M. G., Halasyamani P. S., Zhang C.*  $\text{K}_5(\text{W}_3\text{O}_9\text{F}_4)(\text{IO}_3)$ : An Efficient Mid-Infrared Nonlinear Optical Compound with High Laser Damage Threshold // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 24. P. 10100-10108.
79. *Abudouwufu T., Zhang M., Cheng S.C., Yang Z., Pan S.*  $\text{Ce}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : The First Rare-Earth-Metal Iodate Fluoride with Large Second Harmonic Generation Response // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 25. P. 1221-1226

80. Luo M., Liang F., Hao X., Lin D., Li B., Lin Z., Ye N. Rational Design of the Nonlinear Optical Response in a Tin Iodate Fluoride  $\text{Sn}(\text{IO}_3)_2\text{F}_2$  // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 6. P. 2615-2620
81. Fan H., Lin C., Chen K., Peng G., Li B., Zhang G.  $(\text{NH}_4)\text{Bi}_2(\text{IO}_3)_2\text{F}_5$ : An unusual ammonium-containing metal iodate fluoride showing strong second harmonic generation response and thermochromic behavior. // Angew. Chem. Intern Ed. 2020. V. 59. P. 5268–5272
82. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F., Feng J.H., Mao J-G. A Facile Route to Nonlinear Optical Materials: Three-Site Aliovalent Substitution Involving One Cation and Two Anions // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. №7. P. 2098-2102.
83. Cao Z., Yue Y., Yao J., Lin Z., He R., Hu Z.  $\text{Bi}_2(\text{IO}_4)(\text{IO}_3)_3$ : A New Potential Infrared Nonlinear Optical Material Containing  $[\text{IO}_4]_3^-$  Anion. // Inorg. Chem. 2011. V. 50. №24. P. 12818-12822
84. Wu Q., Liu H., Jiang F., Kang L., Yang L., Liu Z., Hu Z., Chen X., Meng X., Qin J.  $\text{RbIO}_3$  and  $\text{RbIO}_2\text{F}_2$ : Two Promising Nonlinear Optical Materials in Mid-IR Region and Influence of Partially Replacing Oxygen with Fluorine for Improving Laser Damage Threshold // Chem. Mater. 2016. V. 28. №5. P. 1413-1418.
85. Zhang M., Hu C., Abudouwufu T., Yang Z., Pan S. Functional Materials Design via Structural Regulation Originated from Ions Introduction: A Study Case in Cesium Iodate System // Chem. Mater. 2018. V. 30. №3. P. 1136 - 1145
86. Mao F.-F., Hu C.-L., Chen J., Wu B-L., Mao J-G.  $\text{HBa}_{2.5}(\text{IO}_3)_6(\text{IO}_5)$  and  $\text{HBa}(\text{IO}_3)(\text{IO}_{11})$ : Explorations of Second-Order Nonlinear Optical Materials in the Alkali-Earth Polyiodate System // Inorg. Chem. 2019. V. 58. №6. P. 3982-3989.
87. Chen J., Hu C.-L., Mao F.-F., Yang B-P., Zhang X-H., Mao J-G.  $\text{REI}_5\text{O}_{14}$  (RE=Y and Gd): Promising SHG Materials Featuring the Semicircle-Shaped  $\text{I}_5\text{O}_{14}^-$  Polyiodate Anion // Angew. Chem. Commun. 2019. V. 58. №34. P. 11666-1669
88. Xu Y., Zhou Y., Lin C., Li B., Hao X., Ye N., Luo M.  $\text{M}_4\text{O}(\text{IO}_3)_3(\text{IO}_7\text{F}_3)\text{BF}_4$  (M = Pb, Sr): Promising Nonlinear Optical Materials Featuring the Unprecedented Windmill-Shaped  $[\text{IO}_7\text{F}_3]_2^-$  Polyfluoroiodate Anion // Cryst. Growth Des. 2021. V. 21. №12. P. 7098-7103
89. 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
90. 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.
91. Dong X.-D., Zhang Y.-M., Zhao Z.-Y. Role of the polar electric field in bismuth oxyhalides for photocatalytic water splitting. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 8461–8474

92. *Xu Y., Lin C., Zhao D., Li B., Cao L., Ye N., Luo M.* Chemical substitution-oriented design of a new polar PbFIO<sub>3</sub> achieving a balance between large second harmonic generation response and wide band gap. // *Scr. Mater.* 2022. V. 208. P. 114347.
93. *Fan X., Peng G., Lin C., Chen K., Yang S., Ye N.* The first alkaline-earth metal iodate fluoride crystal Ba(IO<sub>3</sub>)F with large band gap and birefringence. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 7376–7379
94. *Долгих В.А., Холодковская Л.Н.* Кристаллохимия слоистых оксогалогенидов и оксохалькогенидов металлов (фазы Силлена) // *Ж.неорган.химии.* 1992. Т.37. №.5. с.970 - 985.
95. *Charkin D.O., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Lightfoot P.* A reinvestigation of quaternary layered bismuth oxyhalides of the Sillen X1 type // *J.Solid State Chem.* 2003. V. 175, № 2. p. 316 - 321.
96. *Pasero, M., Perchiazzi, N.* Crystal structure refinement of matlockite. // *Mineralogical Magazine.* 1996. V. 60. P. 833-836.
97. *Keramidas, K. G., Voutsas, G. P. and Rentzepris, P. I.* The crystal structure of BiOCl. // *Zeitschrift für Kristallographie* 1993. V. 205. P. 35-40.
98. *Bannister F.A., Hey M.H.* The crystal-structure of the bismuth oxyhalides. // *Mineralogical Magazine.* 1935. V. 24. P. 49-58.
99. *Merlino S., Pasero M., Perchiazzi N.* Crystal structure of paralaurionite and its OD relationships with laurionite. // *Mineralogical Magazine.* 1993. V. 57 № 387. P. 323-328
100. *Чесноков Б. В., Нишанбаев Т. П., Баженова Л.Ф.* Рорисит CaFCl - новый минерал // *Минералы месторождений и зон техногенеза рудных районов Урала: сб. науч. тр. АН СССР, УрО. Свердловск, 1990. С. 113-116.*
101. *Доломанова Е.И., Сендерова В.М., Янченко М.Т.* Заварицкит (BiOF) — новый минерал из группы оксифторидов // *Доклады Академии наук СССР.* 1962. Т. 146, № 3. С. 680—682.
102. *Zhong C., Kato D., Ogawa K., Tassel C., Izumi F., Suzuki, H., Kawaguchi S., Saito T., Saeki A., Abe R. et al.* Bi<sub>4</sub>AO<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> (A=Ba, Sr, Ca) with double and triple fluorite layers for visible-light water splitting. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 15667–15674
103. *Aurivillius B.* Mixed bismuth oxides with layer lattices. II. Structure of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. // *Arkiv foer Kemi.* 1949. V. 1. P. 499-512
104. *Aurivillius B.* Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. The structure type of CaBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. // *Arkiv foer Kemi.* 1949, V. 1. P. 463-480
105. *Aurivillius B.* Mixed oxides with layer lattice. III. Structure of BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. *Arkiv foer Kemi.* 1950. V. 2. P. 519-527

106. *Aurivillius B.* The structure of  $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$  and isomorphous compounds. // *Arkiv foer Kemi.* 1952. V. 4. P. 39-47
107. *Aurivillius B., Fang P.H.* Ferroelectricity in the compound  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ . // *Physical Review, Section A.* 1962. V. 126. P. 893-896
108. *Ismailzade I.G.* The X-ray analysis of structure of some new segnetoelectrics with a layered structure. // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya.* 1960. V. 24. P. 1198-1202
109. *Blake S. M., Falconer M. J., McCreedy M., Lightfoot P.* Cation Disorder in Ferroelectric Aurivillius Phases of the Type  $\text{Bi}_2\text{ANb}_2\text{O}_9$  (A = Ba, Sr, Ca). // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 1609–1613.
110. *Newkirk H. W., Quadflieg P., Liebertz J., Kockel A.* Growth, crystallography and dielectric properties of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ . // *Ferroelectrics.* 1972. V. 4. P. 51–55.
111. *Ismailzade I. H., Aliyev I. M., Ismailov R. M., Alekberov A. I., Rzayev D. A.* Ferroelectricity in  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . // *Ferroelectrics.* 1978. V. 22, 853–854.
112. *Kurchania, R., Subohi, O.* Aurivillius Phase Materials. // IOP Publishing. 2021. 510 p.
113. *Zhong, C., Kato D., Takeiri F., Fujii K., Yashima M., Nishiwaki E., Fujii Y., Koreeda A., Tassel C., Abe R., Kageyama H.* Single Crystal Growth of Sillén–Aurivillius Perovskite Oxyhalides  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$  (X = Cl, Br). // *Inorganics.* 2018. V. 6. №2. P. 41
114. *Ozaki D., Suzuki H., Tomita O., Inaguma Y., Nakashima K., Kageyama H., Abe R.* A new lead-free Sillén–Aurivillius oxychloride  $\text{Bi}_5\text{SrTi}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$  with triple-perovskite layers for photocatalytic water splitting under visible light // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2021. V. 408. P. 113095
115. *McCabe E.E., Bousquet E., Stockdale C.P.J., Deacon C.A., Tran T.T., Halasyamani P.S., Stennett M.C., Hyatt N.C.* Proper ferroelectricity in the Dion–Jacobson material  $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ : Experiment and theory. // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. №24. P. 8298–8309.
116. *Asaki S., Akamatsu H., Hasegawa G., Abe T., Nakahira Y., Yoshida S., Moriyoshi C, Hayashi K.* Ferroelectricity of Dion–Jacobson layered perovskites  $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$  and  $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ . // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2020. V. 59 (SP). SPPC04.
117. *Kramer V., Post E.* Preparation and structural characterization of the lead oxide iodide. // *Mat. Res. Bull.* 1985. V. 20. P. 407–412
118. *Lee D.W., Kim S.B., Ok K.M.*  $\text{ZnIO}_3(\text{OH})$ : A new layered noncentrosymmetric polar iodate–hydrothermal synthesis, crystal structure, and second harmonic generation (SHG). // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 8348–8353.
119. *Chen X., Zhang L., Chang X., Xue H., Zang H., Xiao W., Song X., Yan H.*  $\text{LiMoO}_3(\text{IO}_3)$ : A new molybdenyl iodate based on  $\text{WO}_3$ -type sheets with large SHG response. // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 427. p. 54–58.

120. *Liu H., Wang Y., Zhou Y., Li S., Dou Y., Wang T., Lu H.* MIO<sub>3</sub>F (M=Co and Ni): Magnetic iodate fluorides with zigzag chains. // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. P. 17838–17847
121. *Mao F.-F., Hu C.-L., Xu X., Yan D., Yang B.-P., Mao J.-G.* Bi(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: The first metal iodate fluoride with a very strong second harmonic generation effect. // *Angew. Chem. Int. Ed. Commun.* 2017. V. 56. P. 2151–2155.
122. *Liminga R., Abrahams S. C., Bernstein J. L.* Pyroelectric  $\alpha$ -Cu(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Crystal structure of the transition metal iodates. III. // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. P. 4388-4399.
123. *Jansen M.* Zur Kristallstruktur von Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> // *Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 1-6.
124. *Liang J. K., Wang C. G.* The structure of Zn(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Crystal // *Acta Chim. Sin.* 1982. V. 40. P. 985 -993.
125. *Schellhaas F., Hartl H. T., Frydrych R.* Die Kristallstruktur von Kaliumhexajodatogermanat(IV) // *Acta Cryst. B.* 1972. V. 28. № 9. P. 2834-2838
126. *Phanon D., Bentría B., Jeanneau E., Benbortal D., Mosset A., Gautier-Luneau I.* Crystal structure of M(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> metal iodates, twinned by pseudo-merohedry, with MII: MgII, MnII, CoII, NiII and ZnII. // *Z. Krist.* 2006. V. 221. P. 635–642
127. *Phanon D., Mosset A., Gautier-Luneau I.* New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of M(IO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> metallic iodates // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. № 11. P. 1123 -1130.
128. *Shehee T. C., Pehler S.F., Albrecht-Schmitt T.E.* Hydrothermal synthesis and structures of the homoleptic iodate complexes [M(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> (M = Mo, Zr) // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 388. №2. P. 225 - 229.
129. *Sun C.-F., Hu C.-L., Kong F., Yang B.-P., Mao J.-G.* Syntheses and crystal structures of four new silver(I) iodates with d<sup>0</sup>-transition metal cations // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 1473-1479
130. *Liu K, Han J., Huang J., Wei Z., Yang Z., Pan S.* SrTi(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O and SrSn(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>: distinct arrangements of lone pair electrons leading to large birefringences // *RSC Adv.* 2021. V. 11. P. 10309 -10315
131. *Ok K.M., Halasyamani P.S.* New d<sup>0</sup> Transition Metal Iodates: Synthesis, Structure, and Characterization of BaTi(IO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, LaTiO(IO<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, Ba<sub>2</sub>VO<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·(IO<sub>3</sub>), K<sub>2</sub>MoO<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, and BaMoO<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 2263-2271
132. *Belokoneva E.L., Karamysheva A. S., Dimitrova O. V., Volkov A. S.* Synthesis and Crystal Structure of New Indium Iodate (K<sub>0.6</sub>Na<sub>0.4</sub>Ba)In[IO<sub>3</sub>]<sub>6</sub> // *Crystallogr. Rep.* 2018. V. 63. P. 734-737
133. *Xiao L., You F., Gong P., Hu Z., Lin Z.* Synthesis and structure of a new mixed metal iodate Ba<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>(IO<sub>3</sub>)<sub>12</sub> // *Cryst. Eng. Commun.* 2019. V. 21. №33. P. 4981-4986

134. *Liu X., Li G., Hu Y., Yang M., Kong X., Shi Z., Feng S.* Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Polar and Nonpolar Compounds in Indium Iodate Family // *Cryst. Growth Des.* 2008. V. 8. № 7. P. 2453–2457.
135. *Mitoudi-Vagourdi E., W. Zhang, K. Denisova, Lemmens P., Halasyamani P.S., Johnsson M.* Synthesis and Characterization of Two New Second Harmonic Generation Active Iodates:  $K3Sc(IO3)6$  and  $KSc(IO3)3Cl$  // *ACS Omega.* 2020. V. 5. № 10. P. 5235-5240.
136. *Yang B.-P., Sun C.-F., Hu C.-L., Mao J.-G.* A series of new alkali metal indium iodates with isolated or extended anions // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. №5. P. 1055-1060
137. *Park G., Byun H.R., Jang J.I., Ok K.M.* Dimensionality–Band Gap–Third-Harmonic Generation Property Relationship in Novel Main-Group Metal Iodates // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. № 8. P. 3621-3630.
138. *Xu X., Hu C-L., Yang B-P., Mao J-G.* Syntheses, crystal structures and magnetic properties of three new silver manganese(ii) or manganese(iii) mixed metal iodates // *CrystEngComm.* 2013. V. 15. №38. P. 7776-7782.
139. *Gurbanova O.A., Belokoneva E.L.* Topology–Symmetry Analysis of the Mixed Frameworksin the Structures of Phosphates, Germanates, Gallates, and Silicates Based on Fundamental Building Blocks // *Crystallogr. Rep.* 2006. V. 51. №4. 577-583
140. *Димитрова О.В.* Рост и морфология кристаллов. Гидротермальный синтез кристаллов силикатов, боратов, ванадатов и фосфатов. Учебное пособие. // М.: Изд-во Московского университета. 2015. 105 с.
141. *Бокий Г. Б.* Кристаллохимия. // М.: Изд-во МГУ. 1960. 357 с.
142. *Ramsdell, L.S.* Studies on Silicon Carbide // *Am. Mineral.* 1945. V. 32. p. 64–82
143. *Белов Н.В.* О двойниковых законах у слюд и слюдopodobных минералов. // *Минер. сб. Львов. Геол. Об-ва при Львов. Госуд. ун-те.* 1949. Т. 29. №3. с. 31-32
144. *Smith J.V., Yoder H.S.* Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. // *Mineral. Mag.* 1956. V. 31. P. 209-234.
145. *Верма А., Кришна П.* Полиморфизм и политипизм в кристаллах (пер. с англ.). // М.: Мир, 1969. Серия "Науки о Земле". Т. 15. 274 с.
146. *Dornberger-Schiff K.* On Order-Disorder Structures (OD-Structures). // *Acta Cryst.* 1956, 9, 593-601.
147. *Dornberger-Schiff K.* Zur OD-Struktur (Order-Disorder Structure) des Purpurogallin. // *Acta Cryst.* 1957. V. 10. P. 271-277.
148. *Dornberger-Schiff K., Grell-Niemann H.* On the theory of order–disorder (OD) structures. // *Acta Crystallogr.* 1961. V. 14. P. 167–177.

149. *Dornberger-Schiff K.* Lehrgang Über OD-Strukturen // Akademie-Verlag: Berlin, Germany. 1966. 135 p.
150. *Dornberger-Schiff K.* OD structures, – a game and a bit more. // *Krist. Tech.* 1979. V. 14. № 9. P. 1027–1045.
151. *Dornberger-Schiff K., Fichtner K.* On the symmetry of OD-structures consisting of equivalent layers. // *Krist. Tech.* 1972. V. 7. №9. P. 1035–1056.
152. *Dornberger-Schiff K.* Geometrical properties of MDO polytypes and procedures for their derivation. I. General concept and applications to polytype families consisting of OD layers all of the same kind. // *Acta Cryst. A.* 1982. V. 38. P. 483-491
153. *Dornberger-Schiff K., Grell H.* Geometrical properties of MDO polytypes and procedures for their derivation. II. OD families containing OD layers of  $M > 1$  kinds and their MDO polytypes. // *Acta Cryst. A.* 1982. V. 38. P. 491–498.
154. *Белоконева Е.Л.* Порядок-беспорядок и политипия в структурах минералов. // Учебное пособие под ред. В.С.Урусова. М.: изд-во МГУ. 2005. 97 с.
155. *Stöger B.* Non-crystallographic layer lattice restrictions in order-disorder (OD) structures. // *Symmetry.* 2014. V. 6. №. 3. P. 589–621.
156. *Grell J.* Symmetry description of OD crystal structures in group theoretical terms. // *Acta Applicandae Mathematicae.* 1998. V. 52. P. 261-269.
157. *Fichtner K.* Order-disorder structures. // *Comput. Math. Appl.* 1988. V.16. №. 5–8. P. 469–477.
158. *Fichtner K.* A new deduction of a complete list of OD-groupoid families for OD-structures consisting of equivalent layers. // *Krist. Tech.* 1977. V. 12. № 12. 1263–1267.
159. *Ferraris G., Makovicky E., Merlino S.* Crystallography of Modular Materials. // Oxford University Press. Oxford. 2008.
160. *Biagioni C., Merlino S., Bonaccorsi E.* The tobermorite supergroup: a new nomenclature. *Mineral. Mag.* 2015. V.79. №2. p. 485–495.
161. *Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Merlino S., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Loskutov A.B., Novgorodova E.A., Vozchikova S.A., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Yu.* Paratobermorite,  $\text{Ca}_4(\text{A}_{10.5}\text{Si}_{0.5})_2\text{Si}_4\text{O}_{16}(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot (\text{Ca}\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ , a new tobermorite-supergroup mineral with a novel topological type of the microporous crystal structure. // *Am. Mineral.* 2022. V. 107. P. 2272-2281. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8284>
162. *Makovicky E.* Twinning of aragonite – the OD approach. // *Mineral. Petrol.* 2012. V. 106. № 1–2. P. 19–24. <https://doi.org/10.1007/s00710-012-0219-5>

163. *Bonaccorsi E., Ferraris G., Merlino S.* Crystal structure of 2M and 1A polytypes of balangeroite. // *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* 2012. V. 227. № 7. P. 460-467. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1498>
164. *Makovicky E., Merlino S.* OD (order-disorder) character of the crystal structure of maucherite Ni<sub>8</sub>As<sub>11</sub>. // *Eur. J. Mineral.* 2009. V. 21. № 4. P. 855–862. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1960>
165. *Belokoneva E.L.* Borate crystal chemistry in terms of the extended OD theory: Topology and symmetry analysis. // *Crystallogr. Rev.* 2005. V. 11. № 3. P. 151–198.
166. *Белоконева Е.Л.* Тополого-симметричный анализ сходства и различий  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{Bi}_2[\text{B}_8\text{O}_{15}]$  и предсказание структур // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. № 4. с. 533-537.
167. *Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Mochenova N.N.* Synthetic Na,Sr-carbonatoborate with a new type of penaborate layer: The OD nature of the structure and its correlation with volkovskite, veatchites, and hilgardites. *Crystallogr. Rep.* 2009. V. 54. № 1. P. 6–12.
168. *Белоконева Е.Л., Еремина Т.А., Димитрова О.В., Волков А.С.* Новые силикаты свинца: структуры и тополого-симметричный анализ. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 87–96.
169. *Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Димитрова О.В., Волков А.С.* Новый слоевой силикат  $\text{KNa}_2\text{Tm}[\text{Si}_8\text{O}_{19}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , родственный родезиту–шлыковиту–дельхаелиту–умбрианиту–гюнтербласситу–хиллесхаймиту, тополого-симметричный анализ од-семейства и предсказание структур // *Кристаллография.* 2014. Т. 59. №4. с. 578–588.
170. *Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Аксенов С.М.* Тополого-симметричный закон строения природных титаносиликатных слюд и родственных им гетерофиллосиликатов на основе расширенной OD-теории, предсказание структур. // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. № 1. P. 5–20.
171. *Belokoneva E.L.* Symmetry and topological analysis of the OD nenadkevichite-labuntsovite-zorite family. // *Crystallogr. Rep.* 2005. V. 50. №1. P. 13–19.
172. *Belokoneva E.L., Mori T.* Topology and symmetry analysis of rare earth borocarbides structural family, analogy to hexaferrites and relation to properties. // *Cryst. Res. Technol.* 2009. V. 44. №.1. P. 19–24.
173. *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: тополого-симметричное предсказание анионных радикалов. // *Кристаллография.* 2020. Т.65. №4. с. 575-582.

174. *Brown I. D., Altermatt D.* Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. // *Acta Cryst. B.* 1985. V. 41. P. 244-247.
175. *Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии. // М.: Недра. 1976. 344 с.
176. *Fleet M.E.* The crystal structure of deerite near Panoche, San Benito County, California, USA // *Am. Mineral.* 1977. V. 62. P. 990-998
177. *Peacor D.R., Buerger M.J.* The determination and refinement of the structure of narsarsukite,  $\text{Na}_2\text{TiOSi}_4\text{O}_{10}$  // *Am. Mineral.* 1962. V. 47. P. 539-556
178. *Kawamura K., Iiyama J.T.* Crystallochemistry and thermochemistry of sodi-potassic copper silicate  $\text{Na}_{2-2x}\text{K}_{2x}\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$  // *Bull. Mineral.* 1981. V. 104. P. 387-395
179. *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.
180. *Пеков И. В.* Генетическая минералогия литофильных редких элементов. // М.: МГУ. 2012.
181. *Ghose S., Wan C., Chao G.Y.* Petarasite,  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a zeolite-type zirconosilicate // *The Canadian Mineralogist.* 1980. V. 18. P. 503-509
182. *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.
183. *Chen X., Xiao W., Chang X., Zang H.* Hydrothermal synthesis and crystal structure of strontium iodate,  $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$  // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 381. № 1-2. P. 229-233.
184. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective Ionic Radii on Oxides and Fluorides. // *Acta Crystallographica Section B.* 1969. V. 25. P. 925-946.
185. *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.
186. *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  $\text{A}_3\text{M}[\text{IO}_3]_6$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}; \text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ge}$ ). // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 3, С. 441-445.
187. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Cryst.* 2014. V 47. № 2. P. 803-805
188. *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.

189. *He J., Hu C-L., Yang B-P, Mao J-G.* Syntheses, crystal structures and magnetic properties of three new silver manganese(ii) or manganese(iii) mixed metal iodates // *CrystEngComm*, V. 15. № 38. P. 7776-7782.
190. *Yeon J., Kim S-H., Halasyamani P.S.* New thallium iodates—Synthesis, characterization, and calculations of  $Tl(IO_3)_3$  and  $Tl_4(IO_3)_6$ ,  $[Tl^+_3Tl^{3+}(IO_3)_6]$  // *Journal of Solid State Chemistry*. 2009. V. 182. № 12. P. 3269-3274.
191. *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  $Cs_3Ta(IO_3)_8$ : topology-symmetry analysis and structure prediction. // *CrystEngComm*. 2023. V. 25. № 30. P. 4364-4369.
192. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. // John Wiley & Sons Ltd., New York. 1986. p. 245.
193. *Reutova O., Belokoneva E., Volkov A., Dimitrova O.* Synthesis and Structure of a New Iodate  $Cs_5[Sc_2(IO_3)_9](IO_3)_2$  with a Complex Framework Based on the Condensation of  $[Sc(IO_3)_6]$  Building Blocks. // *Symmetry*. 2023. V.15. №9. P. 1777. DOI 10.3390/sym15091777
194. *Wu R., Jiang X., Xia, M., Liu L., Wang X., Lin Z., Chen C.*  $K_8Ce_2I_{18}O_{53}$ : a novel potassium cerium(iv) iodate with enhanced visible light driven photocatalytic activity resulting from polar zero dimensional  $[Ce(IO_3)_8]^{4-}$  units. // *Dalton Trans*. 2017. V.46. № 13. P. 4170-4173.
195. *Brese N. E., O'Keeffe M.* Bond-valence parameters for solids. // *Acta Cryst. B*. 1991. V. 47. №2. P. 192-197.
196. *Qian Z., Wu H., Yu H., Hu Z., Wang J., Wu Y.* New polymorphism for  $BaTi(IO_3)_6$  with two polymorphs crystallizing in the same space group // *Dalton Trans*. 2020. V. 49. № 25. P. 8443-8447
197. *Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В.* Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования. // *Кристаллография*. 1975 Т. 20, № 3, 556-567.
198. *Белоконева Е.Л., Карамышева А.С., Димитрова О.В., Волков А.С.* Синтез, кристаллическая структура и тополого-симметричный анализ новой модификации  $NaIn[IO_3]_4$  // *Кристаллография*. 2018. Т. 63. № 1. С. 59-64.
199. *Hector A.L., Henderson S.J., Levason W., Webster M.* Hydrothermal Synthesis of Rare Earth Iodates from the Corresponding Periodates: Structures of  $Sc(IO_3)_3$ ,  $Y(IO_3)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $La(IO_3)_3 \cdot 1/2H_2O$  and  $Lu(IO_3)_3 \cdot 2H_2O$ . // *Z. anorg. allg. Chem*. 2002 V. 628. №1. P. 198-202.
200. *Chen X, Xue H., Chang X., Zang H., Xiao W.* Hydrothermal synthesis and crystal structures of  $Nd(IO_3)_3$  and  $Al(IO_3)_3$  // *J. Alloys Compd*. 2005. V. 398. № 1-2. P. 173-177.
201. *Hebboul Z., Galez C., Benbertal D., Beauquis S., Mugnier Y., Benmakhlouf A., Bouchenafa M., Errandonea D.* Synthesis, Characterization, and Crystal Structure Determination of a New Lithium Zinc Iodate Polymorph  $LiZn(IO_3)_3$ . // *Crystals*. 2019. V. 9. № 9. P. 464.

202. Chikhaoui R., Hebboul Z., Fadla M.A., Bredillet K., Liang A., Errandonea D., Beauquis S., Benghia A., Marty J.C., Le Dantec R., Mugnier Y., Bandiello E. Synthesis and Characterization of Novel Nanoparticles of Lithium Aluminum Iodate  $\text{LiAl}(\text{IO}_3)_4$ , and DFT Calculations of the Crystal Structure and Physical Properties. // *Nanomaterials*. 2021. V.11. №12. P. 3289.